

MIECZYŚLAW KOTER, WALERIA GRZESIUK

NEFELOMETRYCZNE OZNACZANIE SIARCZANÓW W NIEKTÓRYCH WYCIĄGACH GLEBOWYCH

Katedra Chemii Rolnej WSR Olsztyn

Wiele roślin, jak rzepak, motylkowe, kapusta i cebula wykazuje duże zapotrzebowanie na siarkę. W związku z tym poznanie zasobności gleb w dostępne formy tego pierwiastka ma duże znaczenie. Głównym źródłem siarki dostępnej dla roślin są związki siarczanowe występujące w glebach.

W polskiej literaturze rolniczej brak jest jednak pozycji omawiającej prostą i dostępną metodę (poza metodą mikrobiologiczną [9]) oznaczania siarki siarczanowej. W literaturze zagranicznej zagadnieniu temu poświęcono znacznie więcej uwagi. Opracowano tam kilka metod oznaczania siarczanów w glebie. Metody te różnią się rodzajem używanych ekstraktorów i sposobem oznaczania samych siarczanów. Najczęściej używanymi ekstraktorami są woda destylowana [5, 8, 11], roztwory buforowe lub kwasy organiczne [1, 3, 7] oraz roztwory soli obojętnych [10, 11].

Spośród sposobów oznaczania samych siarczanów najdokładniej opracowaną, a jednocześnie szybką i dostępną jest metoda nefelometryczna (turbimetryczna), zapoczątkowana przez Chesnina i Jenna [3]. Metoda polega na wytrąceniu siarczanów jako siarczanu barowego w środowisku kwaśnym za pomocą krystalicznego chlorku barowego. Niektórzy badacze [1, 3, 7] stosują do zakwaszania kwas solny lub odczynnik Morgana (bufor octanowy). Szybkie wytrącanie siarczanu barowego w tym środowisku wpływa na obniżenie dokładności oznaczeń, niezależnie od stosowania koloidów ochronnych (gliceryna, guma akacjowa i inne).

Butters i Chenery [2] opracowali w 1959 r. nefelometryczną metodę oznaczania ogólnej zawartości siarki w roślinach i w glebie,

w której wytrącanie siarczanu barowego zachodzi w środowisku kwasu azotowego, octowego i ortofosforowego. W takich warunkach osad tworzy się powoli i ma charakter koloidu, co wpływa na większą dokładność określeń i czyni metodę bardziej przydatną do oznaczeń seryjnych. Z kolei Massoumi i Cornfield [8] opierając się na metodzie Buttersa i Chenery'ego opracowali w 1963 r. szybką metodę oznaczania siarczanów w wodnym wyciągu z gleb. Przystosowania metody Buttersa i Chenery'ego oznaczania siarczanów w wyciągu 2-procentowego kwasu octowego z gleb dokonali także Koter i współpracownicy w 1963 r. [6].

Celem niniejszej pracy było dostosowanie metody Massoumi'ego i Cornfielda do oznaczeń siarczanów w różnych wyciągach glebowych oraz próba uproszczenia tej metody.

METODYKA

Do ekstrakcji siarczanów z gleby użyto dla porównania trzy ekstraktry:

- wody,
- 0,15-procentowego wodnego roztworu chlorku wapnia,
- mieszaniny octanowo-fosforanowej.

Za pomocą wymienionych ekstraktorów sporządzono wyciągi z 7 typów gleb (11 próbek, tab. 1) i oznaczono w nich zawartość siarczanów wg metody Massoumi'ego i Cornfielda w niżej podanej modyfikacji (patrz sposób wykonania analizy).

Tabela 1

Wpływ środka ekstrahującego na zawartość siarczanów w glebach
Effect of extractant on sulphate content in soils

Lp.	Typ gleby - Soil type	Głębokość Depth cm	mg S/kg gleby - S mg/kg soil		
			H ₂ O	0,15% CaCl ₂	mieszanina octanowo-fosforanowa acetate - phosphate mixture
1	Bielica wytworzona z piasku gliniastego Podsol from medium sand	0-20	4,1	3,8	4,3
2	Bielica wytworzona z piasku gliniastego mocnego - Podsol from medium sand	5-15 25-35	12,5 6,1	12,0 6,0	13,1 6,9
3	Brunatna wytworzona z piasku luźnego Brown soil from loose sand	5-20 35-40	2,5 2,0	2,0 2,0	3,2 2,0
4	Brunatna wytworzona z gliny średniej Brown soil from medium-heavy loam	0-20	5,5	5,6	7,2
5	Brunatna wytworzona z gliny średniej Brown soil from medium-heavy loam	5-15 25-30	7,8 5,7	7,3 5,2	7,5 6,4
6	Czarna ziemia wytworzona z piasku gliniastego Black earth from medium sand	0-20	12,4	12,2	16,0
7	Czarna ziemia wytworzona z gliny ciężkiej Black earth from clay loam	5-15 35-45	20,0 14,7	20,8 14,2	22,7 15,8
Średnia zawartość Average content			8,5	8,3	9,6

Oprócz tego dokonano próby wyeliminowania kłopotliwego stosowania zarodników krystalizacyjnych (odpowiednio spreparowana zawiesina siarczanu baru — odczynnik 6) oraz gumy akacjowej. Użycie zarodników krystalizacyjnych powoduje powstawanie ognisk krystalizacji BaSO_4 , natomiast dodatek gumy akacjowej ma na celu utrzymanie osadu siarczanu barowego w stanie zawiesiny.

ODCZYNNIKI

1. Chlorek wapnia — 0,15-procentowy wodny roztwór.
2. Mieszanina octanowo-fosforanowa — 2,1976 g KH_2PO_4 rozpuścić w 2% kwasie octowym i uzupełnić do litra. Roztwór ten zawiera 500 mg P w litrze.
3. Kwas azotowy 25-procentowy.
4. Kwas octowo-fosforowy — mieszać trzy części kwasu octowego lodowatego z jedną częścią 85% kwasu ortofosforowego.
5. Guma akacjowa, kwaśny roztwór — 5 g gumy akacjowej rozpuścić w 500 ml gorącej wody, przesączyć, po ostudzeniu dodać 250 ml kwasu octowego lodowatego i uzupełnić wodą do litra.
6. Roztwór zarodników krystalizacyjnych — 18 g BaCl_2 rozpuścić w 44 ml gorącej wody, dodać 0,5 mln stężonego wzorca siarczanowego (odczynnik 8), zagotować, a po ostudzeniu dodać 4 ml roztworu gumy akacjowej.
7. Chlorek barowy krystaliczny przesiany przez sito o średnicy oczek 1 mm.
8. Stężony wzorzec siarczanowy — 1,088 g wysuszonego K_2SO_4 rozpuścić w wodzie i uzupełnić do 100 ml. Roztwór zawiera 2 mg siarki w 1 ml.
9. Roboczy wzorzec siarczanowy — 25 ml stężonego wzorca rozcieńcza się do litra wodą destylowaną. Roztwór zawiera 50 μg siarki w 1 ml.
10. Węgiel aktywowany — 20 g węgla zalewa się 200 ml kwasu solnego, rozcieńczonego wodą w stosunku 1 : 1, gotuje się 30 min i po ostudzeniu przemywa wodą destylowaną do zaniku reakcji na chlor.

SPOSÓB WYKONANIA ANALIZY

30 g gleby (przesianej przez sito o średnicy oczek 1 mm) umieszcza się w butelce o pojemności 250—300 ml i zadaje 90 ml ekstraktora, po czym wytrząsa mechanicznie w ciągu 30 min. Dla gleb torfowych stosunek gleby do roztworu powinien wynosić 1 : 10. W celu otrzymania bezbarwnego wyciągu wodnego lub octanowo-fosforowego należy po 25 min wytrząsania dodać do butelek 0,25 g węgla aktywowanego, po czym ich zawartość wytrząsać jeszcze przez 5 min. Z otrzymanego wyciągu odsą-

cza się 30 ml do kolby miarowej o pojemności 50 ml i mieszając zadaje się kolejno następującymi odczynnikami: 5 ml 25-procentowego kwasu azotowego, 4 ml kwasu octowo-fosforowego, 5 ml wody i 1 ml roztworu zarodników krystalizacyjnych. Następnie do kolbki dodaje się 1 g chlorku barowego i po zakorkowaniu odwraca się je 3 razy. Po upływie 10 minut kolbki odwraca się 10 razy, a po upływie następnych 5 min — 5 razy (dokładne przestrzeganie sposobu mieszania jest niezbędne do otrzymania poprawnych i powtarzalnych wyników). Z kolei po 5 min dodaje się 1 ml gumy akacjowej i uzupełnia się do kreski wodą destylowaną, po czym kolbkę odwraca się jeszcze 3 razy i pozostawia na półtorej do dwóch godz. Przed dokonaniem pomiaru zmętnienia kolbkę ponownie odwraca się 10-krotnie. Zawartość siarczanów określa się na podstawie mierzenia gęstości optycznej otrzymanej zawiesiny za pomocą nefelometru lub kolorymetru. W pracy niniejszej posługiwano się kolorymetrem uniwersalnym produkcji radzieckiej. Pomiaru prowadzono używając filtra o długości fali 490 μ w kuwetach o grubości warstwy 40 mm. Badany wyciąg porównuje się z próbą kontrolną zawierającą wszystkie odczynniki użyte do wyciągu glebowego.

W celu sporządzenia krzywej wzorcowej do kolbek miarowych o pojemności 50 ml dodaje się: 0, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 ml roztworu wzorcowego, zawierającego 50 μ g siarki w 1 ml. Następnie do kolby dodaje się do 30 ml odpowiedni ekstraktor i postępuje dalej tak, jak z badanymi próbkami. Po sporządzeniu krzywej dla wyciągu wodnego i octanowo-fosforanowego dodawano ponadto odpowiednią ilość węgla aktywowanego, lecz nie stwierdzono jego wpływu na wyniki pomiarów.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

1. Oznaczanie siarczanów w różnych wyciągach glebowych przedstawiono w tab. 1. Z zestawienia tego wynika, że woda i 0,15-procentowy roztwór chlorku wapnia ekstrahują podobne ilości siarki siarczanowej z badanych gleb. W praktyce jednak chlorek wapnia jako ekstraktor ma więcej zalet niż woda. Przede wszystkim pozwala on na szybkie otrzymanie klarownego i bezbarwnego wyciągu z gleb. Wyciągi wodne w takich okolicznościach zawierają rozpuszczalną próchnicę i muszą być odbarwiane za pomocą węgla aktywowanego z dodatkiem kilku kropel stężonego roztworu chlorku wapnia. Również sączenie wodnych wyciągów trwa kilka razy dłużej niż sączenie wyciągów z chlorku wapnia. Z porównania charakterystyki obu wyciągów wynika, że chlorek wapnia jest bardziej odpowiednim ekstraktorem wolnych siarczanów z gleb niż woda.

Zastosowany w badaniach ekstraktor octanowo-fosforanowy (tab. 1) wymywa z gleb więcej (średnio o 19%) siarczanów niż woda i roztwór chlorku wapnia. Zjawisko to tłumaczyć należy zdolnością jonu fosforanowego do wypierania jonów siarczanowych z kompleksu sorpcyjnego gleb [4]. Ponieważ gleby mają jony siarczanowe w postaci zasorbowanej, mieszaninę octanowo-fosforanową można stosować dla oznaczania tej formy siarczanów.

T a b e l a 2

Wyniki oznaczeń kontrolnych dodatku siarczanów do badanych wyciągów glebowych
Control results of sulphate addition to tested soil extracts

Lp.	Typ gleby Soil type	Ekstraktor Extractant	Zawartość siarki w próbce Sulphur content of sample μg	Dodatek siarki Sulphur added μg	Ponownie znaleziono Control test μg	Różnica Difference	
						μg	%
1	Brunatna - Brown	0,15% CaCl ₂	77,5	50	129,0	+ 1,5	+ 1,2
2			89,0	50	138,0	- 1,0	- 0,7
3			38,0	100	136,0	- 2,0	- 1,5
4			103,5	100	207,0	+ 3,5	+ 1,7
5			36,0	150	192,0	+ 6,0	+ 3,2
1	Bielica - Podsól Brunatna - Brown	mieszanina octanowo- fosforanowa acetate-phosphate mixture	40,0	50	85,0	- 5,0	- 5,5
2			60,0	50	116,0	+ 6,0	+ 5,4
3			75,0	50	124,0	- 1,0	- 0,8
4			123,0	50	170,0	- 3,0	- 1,1
5			39,5	100	143,0	+ 3,5	+ 2,5
6			55,0	100	153,0	- 2,0	- 1,3

W celu sprawdzenia dokładności stosowanej metody oznaczania siarczanów dodawano do otrzymywanych wyciągów znane ilości tego związku i określano ich zawartość (tab. 2). Błąd oznaczania przy użyciu 0,15-procentowego chlorku wapnia wynosi $\pm 3,2\%$, a przy zastosowaniu mieszaniny octanowo-fosforanowej — $\pm 5,5\%$.

Wykazanie, który z tych ekstraktorów jest najwłaściwszy do określania zawartości przyswajalnej siarki w glebach, będzie przedmiotem osobnych badań.

Przeprowadzono próbę uproszczenia metody oznaczania siarczanów. Określenie ilości siarczanów wg oryginalnej metody Massoumi'ego i Cornfielda wymaga dość licznych czynności, które przedłużają czas analizy. Szukając sposobów uproszczenia metody próbowano wyeliminować z toku analizy stosowanie roztworu zarodników krystalizacyjnych i gumy akacyjnej oraz związanych z tym czynności. Uzyskane wyniki (tab. 3) wskazują, że dodawanie zarodników krystalizacyjnych jest pożądane przy analizowaniu gleb o niskiej i średniej zawartości siarczanów. Niedodawanie w takich przypadkach zarodników krystalizacyjnych przy-

czynia się do obniżenia ilości oznaczanych siarczanów lub przy bardzo niskiej zawartości — niestwierdzenia ich obecności w glebie. Wylimowanie z metody dodatku gumy akacjowej nie wpływa na zmianę wyników, dlatego odczynnik ten może być pominięty w analizie gleby.

Tabela 3

Wpływ dodatku zarodków krystalizacyjnych i gumy akacjowej na wyniki oznaczeń siarczanów w glebach przy użyciu jako ekstraktora 0,15% CaCl₂
Effect of addition of crystallization nuclei and acacia gum on determination of soil sulphates using 0.15% CaCl₂ for extraction

Typ gleby Soil type	S-SO ₄ mg/kg gleby - SO ₄ -S mg/kg soil		
	z dodatkiem zarodków krystalizacyjnych with addition of crystall. nuclei		bez dodatku zarodków krystalizacyjnych no crystall. nuclei added
	z dodatkiem gumy akacjowej with addition of acacia gum	bez dodatku gumy akacjowej no acacia gum added	z dodatkiem gumy akacjowej with addition of acacia gum
Brunatna - Brown	1,5	1,2	0,0
Bielica - Podsol	2,0	2,0	0,0
Brunatna - Brown	2,4	1,6	0,0
Bielica - Podsol	4,4	4,4	3,7
Brunatna - Brown	4,2	4,1	3,7
Brunatna - Brown	6,0	6,0	4,0
Brunatna - Brown	6,2	8,2	7,2
Brunatna - Brown	12,5	12,5	12,0

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski.

1. Proponowana metoda oznaczania siarczanów w glebie jest dokładna i nadaje się do określania siarczanów w różnych wyciągach glebowych.

2. 0,15-procentowy roztwór chlorku wapnia jest dogodnym ekstraktozem do oznaczania rozpuszczalnych w wodzie siarczanów w glebie, mieszanina octanowo-fosforanowa natomiast może być stosowana przy określaniu sumy rozpuszczalnych i wymiennie zasorbowanych siarczanów.

3. Celem uproszczenia analizy można z jej toku wykluczyć dodatek gumy akacjowej.

LITERATURA

- [1] Bardsley C. E., Lancaster I. D.: Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., t. 24, 1960, 255—268.
- [2] Butters B., Chenery E. M.: A rapid method for the determination of total sulphur in soils and plants. Analyst, t. 84, 1959, 239—245.

- [3] Chesnin L., Jenn C. H.: Turbidimetric determination of available sulphates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, t. 15, 1950, 149—151.
- [4] Ensminger L. E.: Some factors affecting in adsorption of sulfate by Alabama soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, t. 18, 1954, 259—263.
- [5] Freney I. R.: Determination of water-soluble sulphate in soils. *Soil Sci.*, t. 86, 1958, 241.
- [6] Koter M., Grzesiuk W., Chodań J.: Zawartość siarki w niektórych glebach województwa olsztyńskiego. *Zeszyty Naukowe WSR Olsztyn*, t. 16, 1963, 275—281.
- [7] Magnickij K. P., Szugarew J. A., Małkow W. K.: Nowyje metody analiza rastenij i poczw. Moskwa 1959.
- [8] Massoumi J., Cornfield A. H.: A rapid method for determination sulphate in water extracts of soils. *Analyst*, t. 88, 1963, 321—322.
- [9] Nowosielski O.: Oznaczenie siarki dostępnej i innych jej form za pomocą grzyba *Aspergillus niger*. *Roczn. Glebozn.*, t. X, 1961, 165—171.
- [10] Von Saalbach E., Kessen G., Judel G. K.: Untersuchungen über die Bestimmung des Gehaltes an pflanzenverfügbarem Schwefel im Boden. *Landw. Forsch.*, 15, 1962.
- [11] Williams C. H., Steinbergs A.: Soil sulfur fractions as chemical indices of available sulphur in some Australian soils. *Austr. J. Agr. Research*, t. 10, 1959, 340—352.

М. КОТЭР, В. ГЖЕСЮК

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ В НЕКОТОРЫХ ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ

Кафедра Агрохимии Высшей Сельскохозяйственной Школы в г. Ольштин

Резюме

Целью настоящей работы было приспособление метода Массуми и Корнфильда для определения сульфатов в различных почвенных вытяжках, а также упрощение этого метода.

Для экстракции сульфатов служили три следующие реактивы:

- вода,
- 0,15% водный раствор CaCl_2 и
- ацетато-фосфорная смесь (2% уксусная кислота, содержащая 500 мг P_2O_5 в литре).

Водные и ацетато-фосфорные вытяжки обезцвечивано при помощи активированного угля, который применялся также при приготовлении стандартных кривых.

С помощью вышеупомянутых экстракторов делали вытяжки из 7 типов почв (11 образцов, таб. 1), и определяли в них содержание сульфатов по методу Массуми и Корнфильда. В исследованиях пользовались универсальным калориметром продукции СССР, измерения проводили употребляя фильтр с длиной волны 490 мμ, в кюветах при толщине слоя 40 мм. Исследуемую вытяжку сравнивали с контролем содержащим все реактивы, употребляемые для почвенной вытяжки.

Хлористый кальций и ацетато-фосфорная смесь в качестве экстракторов имеют больше преимуществ чем вода, при которой необходимо употреблять активированный уголь с прибавкой несколько капель концентрированного раствора CaCl_2 .

Из исследований вытекает, что применение раствора зачатков кристаллизации (18 г $BaCl_2$ растворенного в 44 мл горячей воды + 0,5 мл концентрированного стандарта, содержащего 2 мг серы в 1 мл) при анализе почв с низким содержанием сульфатов — обоснованно. Однако кажется, что прибавка камеди акации не является необходимой (таб. 3).

Предлагаемый метод определения легкорастворимых сульфатов находящихся в почве оказались точным. 0,15% раствор хлористого кальция является удобным экстрактом для определения водорастворимых почвенных сульфатов, ацетато-фосфорная смесь может найти применение при определении суммы водорастворимых и обменных сульфатов.

M. KOTER, W. GRZESIUK

NEPHELOMETRIC DETERMINATION OF SULFATES IN SOME SOIL EXTRACTS

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, Olsztyn

Summary

The purpose of this study was to adapt the Massoumy and Cornfield's method for determination of sulphates in different soil extracts, and to simplify this method. The following three reagents were used for comparison:

- water,
- $CaCl_2$ solution and
- the acetate-phosphate mixture (2% acetic acid containing 500 ppm P_2O_5).

In order to obtain colorless water and acetate-phosphate extracts active carbon was added white shaking; standard solutions for curves were also supplemented with active carbon.

Using the described extractors, the extracts of seven soil types were prepared (11 samples, tab. 1) and analyzed for the content of sulfates according to Massoumy and Cornfield's method. Measurements were made using a Soviet made Universal Colorimeter at 490 $m\mu$ in cuvettes with the layer thickness of 40 mm. The analyzed extracts were compared with a control sample containing all the reagents used for preparing soil extracts.

Calcium chloride and the acetate-phosphate mixture are better extracters than water, for the latter requires using some active carbon with a few drops of concentrated $CaCl_2$.

From this study it also appears that using Barium sulphate seed suspension (18 g $BaCl_2$ dissolved in 44 ml hot water plus 0,5 ml concentrated standard sulphate solution and, after colling, plus 4 ml accacia gum solution) for the analysis of low sulphate soils is substantiated. However, the using of accacia gum is not necessary (tab. 3).

The proposed method for determining of easy soluble sulphates has appeared accurate. A 0,15% solution of calcium chloride is a convenient extractor for determination of water-soluble soil sulphates, and the acetate-phosphate mixture may be used for estimation of the sum of water-soluble and exchangeable sulphates.

Wpłynęło do redakcji w grudniu 1965 r.