

EUGENIUSZ GORLACH

O PEWNYM UPROSZCZENIU METODY GRIGGA  
OZNACZANIA PRYSWAJALNEGO MOLIBDENU W GLEBIE

Katedra Chemii Rolniczej WSR Kraków. Kierownik: prof. dr T. Lityński

WSTĘP

Spośród metod proponowanych do oznaczania przyswajalnego molibdenu w glebie najszersze zastosowanie znalazła metoda Grigga. Szerokie rozpowszechnienie tej metody jest wynikiem porównania danych analitycznych otrzymanych przy jej pomocy z reakcją roślin na nawożenie molibdenem. Wyniki tych porównań dały podstawę do opracowania tymczasowych liczb granicznych [1]. Jakkolwiek liczby te należy traktować z dużą ostrożnością, mogą one jednak okazać się bardzo użyteczne w pierwszej identyfikacji niedoboru czy nadmiaru przyswajalnego molibdenu w glebie.

Metoda Grigga polega na ekstrakcji dostępnego dla roślin molibdenu z gleby za pomocą kwaśnego szczawianu amonu [3]. Odczynnik ten stanowi mieszaninę składającą się z 12,605 g kwasu szczawowego i 24,9 g szczawianu amonu, rozpuszczalnych w 1 litrze wody. Jego pH wynosi 3,3.

Zastosowanie kwaśnego szczawianu amonu do ekstrakcji dostępnego dla roślin molibdenu w glebie ma według Grigga wiele zalet. Umożliwia on (prawdopodobnie na drodze wymiany z jonami szczawianowymi) wyekstrahowanie anionu molibdenowego, zasorbowanego przez koloidy glebowe. Wymiana ta jest nieodwracalna dzięki tworzeniu trwałych kompleksów kwasu molibdenowego z kwasem szczawowym. Jednorazowa ekstrakcja przeprowadza więc do roztworu cały molibden zdolny do wymiany.

Przebieg oznaczenia proponowany przez Grigga przedstawia się następująco: 25 g gleby zadaje się 250 ml odczynnika szczawianowego i wytrząsa przez noc, czyli przynajmniej przez 12 godzin. Z przesączu pobiera

się 200 ml, odparowuje i po rozłożeniu substancji organicznej oznacza molibden metodą rodankową.

Ten tok postępowania podany przez Grigga jest dosyć kłopotliwy. Wytrząsanie przez noc bądź przez odpowiedni okres podczas dnia następuje w wielu laboratoriach duże trudności. Również szeroki stosunek gleby do odczynnika (1:10) pociąga za sobą z jednej strony duże zużycie odczynnika szczawianowego, z drugiej zaś strony w przypadku prowadzenia oznaczenia metodą rodankową (metoda ta jest dzisiaj powszechnie stosowana) konieczność odparowania dużej ilości pynu, przynajmniej 200 ml.

Z tych też przyczyn metoda Grigga podlegała modyfikacjom przez różnych autorów. Scharrer i Höfner [6] zmniejszają stosunek gleby do odczynnika szczawianowego do 1:5 i równocześnie skracają czas wytrząsania do 4 godzin. Podobnie Pejwe i Rinkis [4] proponują stosunek gleby do odczynnika jak 1:5. Stosują oni przy tym odczynnik szczawianowy o stężeniu o połowę niższym aniżeli Grigg oraz wytrząsają zawiesinę tylko przez 30 minut.

W dostępnej literaturze nie ma żadnych danych dotyczących wpływu wprowadzonych zmian na ilość molibdenu przechodzącego do roztworu. W pracy niniejszej przedstawiono wyniki oznaczeń molibdenu ekstrahowanego z gleby za pomocą kwaśnego szczawianu amonu w zależności od

- stosunku gleby do odczynnika szczawianowego,
- czasu wytrząsania,
- stężenia odczynnika.

#### MATERIAŁY I METODYKA

Użyte do badań próbki pochodzą z wierzchniej warstwy gleby. Reprezentują one gleby o różnym składzie mechanicznym, odczynie, zawartości materii organicznej i zawartości molibdenu (tab. 1).

Skład mechaniczny gleb oznaczono metodą Bouyoucosa w modyfikacji Prószyńskiego. Odczyn mierzono potencjometrycznie elektrodą szklaną w 1n KCl. Materię organiczną oznaczono metodą Tiurina.

Całkowitą zawartość molibdenu określono metodą Dobrickiej [2]. Próbkę glebową pozbawiano materii organicznej (przez spalenie w piecu w temperaturze 450 °C) i rozkładano kwasem fluorowodorowym w obecności kwasu siarkowego. Pozostałość rozpuszczono w kwasie solnym, a w uzyskanym roztworze oznaczano molibden metodą rodankową.

Molibden przyswajalny wyekstrahowany z gleby za pomocą kwaśnego szczawianu amonu oznaczano metodą rodankową, opisaną przez Purvisa i Petersona [5], z pewnymi modyfikacjami wprowadzonymi na podstawie pracy Dobrickiej [2].

T a b e l a 1

Charakterystyka próbek glebowych  
Characteristic of soil samples

Nr Nr.	Gleba - Soil*	pH(KCl)	Materia organiczna Organic matter %	Całkowita zawartość Mo Total Mo ppm
1	Piasek luźny - Sand	5,5	1,4	0,7
2	Piasek słabo gliniasty - Sand	6,1	1,0	1,3
3	Piasek słabo gliniasty - Sand	6,3	0,4	0,9
4	Piasek słabo gliniasty - Loamy Sand	4,4	1,3	-
5	Piasek słabo gliniasty - Sand	6,7	0,8	-
6	Piasek słabo gliniasty - Sand	6,0	1,6	-
7	Piasek gliniasty lekki - Loamy Sand	5,6	2,3	1,5
8	Piasek gliniasty lekki pylasty - Sandy loam	5,1	0,9	3,2
9	Piasek gliniasty mocny - Sandy loam	6,1	1,4	1,3
10	Piasek gliniasty mocny - Sandy loam	4,6	1,2	0,8
11	Pył zwykły piaszczysty - Silt loam	5,7	3,1	1,9
12	Pył zwykły piaszczysty - Sandy loam	4,2	1,6	0,4
13	Pył zwykły piaszczysty - Silt loam	4,5	2,3	-
14	Pył zwykły piaszczysty - Sandy loam	4,5	1,2	0,6
15	Pył zwykły piaszczysty - Silt loam	6,3	2,4	1,4
16	Pył ilasty - Silt loam	6,8	3,2	1,4
17	Pył ilasty - Silt loam	6,8	4,8	1,5
18	Pył ilasty - Silt loam	5,0	2,0	1,0
19	Gлина lekka - Loam	4,6	3,9	0,8
20	Gлина lekka - Sandy loam	4,9	1,2	1,8
21	Gлина lekka - Sandy loam	4,6	0,4	-
22	Gлина średnia pylasta - Silt loam	4,3	1,3	1,7
23	Gлина ciężka - Loam	4,1	4,5	1,6
24	Ił pylasty - Silt loam	4,6	2,5	2,4

\* Soil classes are named after Fundamentals of Soil Science (New York - London 1958) by C.A.Miller, L.M.Turk and H.D.Poth

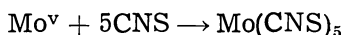
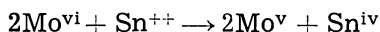
WYKONANIE OZNACZENIA PRZYSWAJALNEGO MOLIBDENU  
W GLEBIE

Próbkę glebową wysuszoną na powietrzu oraz przesianą przez sito o średnicy oczek 1 mm zadawano roztworem kwaśnego szczawianu amonu, wytrząsano na aparacie rotacyjnym przy 36—40 obrotach na minutę i sączono. Waga próbki, ilość kwaśnego szczawianu amonu oraz czas wytrząsania były dobierane zgodnie z planem badań. Z przesączu pobierano do zlewki taką ilość, która odpowiadała 20 g gleby.

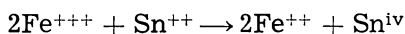
Zawartość zlewki odparowywano na łaźni wodnej do sucha. Z kolei

zlewkę umieszczano na łaźni piaskowej i ogrzewano celem częściowego rozłożenia szczawianów. Następnie przenoszono ją do pieca muflowego i spopielało jej zawartość przez około 3 godziny w temperaturze 500 °C. Pozostałość zadawano 20 ml przedestylowanego kwasu solnego (1:1), przykrywano zlewkę szkiełkiem zegarkowym i ogrzewano na łaźni wodnej do rozpuszczenia osadu. Z kolei sączono przez ilościowy średniotwardy sączek do kolbki miarowej na 50 ml bądź bezpośrednio do kalibrowanego lejka rozdzielczego, przemywając dokładnie sączek wodą redestylowaną. Zawartość zlewki bądź lejka rozdzielczego uzupełniano wodą redestylowaną do 50 ml. W przypadku sączenia do kolbki przelewano jej zawartość do lejka rozdzielczego. Do roztworu w lejku rozdzielczym dodawano 10 ml 4% roztworu NaF, dobrze mieszano i z kolei dodawano 4 ml 20% roztworu NaNO<sub>3</sub>, również dokładnie mieszając. Następnie dodawano 3 ml 20% roztworu KCNS, a po wymieszaniu — 3—4 ml 20% roztworu SnCl<sub>2</sub>. Zawartość lejka mieszano i pozostawiano 1—2 minuty aż do zniknięcia czerwonego zabarwienia od rodanku żelazowego.

W tych warunkach powstaje kompleksowe połączenie molibdenu z rodankiem o zabarwieniu oranżowożółtym. Kompleks ten tworzy Mo<sup>v</sup>. Redukcję Mo<sup>vi</sup> do Mo<sup>v</sup> przeprowadza SnCl<sub>2</sub>:



Chlorek cynowy redukuje również Fe<sup>+++</sup>, dające z rodankiem barwne zabarwienie, do Fe<sup>++</sup>:



Dodatek fluorku sodu ma na celu związanie jonów tytanowych i chromowych. Jony te w stanie nie związanym nadają roztworowi żółtozielone zabarwienie, wpływając w ten sposób na wyniki oznaczeń. Azotan sodu nie dopuszcza natomiast do redukcji molibdenu do niższych wartości niż Mo<sup>v</sup>, które tworzą z rodankiem kompleksy słabiej zabarwione.

W związku z małą trwałością kompleksu molibdenowo-rodankowego oraz słabą intensywnością jego zabarwienia w wodnym roztworze (w przypadku małych ilości molibdenu) należy niezwłocznie po redukcji przeprowadzić ekstrakcję tego kompleksu alkoholem izoamyłowym. W tym celu po zniknięciu czerwonego zabarwienia dodawano do roztworu w lejku rozdzielczym 10 ml przedestylowanego alkoholu izoamyłowego i energicznie wytrząsano przez 1 minutę. Z kolei po oddzieleniu faz odlewano wodną warstwę. Do pozostałej fazy alkoholowej dodawano 25 ml świeżo przygotowanego roztworu SnCl<sub>2</sub> (1 ml 20% SnCl<sub>2</sub> rozcieńczyć wodą redestylowaną do 25 ml) i wytrząsano przez 1/2 minuty. Po rozdzieleniu faz odpuszczano fazę wodną.

Izoamyłowy ekstrakt przenoszono do próbówki wirówkowej i wirovano przez 3—5 minut w celu wydzielenia kropeł wody. Przezroczystry ekstrakt zabarwiony na kolor słabo oranżowożółty przenoszono ostrożnie (tak aby na dnie próbówki wirówkowej pozostała wydzielona woda) do kuwety i po upływie 15—20 minut od momentu ekstrakcji (nie wcześniej) mierzono intensywność jego zabarwienia na fotometrze Colemana w stosunku do alkoholu izoamyłowego, przy długości fali 475 m $\mu$ .

Równocześnie prowadzono ślepą próbę z samymi odczynnikami bez gleby. Zawartość Mo skreślano z krzywej otrzymanej z pomiarów roztworów wzorcowych molibdenu.

#### PRZYRZĄDZANIE ROZTWORÓW WZORCOWYCH

Z roztworu molibdenu sodu, zawierającego w 1 ml 1  $\gamma$  Mo, pobierano: 0, 0,5, 1, 2, 4, 6 i 10 ml do kolbek miarowych na 50 ml. Następnie dodawano po 20 ml HCl (1,1) i po 5 ml FeCl<sub>3</sub> (zawierającego 1 mg Fe w 1 ml). Po uzupełnieniu wodą redestylowaną do kreski mieszano i przenoszono zawartość kolbek do lejków rozdzielczych. Dalej postępowano jak przy wyciągach glebowych.

##### Odczynniki:

1. Roztwór molibdenianu sodu: 0,1261 g Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O cz. d. a. rozpuścić w 1 litrze wody redestylowanej. Po dokładnym wymieszaniu pobrać 20 ml do kolby miarowej na 1 litr i uzupełnić wodą redestylowaną do kreski. Jeden ml tego roztworu zawiera 1  $\gamma$  Mo.

2. Roztwór FeCl<sub>3</sub>: 4,84 g FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O cz. d. a. rozpuścić w wodzie redestylowanej w kolbie miarowej na 1 litr, dodać 10 ml HCl (1,1) i uzupełnić wodą do kreski (1 ml = 1 mg Fe).

3. HCl o c. wł. 1,1: 475 ml stężonego HCl cz. (1,19) i 500 ml wody destylowanej przedestylować w szklanym aparacie. Zbierać 500 ml destylatu. Jego stężenie skontrolować areometrem.

4. 4% roztwór NaF: 40 g NaF cz. d. a. rozpuścić przy podgrzewaniu w redestylowanej wodzie i po przesączeniu uzupełnić do 1 litra.

5. 20% roztwór NaNO<sub>3</sub>: 200 g NaNO<sub>3</sub> cz. d. a. rozpuścić w 1 litrze wody redestylowanej i przesączyć.

6. 20% roztwór KCNS: 20 g KCNS cz. d. a. rozpuścić w 100 ml wody redestylowanej i przesączyć.

7. 20% roztwór SnCl<sub>2</sub>: 23,8 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O rozpuścić w 20 ml HCl (1,1) i uzupełnić wodą redestylowaną do 100 ml. Przygotować bezpośrednio przed analizą.

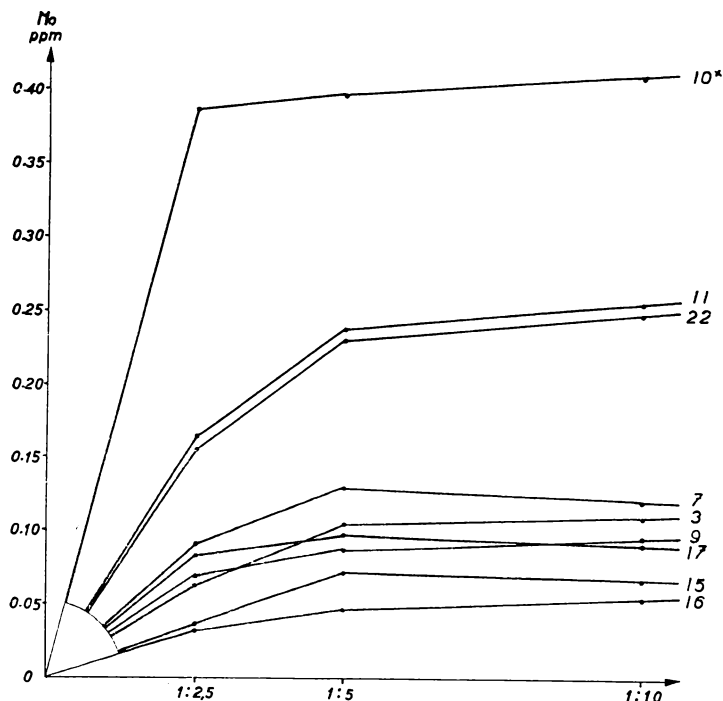
8. Izoamyłowy alkohol przedestylować w aparacie szklanym. Destylat przechowywać w szklanej flasce ze szlifowanym korkiem.

9. Kwaśny szczawian amonu: 24,9 g  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i 12,605 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rozpuścić w 1 litrze wody redestylowanej; pH roztworu powinno wynosić 3,3.

W większości próbek oznaczenia prowadzono w 4—6 powtórzeniach. W kilku tylko przypadkach, gdy nie było różnic pomiędzy poszczególnymi wariantami, ograniczono się do dwu równoległych oznaczeń. Dla średnich wartości obliczono odchylenia standardowe i na tej podstawie pomiędzy odpowiednimi porównywanymi wariantami różnicę graniczną według sposobów przyjętych w statystyce. W omawianiu wyników oznaczeń uwzględniano tylko te różnice, które są statystycznie udowodnione.

#### WPLYW STOSUNKU GLEBY DO ODCZYNNIKA SZCZAWIANOWEGO

Oznaczenia przeprowadzono przy następujących stosunkach gleby do odczynnika szczawianowego: 1:2,5, 1:5 i 1:10. Czas wytrząsania wynosił 12 godzin. Wyniki analiz przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Wpływ stosunku gleby do odczynnika szczawianowego (czas wytrząsania — 12 godzin)

x — Nr gleby (patrz tab. 1)

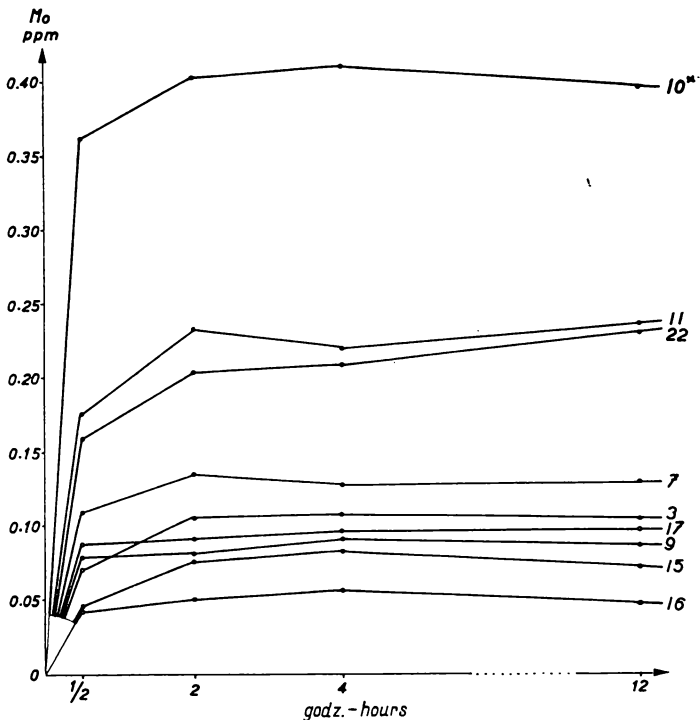
Effect of ratio of soil to oxalate extractant (shaking period — 12 hours)

x — Nr. of soil (see table 1)

Jak widać z rys. 1, w 3 glebach (nr 10, 16 i 17) ilości molibdenu przechodzące do roztworu były jednakowe niezależnie od tego, w jakim stosunku były one zadane kwaśnym szczawianem amonu. W pozostałych 6 próbkach jedynie rozszerzenie stosunku gleby do odczynnika z 1:2,5 do 1:5 wpłynęło na zwiększenie ilości ekstrahowanego molibdenu. Dalsze rozszerzanie tego stosunku nie miało natomiast już żadnego znaczenia.

### WPLYW CZASU WYTRZĄSANIA

Badane czasy wytrząsania wynosiły: 1/2, 2, 4 i 12 godzin. Glebę z dawano odczynnikiem szczawianowym w stosunku 1:5. Dane analityczne obrazuje rys. 2.



Rys. 2. Wpływ czasu wytrząsania (stosunek gleby do odczynnika 1 : 5)

x — Nr gleby (patrz tab. 1)

Effect of shaking period (soil : extractant ratio of 1 : 5)

x — Nr. of soil (see table 1)

Gleby użyte do badań wymagały różnego czasu wytrząsania na przeprowadzenie do roztworu całego molibdenu rozpuszczalnego w kwaśnym szczawianie amonu. Dla 3 gleb (nr 9, 16 i 17) wytrząsanie przez 1/2 godziny okazało się już wystarczające. Dla 5 gleb (nr 3, 7, 10, 11 i 15) od-

powiedni czas wytrząsania wynosił 2 godziny. W glebie nr 22 natomiast znaleziono najwyższą ilość molibdenu dopiero przy wytrząsaniu przez 12 godzin, jakkolwiek różnica między 12- a 2-godzinnym wytrząsaniem jest już stosunkowo niewielka. W żadnej z analizowanych gleb nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy 2- a 4-godzinnym czasem wytrząsania.

Ponieważ niektóre gleby wymagają kłopotliwego 12-godzinnego wytrząsania, w dalszych badaniach wprowadzono do porównań dodatkowy wariant z wytrząsaniem przez 2 godziny i następnie pozostawieniem zawiesiny na 20 godzin w spokoju. Wyniki analiz tego wariantu oraz dane odnoszące się do czasów wytrząsania przez 2 i 1/2 godziny zamieszczono w tab. 2.

Tabela 2

Wpływ czasu wytrząsania (stosunek gleby do odczynnika 1:5)  
Effect of shaking period (soil: extractant ratio of 1:5)

Nr gleby* Nr. of soil	Czas wytrząsania w godzinach Shaking period in hours		
	2	2+20**	12
Mo (p.p.m.)			
3	0,11	0,11	0,10
7	0,13	0,13	0,13
9	0,08	0,10	0,09
10	0,40	0,39	0,40
11	0,23	0,25	0,24
15	0,08	0,08	0,07
16	0,05	0,06	0,05
17	0,09	0,10	0,10
22	0,20	0,23	0,23

\* Patrz tab.1 - See table 1

\*\* Wytrząsano 2 godziny i pozostawiono na 20 godzin w spokoju.  
The soils were shaken with the extractant for 2 hours and allowed to stand for 20 hours

Tabela 3

Wpływ stężenia kwaśnego szczawianu amonu (stosunek gleby do odczynnika 1:5, czas wytrząsania 2+20\*\*)  
Effect of concentration of acid ammonium oxalate solution (soil: extractant ratio of 1:5, shaking period 2+20 hours)

Nr gleby* Nr. of soil	Stężenie - Concentration	
	1	½
Mo ppm		
3	0,11	0,11
7	0,13	0,11
9	0,10	0,09
10	0,39	0,38
11	0,25	0,20
15	0,08	0,06
16	0,06	0,06
17	0,10	0,10
22	0,23	0,15

\* Patrz tab.1 - See table 1

\*\* Patrz tab.2 - See table 2

Wytrząsanie przez 2 godziny i pozostawienie zawiesiny na 20 godzin dało dla wszystkich gleb takie same ilości ekstrahowanego molibdenu jak wytrząsanie przez 12 godzin. Inną korzyścią takiego sposobu przygotowania wyciągu szczawianowego jest łatwiejsze sączenie.

#### WPLYW STĘŻENIA ODCZYNNIKA SZCZAWIANOWEGO

Porównano stężenie kwaśnego szczawianu amonu proponowane przez Grigga (24,9 g szczawianu amonu + 12,605 g kwasu szczawianowego) ze stężeniem proponowanym przez Pejwego i Rinkisa (12,45 g



szczawianu amonu + 6,3 g kwasu szczawiowego). Stosunek gleby do odczynnika wynosił 1:5. Glebę zadaną odczynnikiem wytrząsano przez 2 godziny i zawieszinę pozostawiono w spokoju na 20 godzin. Wyniki oznaczeń przedstawia tab. 3.

Stężenie odczynnika, jakkolwiek nie przy wszystkich glebach, ma wpływ na ilość molibdenu przechodzącego do roztworu. Na analizowanych 9 próbek w 7 glebach nie miało ono większego znaczenia. W 2 glebach natomiast odczynnik o niższym stężeniu ekstrahował znacznie niższe ilości molibdenu. Szczególnie silnie zaznaczyło się to na glebie nr 22.

#### PORÓWNANIE PRZYGOTOWANIA EKSTRAKTU METODĄ GRIGGA ZE SPOSOBEM PROPONOWANYM

Ekstrakcję przyswajalnego molibdenu prowadzi się według metody Grigga przy stosunku gleby do odczynnika 1:10 i wytrząsaniu przez noc (około 12 godzin). Z danych analitycznych odnoszących się do 9 próbek glebowych wynika, że przy utrzymaniu proponowanego przez Grigga stężenia kwaśnego szczawianu amonu zarówno stosunek gleby do odczynnika, jak i czas wytrząsania mogą ulec zmianie bez obawy większego obniżenia ilości ekstrahowanego molibdenu. Stosunek gleby do odczynnika 1:10 może zostać zwężony do 1:5, a mieszanie przez noc można zastąpić wytrząsaniem przez 2 godziny i pozostawieniem zawiesiny na 20 godzin.

W celu otrzymania obszerniejszego materiału analitycznego oba te sposoby przygotowania wyciągów glebowych porównano na dalszych 15 próbkach. Wyniki tych oznaczeń przedstawia tab. 4.

Na 24 analizowane próbki glebowe tylko w 3 próbkach zaznaczyły się istotne różnice pomiędzy obu porównywanymi sposobami ekstrakcji na korzyść metody Grigga. Największą różnicę wykazuje gleba nr 24. Pod względem składu mechanicznego przedstawia ona il pyłasty. Charakteryzuje się niskim pH (4,6) oraz stosunkowo wysoką zawartością molibdenu całkowitego i przyswajalnego. Również dwie pozostałe gleby (nr 20 i 23) należą w porównaniu z innymi do gleb ciężkich i kwaśnych. Jak więc wynika z przeprowadzonych porównań, wytrząsanie przez 12 godzin przy stosunku gleby do odczynnika 1:10 może być zastąpione wytrząsaniem przez 2 godziny i pozostawieniem zawiesiny na 20 godzin przy stosunku gleby do odczynnika jak 1:5. Wydaje się, że różnice między tymi dwoma sposobami mogą wystąpić przede wszystkim na glebach ciężkich. Nie powinny one mieć jednak poza nielicznymi wyjątkami (gleby bardzo ciężkie i równocześnie zasobne w molibden) większego znaczenia dla wyceny zasobności gleb w przyswajalny molibden.

Tabela 4

Porównanie sposobów ekstrakcji przyswajalnego molibdenu  
Extraction of available molybdenum by different methods

Czas wytrząsania w godz. Shaking period in hours	12	2+20**		12	2+20**
Stosunek gleby do odczynnika Soil: extractant ratio	1:10	1:5		1:10	1:5
Nr gleby* Nr. of soil	Mo - ppm		Nr gleby* Nr. of soil	Mo - ppm	
1	0,07	0,06	13	0,16	0,16
2	0,06	0,06	14	0,16	0,15
3	0,11	0,11	15	0,07	0,08
4	0,09	0,09	16	0,05	0,06
5	0,02	0,03	17	0,09	0,10
6	0,05	0,04	18	0,19	0,18
7	0,12	0,13	19	0,10	0,08
8	0,14	0,12	20	0,48	0,42
9	0,09	0,10	21	0,47	0,48
10	0,41	0,39	22	0,25	0,23
11	0,26	0,25	23	0,16	0,13
12	0,16	0,14	24	0,47	0,34

\* Patrz tab.1 - See table 1, \*\* Patrz tab.2 - See table 2

#### PRZYGOTOWANIE WYCIĄGU SZCZAWIANOWEGO PROPONOWANYM SPOSOBEM

30 g gleby wysuszonej na powietrzu oraz przesianej przez sito o średnicy oczek 1 mm zadać w 250 ml butelce 150 ml roztworu kwaśnego szczawianu amonu o stężeniu proponowanym przez Grigga. Potem umieścić na aparacie rotacyjnym i wytrząsać przez 2 godziny przy 36—40 obrotach na minutę, po czym pozostawić na 20 godzin w spokoju. Po upływie tego czasu zawartość butelki potrząsając zamieszać i sączyć przez średnio twardy karbowany sączek, odlewając pierwsze krople przesączu. W przypadku gleb ciężkich użyć podwójnego sączka. Z przesączu pobrać 100 ml do zlewki na 150 ml (odpornej na wysoką temperaturę) i po rozłożeniu substancji organicznej oznaczyć molibden metodą rodanową.

#### LITERATURA

- [1] Böning G.: Routinebestimmung des verfügbaren Molybdäns im Boden unter Anwendung der Papierchromatographie. Land. Forschung, t. 9, 1956, z. 2, s. 101—105.
- [2] Dobrickaja J. I.: Kolorimetriczeskoje opriedielenije molibdiena w poczwach i rastieniach. Poczwowiedien., nr 3, 1957, s. 91—100.
- [3] Grigg J. L.: Determination of the available molybdenum of soils. N. Z. J. of Science and Technology, sec. A., t. 34, nr 5, 1953, s. 405—414.

- [4] Pejwe J. W., Rinkis G. J.: Metody bystrego opriedielenija dostupnych rastienijam mikroelementow (Cu, Zn, Mn, Co, Mo i B) w poczwach. Poczwo-wiedien. nr 9, 1959, s. 65—75.
- [5] Purvis E. R., Peterson N. K.: Methods of soil and plant analyses for molybdenem. Soil Sci., t. 81, nr 3, 1956, s. 223—228.
- [6] Scharrer K., Höfner W.: Kationenabtrennung durch Ionen-austauscher bei der Photometrischen Molybdän-Bestimmung mit Dithiol. Zeitschrift f. Pflanzenernährung Düng. Bodenkunde, t. 86, z. 1, 1959, s. 49—56.

Е. ГОРЛЯХ

## О УПРОЩЕНИИ МЕТОДА ГРИГГА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНОГО МОЛИБДЕНА В ПОЧВЕ

Кафедра Агрoхимии Краковской Сельскохозяйственной Академии

### Резюме

В работе приводятся результаты определений молибдена экстрагируемого из почвы с помощью кислого раствора щавелевокислого аммония в зависимости от:

- 1) соотношения почвы к оксалатному раствору,
- 2) времени встряхивания и
- 3) концентрации реактива.

Полученные результаты указывают, что соотношение почвы к раствору 1 : 10, предлагаемое Григгом, можно увеличить до 1 : 5 (рис. 1). Также встряхивание в течение всей ночи (ок. 12 часов), предлагаемое Григгом, можно сократить до 2 часов с последующим 20-ти часовым отстаиванием (рис. 2, табл. 2).

Предполагать можно, что различия между результатами, полученными с помощью обоих способов экстракции обнаружатся (в пользу оригинального метода Григга) прежде всего на тяжелых почвах (табл. 4). Однако не должны они иметь особого значения (за исключением немногочисленных случаев, когда почва одновременно богата молибденом и илистой фракцией) для оценки содержания молибдена в почве.

Понижение концентрации реактива наполовину, как предложили Пейве и Ринкис, вызывает в некоторых случаях значительное понижение количества экстрагируемого молибдена (табл. 3).

E. GORLACH

A CERTAIN SIMPLIFICATION IN GRIGG'S METHOD OF DETERMINATION  
OF AVAILABLE MOLYBDENUM IN SOIL

Chair of Agrochemistry, College of Agriculture, Cracow

## S u m m a r y

Results of determination of molybdenum extracted from soil with acid ammonium oxalate solution are given in relation to:

- 1) soil : oxalate-extractant ratio,
- 2) shaking period,
- 3) concentration of extractant.

Data of the analysis indicate that the soil : oxalate-extractant ratio of 1:10 proposed by Grigg may be reduced to 1:5 (fig. 1). Also the shaking period of one night (abt. 12 hrs) recommended by Grigg can be replaced by shaking the soils for 2 hours and leaving the suspensions alone for another 20 hours (fig. 2 and tab. 2).

It would seem that differences between those two methods of extraction of available molybdenum may occur (in favour of Grigg's procedure), notably on heavy soils (tab. 4). With few exceptions (heavy soils rich in molybdenum) they will probably not be of major importance in evaluation of soil contents of available molybdenum.

Reduction of the oxalate-extractant concentration to one half of that used by Grigg (as applied by Pejwe and Rinkis) produced however in some cases a considerable decrease in the amount of extracted molybdenum (tab. 3).