

MARCELI ANDRZEJEWSKI

NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE ZWIĄZKÓW
PRÓCHNICZNYCH W ZALEŻNOŚCI OD ICH STĘŻENIA
I SPOSOBU ROZPUSZCZANIA

Katedra Chemii Rolniczej WSR Poznań. Kierownik: prof. dr T. Tuchołka

W literaturze omawiającej i wprowadzającej analizy optyczne do badań nad związkami próchnicznymi spotyka się stosunkowo mało danych dotyczących przygotowania preparatów przeznaczonych bezpośrednio do pomiarów. Danych tych znajduje się niewiele nawet w pionierskich pracach Simona [1], Springera [2], Hocka [3], Frömla [4] czy Pozdeny [5]. Z badań Frömla można się dowiedzieć, że kwasy huminowe podlegają prawu Lamberta-Beera w świetle widzialnym, jeżeli ich koncentracja wynosi 0,01—0,1%. Hock powtarzając doświadczenia Frömla stwierdził, że w zakresie światła widzialnego prawo to obowiązuje także dla większych koncentracji. Springer ustalił jednak, że zmiana koncentracji alkaliów zmienia wyniki pomiarów.

Rychło okazało się, że prosta metoda pomiaru ekstynkcji, stosowana do oznaczania zawartości związków próchnicznych w wyciągach glebowych, w porównaniu z kwasem huminowym Mercka nie daje zadowalających wyników. W licznych wypadkach [2, 3] otrzymanywane dane nie zgadzają się z wynikami analiz chemicznych. Różnice pomiędzy gęstością optyczną kwasów huminowych a zawartością w nich węgla nasunęły przypuszczenie, że ma się tu do czynienia z zagadnieniem jakości. Po licznych próbach cyfrowego ujęcia różnic jakościowych przyjęła się na ogół metoda Springera, polegająca na obliczeniu ilorazu z wartości ekstynkcji dla fali długości 472 i 664 m μ lub 475 i 675 m μ [7]; w skrócie — Q4/6. Wartości Q4/6 dla kwasów huminowych z różnych typów gleb wahają się w granicach 3—7. Najniższy Q4/6 stwierdza się w kwasach hu-

minowych z czarnoziemów, najwyższy zaś z biellic. Również poszczególne kwasy huminowe mają Q4/6 różnej wielkości, co ma być związane z budową i wielkością ich cząsteczek [7, 8, 9]. Q4/6 zwiększa się bowiem w kierunku

kwasy huminowe szare→kwasy huminowe brunatne→
→kwasy hymatomelanowe→fulwokwasy.

Związki próchniczne pozostające dłuższy czas w roztworach ulegają według Freytaga [8] depolimeryzacji, czego dowodem jest zwiększenie nachylenia krzywych absorpcji i wartości Q4/6. Obserwowane dość często zmiany intensywności zabarwienia związków próchnicznych pozostających w roztworach i otrzymywanie różnych wartości Q4/6 dla tych samych związków w różnych rozpuszczalnikach zrodziło u niektórych eksperymentatorów sugestie, że pomiary optyczne związków próchnicznych, głównie posługiwanie się ilorazem Q4/6, jest niesłuszne w badaniach nad właściwościami próchnicy. Wiele dyskusji wywołuje też zagadnienie wyrównania koncentracji związków próchnicznych przy pomiarach optycznych. Dokładne wyrównanie stężenia jest bardzo trudne, gdyż praktycznie wyrównanie do jednakowej zawartości węgla nie wystarcza, jednakowe zaś stężenie np. kwasów huminowych uzyskać można dopiero po usunięciu popiołu. Przeliczenie na substancję bezpopielną również nie wystarczy, gdyż zawartość popiołu związanego trwale z kwasami huminowymi może wpłynąć na zmianę absorpcji światła, a więc na zmianę wyników. Wszystkie te zastrzeżenia przestaną być aktualne, jeśli się przyjmie, że Hock i Frömel stwierdzili, że związki próchniczne podlegają prawu Lamberta-Beera, które w ogólności głosi, że koncentracja roztworu jest proporcjonalna do jego ekstynkcji. W przypadku związków próchnicznych prawo to dotyczy pomiarów w świetle widzialnym.

W celu sprawdzenia działania prawa Lamberta-Beera sporządzono alkaliczny roztwór kwasu huminowego, spreparowanego z torfu przez Michajluka (Katedra Gleboznawstwa). Preparat określony został przez niego jako kwas huminowy szary.

100 mg kwasu huminowego rozpuszczono w 10 ml 0,1n NaOH i uzupełniono wodą destylowaną do 100 ml. Z tego roztworu o stężeniu zbyt dużym do bezpośrednich pomiarów pobrano 8, 6, 4 i 2 ml do kolb miarowych na 50 ml i uzupełniono 0,01n NaOH do 10 ml, a następnie wodą do kreski. Równe ilości NaOH i prawdopodobnie również innych rozpuszczalników mają decydujący wpływ na wyniki pomiarów. Do pomiarów na spektrofotometrze Unicam PS600 użyto kuwet o grubości 2 cm. Kuwety jednocentymetrowe okazały się za wąskie przy pomiarach w świetle czerwonym (675 m μ) i koncentracji poniżej 80 μ g kwasu huminowego na ml/cm. Przy okazji stwierdzono, że kuwety lekko porysowane i z tak zwanym filmem po odczytnikach organicznych oraz niewłaściwy roz-

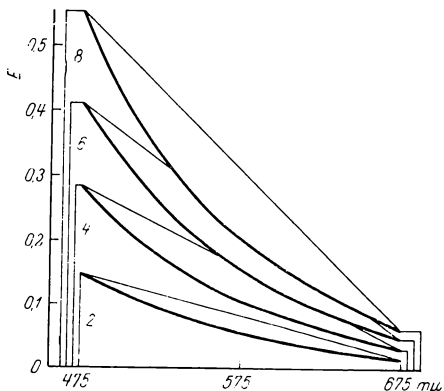
twór kompensacyjny dają nieprawidłowe wyniki pomiarów. Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 1. Wydaje się nie ulegać wątpliwości, że badany kwas huminowy podlega prawu Lamberta-Beera. Minimalne róż-

T a b e l a 1

Wyniki pomiarów spektrofotometrycznych alkalicznych roztworów o różnej koncentracji kwasu huminowego torfu (E 1000, 475-675 - λ w $m\mu$)
 Results of spectrophotographic measurements of alkaline solutions of humic acid from peat with different concentrations

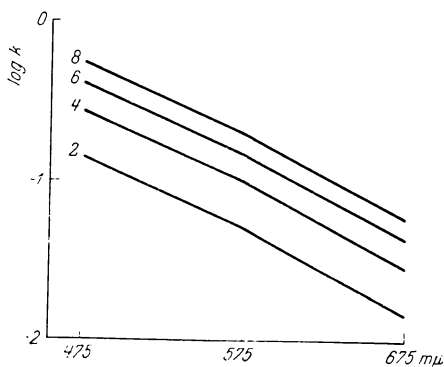
mg w - in 50 ml	μg na - per ml / cm	Empiryczne - Empirical				Teoretyczne - Theoretical			
		475	575	675	Q 4/6	475	575	675	Q 4/6
8	160	1100	400	119	9,24	1100	400	120	9,17
6	120	820	301	90	9,11	825	300	90	9,17
4	80	560	205	60	9,33	550	200	60	9,17
2	40	290	108	31	9,35	275	100	30	9,17

nice, odbiegające nieznacznie od liczb teoretycznych, wyliczonych na podstawie kilku rzeczywistych pomiarów, układając się logicznie zgodnie z prawem Lamberta-Beera mogą być wynikiem błędu pomiaru i błędu rozcieńczenia. Pomimo tak znacznej zgodności wykreślone na podstawie tych wyników krzywe absorpcji (rys. 1) zgodnie z przyjętymi zasadami, tj. na papierze milimetrowym, mają różny przebieg i różny kąt nachyle-



Rys. 1. Krzywe absorpcji w skali dziesiętnej (2—8 różne stężenia kwasu huminowego)

Absorption curves in decimal scale (2—8: different humic acid concentrations)



Rys. 2. Krzywe absorpcji w skali logarytmicznej (2—8 różne stężenia kwasu huminowego)

Absorption curves in logarithmic scale (2—8: different humic acid concentrations)

nia, wzrastający ze wzrostem koncentracji badanego kwasu huminowego. Porównywalne są tylko ilorazy ekstynkcji, a więc Q4/6. Krzywe absorpcji są porównywalne, i to niezależnie od koncentracji związków próchnicznych, dopiero po zlogarytmowaniu wartości ekstynkcji (rys. 2). Nachylenie krzywych jest jednakowe, a ilościowe zróżnicowanie (poziom krzywych) wzrasta wraz ze stężeniem kwasu huminowego w stosunku geometrycznym. Rozcieńczenie w zastosowanych granicach nie wpływa na jakościową zmianę absorpcji światła badanego kwasu huminowego. Zmiany te mogą być jednak wywołane różnymi rozpuszczalnikami i różnym ich stężeniem. W tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów kwasu hymatomelanowego i kwasu brunatnego w stężeniu 200 µg na 1m/cm (preparaty Michajluka z torfu) rozcieńczonych w H₂O, NaOH i szczawianie amonu.

T a b e l a 2

Wartość ekstynkcji kwasów huminowych w zależności od rodzaju rozpuszczalnika i czasu pomiarów
Extinction value of humic acids in relation to kind of solvent and time of measurement

Związek próchniczny Humus compound	Rozpuszczalnik Solvent	Po 1 godzinie After 1 hour			Po 2 dniach After 2 days			Po 10 dniach After 10 days		
		475	675	Q 4/6	475	675	Q 4/6	475	675	Q 4/6
Kwas hymatomelanowy Hymatomelanic acid	H ₂ O	610	58	10,52	548	45	12,18	552	57	9,68
	NaOH 0,005 n	700	73	9,57	682	69	9,88	590	65	9,08
	NaOH 0,01 n	715	77	9,33	702	70	10,03	620	67	9,25
	NaOH 0,02 n	732	76	9,67	715	71	10,07	668	64	10,44
	(COONH ₄) ₂ 0,5%	530	40	13,25	542	52	10,42	620	92	6,74
	(COONH ₄) ₂ 1,0%	537	42	12,78	538	49	10,98	620	81	7,65
Kwas huminowy brunatny Brown humic acid	H ₂ O	710	111	6,39	670	99	6,77	634	96	6,60
	NaOH 0,005 n	750	124	6,05	745	119	6,26	660	100	6,60
	NaOH 0,01 n	740	123	6,02	755	120	6,29	714	112	6,38
	NaOH 0,02 n	733	118	6,21	720	112	6,43	700	110	6,36
	(COONH ₄) ₂ 0,5%	606	87	6,96	610	89	6,85	650	110	5,91
	(COONH ₄) ₂ 1,0%	600	87	6,74	590	86	6,86	643	117	5,50

W uzyskanych rezultatach zwraca uwagę zróżnicowanie wyników, spowodowane zarówno stężeniem ługu, jak i szczawianu oraz czasem przechowywania badanych roztworów. Zmianie uległy wyniki pomiarów w świetle niebieskim i czerwonym oraz ilorazy Q4/6. Z otrzymanych liczb można jednak odczytać, że badane kwasy różniły się zasadniczo pod względem trwałości w roztworach. Kwas huminowy brunatny był trwalszy zarówno w roztworach szczawianu amonu, jak i w NaOH. Działanie szczawianu amonu na oba kwasy huminowe było znacznie silniejsze niż działanie NaOH, szczególnie w odniesieniu do kwasu hymatomelanowego.

Otrzymane wyniki dają się streścić w następujących punktach:

1. Kwasy huminowe podlegają prawu Lamberta-Beera, mogą więc być badane przy zastosowaniu metod optycznych w stężeniach wahających się w dość szerokich granicach.

2. W celu uzyskania porównywalnych wyników należy stosować jednakowe rozpuszczalniki o jednakowym stężeniu, a pomiary wykonywać w jednakowym czasie.

3. Poszukiwania mające na celu znalezienie uniwersalnego rozpuszczalnika do pomiarów optycznych związków próchnicznych w świetle widzialnym byłyby bardzo wskazane.

LITERATURA

- [1] Simon K.: Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk., A 14, 1929, A 18, 1930, A 34, 1934, A 39, 1935, A 40, 1935. Bodenk. und Pflanzenern. 3, 1937, 8, 1938.
- [2] Springer U.: Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk., A 12, 1928, A 34, 1934, A 37, 1937, 42, 1936, Bodenk. u. Pflanzenern. 3(48) 1937, 6, 1938.
- [3] Hock A.: Bodenk. u. Pflanzenern. 2 (47), 1937, 7 (55), 1938.
- [4] Frömel W.: j.w. 6, 1937.
- [5] Pozdena L.: j.w. 2, 1937, 3, 1937.
- [6] Welte E.: Angewandte Chemie, t. 67, 1955, Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk., 74, 1956.
- [7] Flaig W. i inni.: Z. Pflanzenern. Düng. Bodenk., 71, 1955.
- [8] Fraytag H. E.: j.w. 68, 1955.
- [9] Kobo K., Tatsukawa H.: j.w. 84, 1959.

М. АНДЖЕЕВСКИ

НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ И РОДА РАСТВОРА

Кафедра Агрохимии Познаньской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

В данной работе исследовалось по сколько гуминовые кислоты полученные из торфа подчиняются закону Ламберта-Бера и как изменяются их оптические свойства в растворах H_2O , $NaOH$ и $(COONH_4)_2$.

Показано что гуминовая кислота в концентрации 40, 80, 120, 160 $\mu g/ml/cm$ (2, 4, 6, 8) подчинена закону Ламберта-Бера. Исследованные растворы и их концентрации значительно влияли на результаты оптических измерений.

Резюмируя:

1. Гуминовые кислоты подчиняются закону Ламберта-Бера и могут быть исследованы оптическими методами при концентрации 50—200 $\mu g/ml/cm$.

2. Сравнимые результаты можно получить применяя одинаковые растворы в одинаковой их концентрации. Измерение следует выполнять в течение точно такого же времени.

3. Исследования по подбору соответствующего раствора для оптических измерений гуминовых кислот имеют большое значение.

M. ANDRZEJEWSKI

SOME OPTICAL PROPERTIES OF HUMUS COMPOUNDS RELATED
WITH THEIR CONCENTRATION AND THE KIND OF SOLUTION

Department of Agrochemistry, College of Agriculture, Poznań

S u m m a r y

It was investigated if the humic acids obtained from peats are subject to Lambert-Beer's law and in what manner their optical properties are changing in solutions of H₂O, NaOH and ammonium oxalate.

It was found that in concentrations of 40, 80, 120, 160 µg per ml/cm (2, 4, 6, 8) the humic acids are in accordance with the Lambert-Beer law. The examined solutions and their concentration influenced the results of optical measurement.

1. The humic acids act in accordance with Lambert-Beer's law and can be well examined by mean of optical methods in concentration of about 50—200 µg/ml/cm.

2. Comparable results can be obtained by using the same solution of equal concentration and simultaneous measurement.

3. It would be desirable to find a universal solution for optical measurements of humus compounds in the visible rays.