

KAZIMIERZ BORATYŃSKI, ALINA GROM, MARIA ZIĘTECKA

## BADANIA NAD ZAWARTOŚCIĄ SIARKI W GLEBIE

### CZĘŚĆ I. BADANIA METODYCZNE NAD OZNACZANIEM SIARKI SIARCZANOWEJ W GLEBACH

Instytut Chemii Rolniczej, Gleboznawstwa i Mikrobiologii  
Akademii Rolniczej we Wrocławiu

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania siarką. Spowodowane jest to nasilającym się w wielu rejonach świata [6, 25] występowaniem objawów niedoboru tego składnika w roślinach uprawnych. Fakt ten wiązać można w dużym stopniu z coraz szerszym stosowaniem wysokoprocenowych „bezbalastowych” nawozów mineralnych, które nie pokrywają strat siarki spowodowanych głównie wymywaniem jej z gleby oraz wynoszeniem wraz z plonami.

Siarka występuje w glebie w dwu zasadniczych formach — organicznej i nieorganicznej. Za siarkę dostępną dla roślin uważa się siarkę mineralną, a w szczególności siarkę siarczanową, z której rośliny mogą bezpośrednio korzystać.

Do określenia zawartości w glebie tej formy siarki stosowane są różne roztwory ekstrakcyjne. Jednakże przydatność poszczególnych ekstraktów do tego celu nie jest dostatecznie zbadana. Ocena tę utrudnia także różnorodność metod stosowanych w analitycznym oznaczaniu siarki przeprowadzonej do roztworu.

Spośród proponowanych metod oznaczania siarki siarczanowej w glebie powszechniejsze zastosowanie znalazła metoda nefelometryczna (turbidymetryczna). Polega ona na wytrącaniu siarczanów w postaci zawiesiny  $BaSO_4$ , w roztworze oraz pomiarze powstałego zmętnienia przy użyciu nefelometru bądź kolorymetru. Metoda ta była przedmiotem badań wielu autorów [2, 3, 8, 9, 10, 16, 17, 20, 21] i stosowana jest obecnie w kilku wersjach bądź modyfikacjach własnych różnych autorów. Wersje (metody) te różnią się warunkami strącania  $BaSO_4$ , wśród których istotne znaczenie ma rodzaj i stężenie kwasów.

Pod tym względem można wyróżnić dwie grupy metod. W jednej, w toku analitycznym, wytrącanie siarczanów następuje szybko w obecności kwasu solnego i buforu octanowego [3, 9, 20]. W drugiej proces ten, prowadzony w obecności kwasu azotowego, octowego i ortofosforowego, zachodzi powoli [8, 21], co, jak podkreślają Koter i Grzesiukowa [17], zwiększa dokładność oznaczeń.

Metody, w których następuje szybkie strącanie  $BaSO_4$ , zapoczątkowała metoda Chesnina i Yiena [9], jedna z pierwszych metod nefelometrycznego oznaczania siarki siarczanowej w glebie. Jako roztwór ekstrakcyjny autorzy stosowali odczynnik Morgana. W metodzie tej do wyciągu glebowego przechodzi pewna ilość koloidalnej substancji organicznej, co, jak wykazał Hesse [16], powodować może błędy w oznaczeniach. W związku z tym Bardsley i Lancaster [2, 3], opracowując własną metodę oznaczania małych ilości siarczanów, zastosowali dodatek węgla aktywnego do gleb w trakcie ich wytrząsania z roztworem ekstrakcyjnym. W celu zwiększenia czułości oznaczeń siarczanów wprowadzili dodatek zakwaszonego (HCl) roztworu zarodkowego (szczepionki) przed strącaniem siarczanów. Do ekstrakcji siarczanów z gleby autorzy zalecają roztwór octanu amonowego zbuforowany kwasem octowym.

Podobny sposób strącania siarczanów stosują Magnicki i współpracownicy [20] w opracowanej przez siebie szybkiej metodzie oznaczania  $S-SO_4$  w wyciągach gleb sporządzonych roztworem Morgana.

Metodą, w której następuje powolne wytrącanie  $BaSO_4$ , jest opracowana przez Buttersa i Chenery [8] metoda oznaczania ogólnej zawartości siarki w glebach i roślinach. Znalazła ona później szerokie zastosowanie także do oznaczeń siarki siarczanowej w glebie.

Massoumi i Cornfield [21] przystosowali metodę Buttersa i Chenery do oznaczania drobnych ilości  $S-SO_4$  w wodnych wyciągach gleb, zwiększając jej czułość głównie dzięki wprowadzeniu roztworu zarodkowego (szczepionki), podobnie jak to zrobili w swojej metodzie Bardsley i Lancaster [2, 3]. Koter i Grzesiukowa [17] potwierdzili konieczność dodawania roztworu zarodkowego przy niskiej zawartości siarczanów w toku analitycznego ich oznaczania metodą Massoumi i Cornfielda. Stwierdzili także przydatność tej metody do oznaczania  $S-SO_4$  w różnych wyciągach glebowych.

Metoda Massoumi i Cornfielda przyjęta została przez wielu autorów do oznaczania siarki siarczanowej w glebie. Ostatnio dość szeroko stosowana jest także, zwłaszcza w krajach zachodnich, metoda Bardsleya i Lancastera.

W Polsce w nielicznych pracach przeprowadzonych nad oznaczaniem i zawartością siarczanów w glebach stosowane były: metoda Buttersa i Chenery we własnych modyfikacjach autorów [15, 18, 19], metoda Mas-

soumi i Cornfielda [7, 17] bądź metoda turbidymetryczna we własnym opracowaniu poszczególnych autorów [26, 27]. Nowosielski [23, 24] zaproponował do oznaczania zawartości w glebach siarki dostępnej metodę biologiczną (*A. niger*).

Badania nad zawartością siarki siarczanowej w glebach, a w tym badania metodyczne nad oznaczaniem S—SO<sub>4</sub> w glebach, prowadzone są przez Instytut Chemii Rolniczej Gleboznawstwa i Mikrobiologii od 1963 roku<sup>1</sup>.

W pierwszej części pracy przedstawiono niektóre wyniki badań metodycznych nad oznaczaniem zawartości w glebach siarki siarczanowej metodą Massoumi i Cornfielda oraz metodą Bardsleya i Lancastera, a także wyniki ekstrakcji S—SO<sub>4</sub> z gleby.

## BADANIA WŁASNE

### ANALITYCZNE OZNACZANIE S—SO<sub>4</sub> W WYCIĄGU GLEBOWYM

#### *Metoda Massoumi i Cornfielda.*

Zasada metody. Próbkę gleby wytrząsa się z wodą z dodatkiem węgla zwierzęcego Norit NK i następnie sączy. Przesącz zakwasza się kwasem azotowym, octowym i ortofosforowym, dodaje się roztwór zarodkowy, po czym wytrąca siarczany za pomocą 1 g krystalicznego, dobrze sproszkowanego chlorku barowego. Z kolei jako koloid ochronny dodaje się roztwór gumy akacjowej.

Gęstość optyczną zawiesiny BaSO<sub>4</sub> mierzy się po upływie 1,5 godz na nefelometrze wobec filtru niebieskiego. Równolegle przygotowuje się w analogiczny sposób roztwory wzorcowe.

W badaniach własnych pomiary wykonywano na fotometrze Pulfricha z przystawką nefelometryczną, odczytując wartość zmętnienia względnego przy filtrze nr 13 i temperaturze otoczenia 20°C.

Przy sporządzaniu wodnych wyciągów gleb (zgodnie z opisem metody) napotkano na trudności w uzyskaniu klarownego przesączu glebowego. Mimo dodatku węgla aktywnego i sączenia przez sączki twarde, a nawet odwirowywania przesączu (16 000 obr./min.) otrzymywano w przypadku gleb ciężkich niejednokrotnie przesącze mętne, nie nadające się do oznaczeń nefelometrycznych. Wyciąg wodny gleb okazał się więc mało przydatny do oznaczeń seryjnych. W związku z tym w dalszych naszych badaniach metodycznych, prowadzonych zarówno na roztworach czystych, jak i wyciągach glebowych, stosowaliśmy 2-procentowy CH<sub>3</sub>COOH, używany jako roztwór ekstrakcyjny do oznaczania S—SO<sub>4</sub> w glebach przez K o t e r a i współpracowników [18].

W celu zbadania trwałości zawiesiny siarczanu barowego (czas trwa-

<sup>1</sup> Zapoczątkowała je w ramach pracy doktorskiej jedna z autorek (A. G.) niniejszej publikacji. Badania te kontynuowane były w ramach prac Instytutu. Brali w nich udział Stanisław Płóciennik i Krzysztof Cichy.

nia pomiaru przy oznaczeniach seryjnych jest dość długi) wykonano pomiary zmętnienia trzech odrębnych serii roztworów o stężeniu 0 do 120 $\mu$ g S-SO<sub>4</sub> w trzech kolejnych dniach, w różnych odstępach czasu: po

Tabela 1

Trwałość zawiesiny BaSO<sub>4</sub> w procencie zmętnienia względnego  
Wartości średnie i wahania  
Stability of the BaSO<sub>4</sub> suspension in per cent of relative turbidity  
Mean values and fluctuations

Czas - godz. Time - hours S-SO <sub>4</sub> $\mu$ g	1,5	2,5	3,0
0	58,3 56,5-60,2	62,2 60,0-66,7	62,3 60,0-67,0
10	96,0 94,7-97,2	99,2 97,6-100,0	94,4 91,0-97,2
30	158,1 150,8-172,2	160,7 159,6-162,8	162,0 154,6-167,6
50	222,9 215,4-232,6	219,3 215,0-223,5	214,7 211,6-218,2
80	297,4 285,7-309,3	295,6 277,8-305,3	288,2 277,8-303,3
100	341,7 338,1-348,9	358,1 347,0-365,8	339,8 320,8-349,9
120	399,1 396,0-402,6	395,6 370,4-413,9	364,6 321,0-416,7

Tabela 2

Wpływ sposobu dozowania BaCl<sub>2</sub> na wyniki oznaczeń S-SO<sub>4</sub> w procencie zmętnienia względnego  
Wartości średnie i wahania  
Effect of the BaCl<sub>2</sub> dosage way on the S-SO<sub>4</sub> determination results in per cent of relative turbidity  
Mean values and fluctuations

Sposób do- zowania BaCl <sub>2</sub> BaCl <sub>2</sub> dosage way S-SO <sub>4</sub> $\mu$ g	0	20	50	100
Ważenie Weighing	52,3	123,4	215,8	360,3
	51,2-53,7	114,5-135,7	191,9-241,9	327,9-387,1
Odmierzanie Measuring	54,5	120,8	218,5	352,7
	52,5-56,0	114,1-128,8	198,7-236,2	335,2-365,9

upływie 1,5 godz (zgodnie z opisem metody), 2,5 oraz 3 godzin. Wyraźniejsze zmniejszenie zmętnienia wystąpiło dopiero po upływie 3 godz., w przypadku najwyższego stężenia S-SO<sub>4</sub> (tab. 1).

W celu skrócenia czasu trwania analizy przeprowadzono w trzech oddzielnych seriach próby oznaczeń S-SO<sub>4</sub> w roztworach wzorcowych, przy zastosowaniu odważanego dodatku krystalicznego chlorku barowego, bądź odmierzanego jego porcji. Uzyskane wyniki (tab. 2) wskazują, że nie jest rzeczą konieczną odważenie chlorku barowego, wystarczy możliwie dokładnie odmierzyć zalecaną jego ilość.

W związku z brakiem większej ilości węgla Norit NK, zalecanego w oryginalnej metodzie, przeprowadzono porównawcze badania nad przydatnością powszechnie dostępnego węgla aktywnego *Carbo medicinalis*. Badania przeprowadzono na dwu glebach różniących się zawartością S-SO<sub>4</sub> (0,4 i 0,9 mg S-SO<sub>4</sub>/100 g gleby), z równoczesnym dodatkiem do wyciągów siarczanów w ilości odpowiadającej 1,0 i 3,0 mg S-SO<sub>4</sub>/100 g gleby. Uzyskane wyniki wskazują na przydatność węgla medycznego (uprzednio oczyszczonego) do oznaczeń zawartości S-SO<sub>4</sub> w glebach (tab. 3). Różnice w wynikach uzyskanych przy zastosowaniu obu rodzajów węgla mieszczą się, jak to wykazały dalsze badania, w granicach błędu metody (tab. 4).

Dokładność metody Massoumi i Cornfielda określono na podstawie oznaczeń zawartości S-SO<sub>4</sub> w wyciągach pięciu gleb z dodatkami siarczanów. Oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach. Różnica między znalezionymi a teoretycznie obliczonymi ilościami S-SO<sub>4</sub> wynosiła średnio ±4,4% (tab. 4).

T a b e l a 3

Wpływ rodzaju węgla na wyniki oznaczeń zawartości siarczanów w wyciągach glebowych  
mg S-SO<sub>4</sub>/100 g gleby  
Effect of coal kind on the determination results of sulphates in soil extracts  
mg S-SO<sub>4</sub>/100 g of soil

Nr próbki Sample No.	Zawartość w próbce Content in sample	Dodano Added	Węgiel Norit NK Norit NK coal		Węgiel aktywny med. Activated coal	
			znaleziono found	różnica difference	znaleziono found	różnica difference
1	0,4	1,0	1,40	±0,0	1,50	+0,10
		3,0	3,22	-0,18	3,25	-0,15
2	0,9	1,0	1,90	±0,0	1,88	-0,02
		3,0	3,79	-0,11	3,72	-0,18

T a b e l a 4

Oznaczenia kontrolne dodatków siarczanów do wyciągów glebowych  
Control determination of sulphate additions to soil extracts

Nr gleby No. of soil	mg S-SO <sub>4</sub> /100 g gleby mg S-SO <sub>4</sub> /100 g of soil						
	zawartość w próbce content of sample	dodano added	znaleziono found	różnica difference	dodano added	znaleziono found	różnica difference
1	0,4	0,5	0,90	±0,00	1,0	1,46	+0,06
			0,90	±0,00		1,24	-0,16
			0,80	-0,10		1,40	±0,00
2	0,5	1,0	1,48	-0,02	3,0	3,17	-0,33
			1,39	-0,11		3,32	-0,18
			1,50	±0,00		3,26	-0,24
3	0,7	0,5	1,22	+0,02	1,0	1,73	+0,03
			1,18	-0,02		1,54	-0,16
			1,22	+0,02		1,71	+0,01
4	0,9	1,0	1,80	-0,10	3,0	3,67	-0,23
			1,80	-0,10		3,54	-0,36
			1,88	-0,02		3,73	-0,17
5	1,5	1,0	2,55	+0,05	3,0	4,31	-0,19
			2,68	+0,18		4,17	-0,33
			2,55	+0,05		4,23	-0,27
Generalny średni błąd = ±4,4% General mean error = ±4,4%							

W celu określenia powtarzalności metody oznaczono zawartość siarczanów w próbce glebowej w 27 powtórzeniach. Zawartość ta wynosiła średnio 0,4, z wahaniami od 0,3 do 0,5 mg S—SO<sub>4</sub>/100 g gleby. Obliczone odchylenie standardowe dla tej próbki wynosiło  $S = \pm 0,07$ .

#### Metoda Bardsleya i Lancastera

Zasada metody<sup>2</sup>. Próbkę gleby wytrząsa się z buforem octanowym z dodatkiem węgla aktywnego Norit A, a następnie sączy. W przesączu wytrąca się po dodaniu roztworu zarodkowego (szczepionki) siarczany za pomocą 0,5 g krystalicznego chlorku barowego. Pomiaru zmętnienia dokonuje się na spektrofotometrze przy długości fali 420 nm w czasie 2-8 minut po dodaniu chlorku barowego. Przygotowane równoległe roztwory wzorcowe traktuje się, po uprzednim wytrząśnięciu z węglem i przesączeniu, identycznie jak wyciągi glebowe.

W badaniach własnych pomiary wykonywano na fotometrze Pulfricha z przystawką Elpho.

Badania przydatności metody Bardsleya i Lancastera do seryjnych

<sup>2</sup> Szczegółowy opis sposobu oznaczania zawartości S—SO<sub>4</sub> w glebach metodą Bardsleya i Lancastera zamieszczono na końcu pracy.

oznaczeń zawartości siarczanów w glebach przeprowadzono zarówno na roztworach czystych, jak i materiale glebowym.

W celu stwierdzenia, czy istnieje konieczność wytrząsania roztworów wzorcowych z węglem, zgodnie z zaleceniem autorów metody, zbadano na czystych roztworach wpływ sączenia na wartość ekstynkcji (tab. 5) przy użyciu sączków twardych i z dodatkiem węgla aktywnego (którego

Tabela 5

Wielkość ekstynkcji dla poszczególnych stężeń S-SO<sub>4</sub> w roztworze.  
Wartości średnie i wahania dla 7 serii pomiarów  
Extraction values for particular concentrations of S-SO<sub>4</sub> in the solution.  
Mean values and fluctuations for 7 measurement series

S-SO <sub>4</sub>		Ekstynkcja - Extinction			
µg	mg/100 g gleby mg/100 g of soil	I*	II**	III***	IV****
0	0,00	0,043 0,040-0,045	0,046 0,040-0,055	0,044 0,040-0,050	±0,004
10	0,25	0,074 0,070-0,080	0,075 0,070-0,080	0,076 0,070-0,085	±0,006
20	0,50	0,116 0,105-0,125	0,116 0,110-0,120	0,118 0,110-0,130	±0,007
30	0,75	0,156 0,150-0,175	0,158 0,150-0,170	0,166 0,150-0,175	±0,010
50	1,25	0,264 0,240-0,280	0,271 0,260-0,280	0,271 0,250-0,285	±0,010
75	1,68	0,414 0,390-0,435	0,411 0,395-0,425	0,422 0,400-0,430	±0,010
100	2,50	0,581 0,550-0,610	0,584 0,550-0,605	0,591 0,560-0,620	±0,020
150	3,75	0,941 0,910-0,980	0,951 0,930-0,980	0,954 0,900-0,980	±0,080
200	5,00	1,301 1,260-1,270	1,279 1,250-1,350	1,315 1,270-1,350	±0,070

\* I - roztwory wzorcowe czyste  
pure standard solutions

\*\* II - roztwory wzorcowe sączone  
filtrated standard solutions

\*\*\* III - roztwory wzorcowe wytrząsane z węglem aktywnym i sączone  
standard solutions shaken with activated coal and filtrated

\*\*\*\* IV - odchylenie standardowe /S/ dla kol. III  
standard deviations /S/ for the col. III

przydatność do tego celu stwierdzono uprzednio). Pomiary wykonano w siedmiu oddzielnych seriach. Średnie wartości ekstynkcji uzyskane dla kolejnych stężeń roztworów czystych, przesączonych oraz wytrąsniętych z węglanem i przesączonych, różniły się nieznacznie. Wartości ekstynkcji uzyskane dla poszczególnych stężeń siarczanów wykazały w kolejnych seriach stosunkowo niewielkie różnice (wahania). Obliczone odchylenia standardowe dla wartości ekstynkcji roztworów wzorcowych, uprzednio wytrąsniętych z węglem i przesączonych, nie przekraczało przy stężeniu siarczanów 0-100  $\mu\text{g S-SO}_4$  (0-2,50 mg S-SO<sub>4</sub>/100 g gleby) najwyższej wartości  $S = \pm 0,01$ . Wielkość ta stanowi najmniejszą wartość, jaką można odczytać na bębnie podziałki kolorymetru Pulfricha. W wyższym zakresie stężenia siarczanów wartość S była wyższa i dochodziła do  $\pm 0,08$ . Jednakże ilości siarczanów rzędu powyżej 2,5 mg S-SO<sub>4</sub>/100 g gleby są stosunkowo rzadko spotykane w glebach uprawnych, użytkowanych rolniczo.

Tabela 6

Oznaczenia kontrolne doustków siarczanów do wyciągów glebowych  
Control determination of sulphate additions to the soil extracts

Nr gleby No. of soil	mg S-SO <sub>4</sub> /100 g gleby mg S-SO <sub>4</sub> /100 g of soil			
	zawartość content	dołożono added	znaleziono found	różnica difference
1	0,45	0,50	1,06	+0,11
		1,00	1,61	+0,16
		2,00	2,58	+0,15
2	1,12	0,50	1,58	-0,04
		1,00	2,19	+0,07
		2,00	3,17	+0,00
3	1,98	0,50	2,50	+0,02
		1,00	2,93	-0,05
		2,00	4,03	+0,05
Generalny średni błąd = $\pm 4,5\%$ General mean error = $\pm 4,5\%$				

Jak więc wykazały badania, można pominąć wytrąsanie roztworów wzorcowych z węglem aktywnym. Wyniki przytoczone w tabeli 5 sugerowałyby również możliwość posługiwania się krzywą wzorcową sporządzoną raz na jakiś czas. Uważamy jednak za bardziej wskazane sporządzanie krzywej wzorcowej każdorazowo przy badaniu danej serii próbek glebowych.

W celu zbadania dokładności metody oznaczono zawartość siarczanów



Tabela 7

Oznaczenia kontrolne dodatków siarczanów do gleby  
Control determination of sulphate additions to soil

Nr gleby No. of soil	mg S—SO <sub>4</sub> /100 g gleby mg S—SO <sub>4</sub> /100 g of soil			
	zawartość content	dodano added	znaleziono found	różnica difference
1	0,45	0,50	1,11	+0,16
		1,00	1,60	+0,15
		2,00	2,58	+0,13
2	1,12	0,50	1,59	-0,03
		1,00	2,11	-0,01
		2,00	3,08	-0,04
3	1,98	0,50	2,49	+0,01
		1,00	2,92	-0,06
		2,00	3,96	-0,02
Generalny średni błąd = ± 4,3%				
General mean error = ± 4.3%				

Tabela 8

Odchylenie standardowe /S/ dla metody Bardsleya i Lancastera, oznaczenie zawartości S—SO<sub>4</sub> w glebach  
Standard deviation /S/ for the Bardsley and Lancaster's method on S—SO<sub>4</sub> content determination in soils

Nr gleby No. of soil	Liczba oznaczeń Number of determinations	mg S—SO <sub>4</sub> /100 g gleby mg S—SO <sub>4</sub> /100 g of soil		S
		średnio mean	wahania fluctuations	
25	11	1,1	1,1-1,2	±0,09
26	13	1,2	1,0-1,3	±0,11
42	23	1,2	1,0-1,3	±0,10
43	23	2,4	2,2-2,6	±0,13
142	11	2,8	2,7-2,9	±0,08

w trzech glebach, po uprzednim dodaniu S—SO<sub>4</sub> do wyciągu glebowego (tab. 6), bądź do gleb przed ich ekstrakcją (tab. 7). Średni błąd procentowy oznaczeń siarczanów przy zastosowaniu dodatków S—SO<sub>4</sub> zarówno do wyciągów glebowych, jak i do gleb, wynosił ± 4,3 procent. Największe

różnice między oznaczoną i obliczoną ilością siarczanów stwierdzono w przypadku gleby nr 1, o najmniejszej zawartości S—SO<sub>4</sub>.

Odchylenie standardowe dla metody Bardsleya i Lancastera, określone na podstawie szeregu oznaczeń zawartości S—SO<sub>4</sub> w pięciu glebach (w których zawartość ta wynosiła od 1,1 do 2,8 mg S—SO<sub>4</sub>/100 g gleby), mieściło się w zakresie ± 0,08 do ± 0,13 (tab. 8).

W celu zbadania powtarzalności wyników w czasie w 20 próbkach glebowych zróżnicowanych pod względem pH (4,3-7,3), ilości części spławialnych (6-54%) oraz zawartości C org. (0,84-3,38%) oznaczono zawartość siarczanów dwukrotnie, w odstępie jednego tygodnia. W połowie badanych próbek uzyskano identyczne wyniki oznaczeń zawartości S—SO<sub>4</sub> dla obu terminów (tab. 9). W pozostałych próbkach różnice wahały się od -0,1 do +0,1 mg S—SO<sub>4</sub>/100 g gleby.

T a b e l a 9

Powtarzalność oznaczeń zawartości S—SO<sub>4</sub> w glebach metodą Bardsleya i Lancastera  
 Reproducibility of the S—SO<sub>4</sub> content determinations  
 in soils by the Bardsley and Lancaster's method

Lp. No.	mg S—SO <sub>4</sub> /100 g gleby mg S—SO <sub>4</sub> /100 g of soil		
	termin I term I	termin II term II	różnica difference
1	0,5	0,5	±0,0
2	0,6	0,7	+0,1
3	0,8	0,8	±0,0
4	0,9	0,8	-0,1
5	1,0	0,9	-0,1
6	1,1	1,2	+0,1
7	1,1	1,1	±0,0
8	1,2	1,2	±0,0
9	1,2	1,3	+0,1
10	1,2	1,3	+0,1
11	1,3	1,3	±0,0
12	1,4	1,3	-0,1
13	1,4	1,4	±0,0
14	1,7	1,7	±0,0
15	1,7	1,7	±0,0
16	1,8	1,8	±0,0
17	2,6	2,5	-0,1
18	2,7	2,6	-0,1
19	3,1	3,1	±0,0
20	4,8	4,7	-0,1

#### EKSTRAKCJA SIARKI SIARCZANOWEJ Z GLEBY

Do ekstrakcji S—SO<sub>4</sub> z gleby proponowane są przez różnych autorów roztwory takie jak woda (zimna i gorąca), chlerek wapnia bądź sodu, roztwory octanu amonowego lub sodowego, bufony octanowe, roztwory

fosforanowe (fosforan jednopotasowy bądź jednowapniowy), kwas solny o różnym stężeniu oraz inne [5].

Woda przeprowadza do roztworu łatwo rozpuszczalne siarczany. W badaniach K o t e r a i G r z e s i u k o w e j [18] ilości S—SO<sub>4</sub> ekstrahowane wodą i roztworem chlorku wapniowego były zbliżone. Natomiast B a r r o w [4] znalazł mniejsze ilości siarczanów w wyciągu chlorku wapniowego w stosunku do wyciągu wodnego.

Roztwory octanowe oraz fosforanowe ekstrahują z gleby także zasorbowane aniony SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [5]. Zdolność wypierania zasorbowanych anionów siarczanowych zależy jest od rodzaju anionów roztworu ekstrakcyjnego, a także od jego odczynu. Zdaniem E n s m i n g e r a i F r e n e y a [12] roztwory octanowe mają mniejszą zdolność ekstrahowania zasorbowanych jonów siarczanowych niż roztwory fosforanowe. W badaniach S p e n c e r a i F r e n e y a [28] ilość siarczanów przechodzących do wyciągu octanu amonowego była mniejsza niż wyekstrahowana roztworem fosforanowym. Stosowany przez S k ł o d o w s k i e g o [27] roztwór fosforanowy (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) ekstrahował z czarnych ziem i czarnoziemów mniejsze ilości siarczanów, natomiast z gleb bielicowych większe niż 1-procentowy kwas solny. W przypadku wyciągu wodnego i chlorku wapniowego K o t e r i G r z e s i u k o w a [17] uzyskali w roztworze mieszaniny octanowo-fosforanowej wyniki wyższe średnio o ok. 19 procent.

Niektórzy autorzy [1, 10, 13, 14, 22, 29] stwierdzili pewną współzależność między ilością siarczanów przechodzących do badanych przez nich roztworów ekstrakcyjnych a reakcją roślin na nawożenie siarką. Wielu z nich [11, 13, 14, 28, 30] wypowiada się za przydatnością do celów diagnostycznych fosforanu potasowego (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) według E n s m i n g e r a [11], a w szczególności fosforanu wapniowego (Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) według F o x a i współpracowników [13]. S p e n c e r i F r e n e y [28], a także F o x i współpracownicy [13] uzyskiwali ścisłą korelację między ilością S—SO<sub>4</sub> przechodzących do wyciągu fosforanu jednowapniowego a plonem roślin i pobraniem siarki. Istotną współzależność stwierdzono między zawartością siarki w wyciągu octanowym i jej pobraniem przez rośliny [1, 14].

W badaniach naszych zajęliśmy się porównaniem zalecanej metody ekstrakcji siarczanów z gleby roztworem fosforanu wapniowego o stężeniu 500 ppm P według F o x a i współpracowników [13] z ekstrakcją buforem octanowym według B a r d s l e y a i L a n c a s t e r a [3]. Materiał do badań stanowiły próbki glebowe (73 próbki) pobrane z warstwy ornej pól produkcyjnych i doświadczalnych RZD Pawłowice Wielkie.

Badane próbki należały w większości do lekko kwaśnych i obojętnych. Pod względem składu mechanicznego reprezentowały one gleby lekkie oraz średnie i charakteryzowały się średnią zawartością C org. (tab. 10).

T a b e l a 10

Niektóre właściwości badanych gleb. wartości średnie i wahania  
/73 próbki/  
Some properties of the soils investigated - mean values and fluctuations  
/73 samples/

pH <sub>KCl</sub>	Części słabialne Clayey particles %	C org. %	mg/100 g gleby mg/100 g of soil	
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
6,3	20	0,83	16,3	15,6
5,3-7,2	11-34	0,58-1,22	5,0-25,0	8,5-28,5

Zawartość S—SO<sub>4</sub> w wyciągach glebowych sporządzonych porównywanymi roztworami ekstrakcyjnymi, przy zachowaniu jednakowego stosunku gleby do roztworu (1:2,5), oznaczono metodą Bardsleya i Lancastera [3].

W przeważającej większości badanych próbek bufor octanowy przeprowadzał do roztworu większe ilości siarczanów niż roztwór fosforano-

T a b e l a 11

Porównanie metod ekstrakcji S—SO<sub>4</sub> z gleb. Wartości średnie i wahania  
Comparison of methods of the S—SO<sub>4</sub> extraction from soils  
Mean values and fluctuations

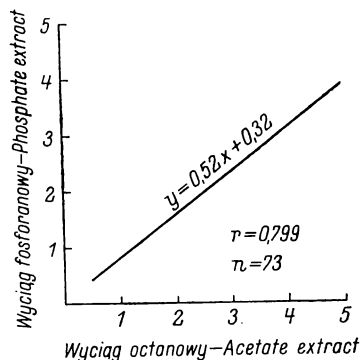
mg S—SO <sub>4</sub> /100 g gleby według wyciągu octanowego mg S—SO <sub>4</sub> /100 g of soil according to acetate extract	Liczba próbek Number of samples	mg S—SO <sub>4</sub> /100 g gleby mg S—SO <sub>4</sub> /100 g of soil		Różnica Difference
		wyciąg octanowy acetate extract	wyciąg fosforanowy phosphate extract	
		a	b	a — b
0,0—1,0	8	0,9 0,7—1,0	0,7 0,3—1,6	0,2
1,1—1,5	26	1,3 1,1—1,5	0,9 0,4—1,7	0,4
1,6—2,0	16	1,7 1,6—2,0	1,2 0,7—1,6	0,5
2,1—3,0	10	2,5 2,1—3,0	1,5 1,3—2,1	1,0
≥ 3,1	13	4,5 3,2—7,8	2,9 1,5—5,8	1,6
0,0—≥ 3,1	73	2,1 0,7—7,8	1,4 0,3—5,8	0,7

wy (tab. 11). Tak więc wyniki nasze różnią się od uzyskanych przez innych autorów [12, 28]. Różnice między ilością siarczanów przechodzących do roztworu octanowego i fosforanowego wzrastały wraz ze wzrostem zawartości S—SO<sub>4</sub> w glebie (tab. 11).

Obliczony współczynnik korelacji ( $r = 0,799$ ) wskazuje na istnienie wyraźnej współzależności między ilościami siarczanów ekstrahowanych przez oba badane roztwory (rys. 1).

Regresja prostoliniowa między ilością siarczanów (mg S-SO<sub>4</sub>/100 g gleby) przechodzących do wyciągu octanowego oraz fosforanowego

Rectilinear correlation between amounts of sulphates (mg S-SO<sub>4</sub>/100 g of soil), passing into acetate or phosphate extract



W badanym materiale nie stwierdzono ścisłych zależności między zawartością siarczanów a innymi właściwościami gleb. Być może związane to jest ze stosunkowo niewielkim zróżnicowaniem badanych próbek pobranych z jednego gospodarstwa. Można jedynie zaobserwować pewien spadek zawartości siarczanów oznaczonych w obu wyciągach w miarę wzrostu zawartości węgla organicznego (tab. 12) oraz ich wzrost przy wzroście ilości części spławialnych (tab. 13).

Tabela 12

Zawartość węgla organicznego i siarczanów w glebach  
Content of organic coal and sulphates in soils

C org.	Liczba próbek Number of samples	mg S-SO <sub>4</sub> /100 g gleby mg S-SO <sub>4</sub> /100 g of soil	
		wyciąg octanowy acetate extract	wyciąg fosforanowy phosphate extract
0,56-0,75	21	2,5	1,5
0,76-0,95	37	2,0	1,4
0,96-1,22	15	1,6	1,1

T a b e l a 15

Zawartość części spławialnych i siarczanów w glebach  
Content of clayey particles and sulphates in soils

Części spławialne Clayey particles %	Liczba próbek Number of samples	mg S-SO <sub>4</sub> /100 g gleby mg S-SO <sub>4</sub> /100 g of soil	
		wyciąg octanowy acetate extract	wyciąg fosforanowy phosphate extract
11-15	15	1,8	1,0
16-20	24	1,9	1,4
21-34	34	2,3	1,6

### WNIOSKI

Przeprowadzono badania metodyczne nad analitycznym oznaczeniem siarki siarczanowej w wyciągach glebowych metodą Massoumi i Cornfielda oraz metodą Bardsleya i Lancastera, a także nad ekstrakcją siarczanów z gleby roztworem fosforanowym i buforem octanowym.

1. W zakresie badań nad metodą Massoumi i Cornfielda stwierdzono:  
— węgiel zwierzęcy Norit NK zalecany w oryginalnej metodzie może być zastąpiony węglem aktywnym *Carbo medicinalis*, uprzednio oczyszczonym przez gotowanie z kwasem solnym i odmycie wodą;

— odważanie chlorku barowego dodawanego w toku analitycznym oznaczania siarczanów może być zastąpione dokładnym odmierzaniem jego porcji;

— zawiesina siarczanu barowego wykazała dobrą trwałość w czasie, co pozwala na przeprowadzenie większej serii pomiarów;

— metoda wykazała dostateczną precyzję i dokładność.

2. W zakresie badań nad metodą Bardsleya i Lancastera stwierdzono:  
— wytrząsanie roztworów wzorcowych z węglem aktywnym, zalecane w metodzie, nie jest konieczne;

— metoda wykazała dostateczną dokładność i precyzję, jak również powtarzalność nawet w dłuższych odstępach czasu.

3. Wprowadzanie metody Massoumi i Cornfielda oraz Bardsleya i Lancastera wykazały równorzędną dokładność, jednak ta ostatnia okazała się prostsza w wykonaniu, a tym samym bardziej przydatna do oznaczeń seryjnych. Z tego względu uznaliśmy za celowe zamieszczenie w pracy opisu tej metody z uwzględnieniem wyników naszych badań metodycznych.

4. Z badań nad porównaniem metody ekstrakcji siarki siarczanowej z gleby roztworem fosforanowym według Focha i współpracowników z ekstrakcją buforem octanowym według Bardsleya i Lancastera wynika:

— ilości siarczanów przechodzące do wyciągu octanowego są wyższe niż ekstrahowane roztworem fosforanowym;

— istnieje wyraźna korelacja między ilościami siarczanów ekstrahowanych przez oba badane roztwory ( $r = 0,799$ ).

#### OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI SIARCZANOWEJ W GLEBACH METODĄ BARDSLEYA I LANCASTERA

##### ODCZYNNIKI

1. Roztwór ekstrakcyjny: 39 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  cz.d.a. rozpuścić w 0,25n  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i uzupełnić do objętości 1000 ml.

2. Roztwór zarodkowy (szczepionka): 0,1086 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  cz.d.a. rozpuścić w 6n HCl i uzupełnić do objętości 1000 ml. 1 ml tego roztworu zawiera 20  $\mu\text{g}$  S.

3. Krystaliczny chlorek barowy  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cz.d.a.: rozetrzeć w moździerzu i przesiać do uzyskania frakcji 0,25-0,50 mm.

4. Węgiel aktywny cz.d.a. oczyszczony: 20 g węgla gotować przez 10 min z 200 ml stęż. HCl cz.d.a., a następnie po ostudzeniu przemywać wodą redestylowaną aż do zaniku reakcji na chlor.

5. Roztwory wzorcowe:

A. Roztwór wzorcowy podstawowy — 0,5434 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  cz.d.a. uprzednio rozrataro w moździerzu agatowym i podsuszonego w  $105^\circ\text{C}$  przez 2-3 godz rozpuścić w roztworze ekstrakcyjnym i uzupełnić do objętości 1000 mililitrów. Roztwór ten zawiera 100 mg S w 1000 mililitrów.

B. Roztwory wzorcowe robocze o zawartości 0, 1, 2, 5, 7,5, 10, 15, 20 mg S— $\text{SO}_4$  w 1000 ml przygotować przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu wzorcowego podstawowego roztworem ekstrakcyjnym.

##### WYKONANIE OZNACZENIA SIARKI SIARCZANOWEJ W GLEBIE

10 g powietrznie suchej gleby, przesianej przez sito o średnicy oczek 2 lub 1 mm zadaje się w kolbie stożkowej pojemności 50 ml, 25 ml roztworu ekstrakcyjnego (odczynnik 1), po czym wstrząsa się na wytrząsarce poziomej przez 30 min. Następnie dodaje się ok. 0,25 g oczyszczonego węgla aktywnego (odczynnik 4) i dalej wstrząsa przez 3 minuty. Zawiesinę glebową sączy się przez wolny od zanieczyszczeń siarczanami sączek twardy. Przesącz powinien być klarowny i bezbarwny.

10 ml przesączu odmierza się pipetą do kolbki stożkowej pojemności 50 ml, dodaje dokładnie 1 ml szczepionki (odczynnik 2) i miesza ruchem obrotowym. Tuż przed pomiarem dodaje się za pomocą możliwie dokładnej miarki ok. 0,5 g kryształków  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (odczynnik 3). Po upływie 1 minuty zawartość kolbki miesza się ponownie ruchem obrotowym aż do całkowitego rozpuszczenia kryształków chlorku barowego. Pomiaru zmętnienia dokonuje się w czasie 2-8 minut na spektrofotometrze przy długości fali 420 nm, w kuwetach o grubości warstwy mierzonej 20 bądź 10 mm, wobec roztworu ekstrakcyjnego, odczytując przepuszczalność światła, absorpcję, bądź wartości ekstynkcji.

Równoległe do każdej serii oznaczeń przygotowuje się roztwory wzorcowe. Do kolejnych kolbek stożkowych pojemności 50 ml odmierza się po 10 ml poszczególnych roztworów wzorcowych roboczych (odczynnik 5B), zawierających w tej objętości 0, 10, 20, 30, 50, 75, 100, 150 i 200  $\mu\text{g S—SO}_4$ , co odpowiada 0, 0,25, 0,50, 0,75, 1,25, 1,875, 2,50, 3,75 i 5,00 mg  $\text{S—SO}_4$  w przeliczeniu na 100 g gleby. Następnie dodaje się 1 ml szczepionki (odczynnik 2), potem  $\text{BaCl}_2$  (odczynnik 3) i postępuje dalej jak z wyciągami glebowymi.

Krzywa wzorcowa, sporządzona na podstawie uzyskanych wartości dla roztworów wzorcowych, służy do odczytania zawartości  $\text{S—SO}_4$  w glebie.

W celu sprawdzenia czystości odczynników zaleca się dla każdej serii oznaczeń przeprowadzić oznaczenie w próbce ślepej (tj. nie zawierającej gleby), która poddana będzie operacjom analogicznym jak próbki glebowe.

#### LITERATURA

- [1] Bardsley C. E., Kilmer V. J.: Sulphur supply of soils and crop yields in the Southeastern United States. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27, 1963, 197-199.
- [2] Bardsley C. E., Lancaster J. D.: Determination of reserve sulphur and soluble sulphates in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24, 1960, 265-268.
- [3] Bardsley C. E., Lancaster J. D.: Sulphur, Chapter 79. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. *Methods of Soil Analysis*, Madison, Wisc. 1965, 1111-1113.
- [4] Barrow N. J.: Studies on mineralization of sulphur from soil organic matter. *Australian J. Agr. Research.* 12, 1961, 306-319.
- [5] Beaton J. D., Burns G. R., Platon J.: Determination of sulphur in soils and plant material. *Technical Bulletin 14*, The Sulphur Institute, London 1968.
- [6] Bixby D. W., Beaton J. D.: Sulphur — containing fertilizers. Properties and applications. *Technical Bulletin 17*, The Sulphur Institute, London 1970.
- [7] Boratyński K., Ziętecka M.: Charakterystyka chemiczno-rolnicza gleb ogrodniczego zakładu doświadczalnego w Piastowie. *Zesz. nauk. WSR we Wrocławiu*, Rol. 26, 1969, 83, 7-21.
- [8] Butters B., Chenery E. M.: A rapid method for the determination of total sulphur in soils and plants. *Analyst* 84, 1959, 239-245.
- [9] Chesnin L., Yien C. H.: Turbidimetric determination of available sulphates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 15, 1950, 149-151.
- [10] Cooper M.: A comparison of five methods for determining the sulphur status of New Zealand soils. 9th International Congress of Soil Science, Adelaide, Australia 2, 1968, 263-271.
- [11] Ensminger L. E.: Some factors affecting the absorption of sulphate by Alabama soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 18, 1954, 259-264.
- [12] Ensminger L. E., Freney J. R.: Diagnostic techniques for determining sulphur deficiencies in crops and soils. *Soil Sci.* 101 (4), 1966, 283-290.
- [13] Fox R. L., Olson R. A., Rhoades H. F.: Evaluating the sulphur status of soils by plant and soil tests. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28, 1964, 243-246.
- [14] Freney J. R., Barrow N. J., Spencer K. A.: A review of certain aspect of sulphur as a soil constituent and plant nutrient. *Plant and Soil* 17, 1962, 295-308.
- [15] Grzesiuk W.: Badania nad wpływem nawożenia siarką na plony i skład chemiczny rzepaku jarego. *Zesz. nauk. WSR Olsz.* 20, 1965, 343-355.
- [16] Hesse P. R.: The effect of colloidal organic matter on the precipitation of



- barium sulphate and a modified method for determining soluble sulphate in soil. *Analyst* 82, 1957, 710-712.
- [17] Koter M., Grzesiuk W.: Nefelometryczne oznaczanie siarczanów w niektórych wyciągach glebowych. *Rocz. glebozn.* 18, 1967, 1, 25-32.
- [18] Koter M., Grzesiuk W., Chodań J.: Zawartość siarki w niektórych glebach województwa olsztyńskiego. *Zesz. nauk. WSR Olsz.* 16, 1963, 275-281.
- [19] Koter M., Panak H., Grzesiuk W., Chodań J.: Badania nad sorpcją siarczanów przez niektóre substancje próchniczne gleb za pomocą S-35. *Rocz. glebozn.* 15, 1963, 1, 37-51.
- [20] Nagnickij K. P., Szugarow J. A., Małkow W. K.: Nowyje metody analiza rastienij i poczw. Moskwa 1959.
- [21] Massoumi A., Cornfield A. H.: A rapid method for determining sulphate in water extracts of soil. *Analyst* 88 (4), 1963, 321-322.
- [22] Nearpass D. C., Fried M., Kilmer V. J.: Greenhouse measurement of available sulphur using radioactive sulphur. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 25 (4), 1961, 287-289.
- [23] Nowosielski O.: Zagadnienia siarki dostępnej w glebach polskich. I. Zawartość siarki dostępnej w zależności od rodzaju gleby i nawożenia. *Rocz. nauk rol.* 84-A-1, 1961, 35-62.
- [24] Nowosielski O.: Oznaczanie siarki dostępnej i innych jej form za pomocą grzyba *Aspergillus niger*. *Rocz. glebozn.* 10, 1961, 1, 165-171.
- [25] Rejman M.: Zagadnienie siarki w światowej literaturze rolniczej. Część I. Siarka w roślinach i w glebie. *Post. Nauk roln.* 5 (95), 1965, 59-70.
- [26] Rejman - Czajkowska M.: Zawartość i rozmieszczenie siarki w glebach wytworzonych z gliny lekkiej. *Rocz. glebozn.* 24, 1973, z. 2, 203-230.
- [27] Skłodowski P.: Rozmieszczenie siarki w profilach glebowych niektórych typów gleb Polski. *Rocz. glebozn.* 19, 1968, 1, 99-119.
- [28] Spencer K., Freney J. R.: A comparison of several procedures for estimating the sulphur status of soils. *Australian J. Agr. Research.* 11, 1960, 948-959.
- [29] Williams C. H., Steinbergs A.: Soil sulphur fractions as chemical indices of available sulphur in some Australian soils. *Australian J. Agr. Research.* 10 (1), 1959, 340-352.
- [30] Williams C. H., Steinbergs A.: The evaluation of plant-available sulphur in soils. I. The chemical nature of sulphate in some Australian soils. *Plant and Soil* 17, 1962, 279-294.

К. БОРАТЫНЬСКИ, А. ГРОМ, М. ЗЕНТЕЦКА

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОДЕРЖАНИЮ СЕРЫ В ПОЧВАХ  
 ЧАСТЬ I. МЕТОДИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
 СУЛЬФАТНОЙ СЕРЫ В ПОЧВАХ

Институт агрохимии, почвоведения и микробиологии  
 Сельскохозяйственная академия во Вроцлаве

Резюме

Были проведены методические изучения по определению сульфатной серы в почвенных вытяжках по методу Массуми и Корнфильда; по методу Бард-

слейя и Ланкастера, а также при помощи экстракции сульфатов из почвы фосфатным раствором и ацетатным буфером.

В отношении метода Массуми и Корнфильда были установлены:

- животный уголь Norit NK, рекомендованный в оригинальном методе, может быть замещен активным углем (*Carbo medicinalis*) после его очистки путем кипячения с соляной кислотой и промыванием дестилированной водой,
- навеску хлористого бария, добавляемого при аналитическом определении сульфатов, можно обменять порцией этой соли отмеренной точной меркой,
- суспензия сульфата бария оказывала хорошую стабильность во времени, что способствует в выполнении больших серии определений,
- метод показал удовлетворительную согласованность и точность определений.

В отношении метода Бардслейя и Ланкастера были установлены:

- взбалтывание образцовых растворов с активным углем, рекомендованным в методе, не является необходимым,
- метод показывал удовлетворительную точность и повторяемость, даже в случае длительных промежутков времени.

По существу методы Массуми и Корнфильда а также Бардслейя и Ланкастера показывали одинаковую точность, однако второй метод более прост в выполнении и поэтому более пригоден для массовых определений. В виду такого положения считаем целесообразным поместить в статье опись данного метода с учетом результатов наших методических исследований.

В отношении исследований по сравнению метода экстрагирования сульфатной серы из почвы фосфатным раствором по фоксу и сотр. с экстрагированием ацетатным буфером по Бардслейю и Ланкастеру были установлены:

- количества сульфатов переходящих в ацетатную вытяжку акнзались более высокими, нежели при экстрагировании фосфатным раствором,
- обнаруживается отчетливая корреляция между количествами сульфатов экстрагированных растворами ( $r = 0,799$ ).

K. BORATYŃSKI, A. GROM M. ZIĘTECKA

## STUDY ON SULPHUR CONTENT IN SOIL

### PART I. METHODOICAL INVESTIGATIONS ON SULPHATE SULPHUR DETERMINATION IN SOILS

Institute of Agricultural Chemistry, Soil Science and Microbiology  
Agricultural University of Wrocław

#### Summary

Methodical investigations on sulphate sulphur determination in soil extracts by the method of Massoumi and Cornfield and by that of Bardsley and Lancaster as well as on the extraction of sulphates from soil by phosphate solution and acetic buffer were carried out.

The testings of the Massoumi and Cornfield's method have proved as follows:

— Animal coal, Norit NK, recommended in the original method can be substituted by activated coal (*Carbo medicinalis*), preliminarily purified by boiling with muriatic acid and washing up with water.

— Weighing up barium chloride added in the course of analytical determination

of sulphates can be substituted by an exact measurement of its portion.

— Barium sulphate suspension proved a good stability in time, what enables carrying out greater series of measurements.

The method appeared to be satisfactorily exact and precise.

The testing of the Bardsley and Lancaster's method have proved as follows:

— Shaking of standard solution with activated coal, recommended in the method, is not necessary.

— The method appeared to be satisfactorily exact and precise as well as reproducible even at longer time intervals.

Although the Massoumi and Cornfield's as well as Bardsley and Lancaster's methods proved to be equally exact, nevertheless the latter appeared to be simpler in execution, and consequently more suitable for serial determinations. For this reason we regarded as purposeful to describe this method in the present article, basing on the results of our methodical investigations.

The comparison of the sulphate sulphur extracted from soils by the phosphate solution after Fox et al. with the acetate buffer extract after Bardsley and Lancaster has proved as follows:

— Amounts of sulphates passing into acetate extract are higher than those extracted by phosphate solution.

— A distinct correlation exists between amounts of sulphates extracted by either solution tested ( $r=0.799$ ).

*Prof. dr Kazimierz Boratyński*  
*Instytut Chemii Rolnej,*  
*Gleboznawstwa i Mikrobiologii AR*  
*Wrocław, ul. Grunwaldzka 53*

*Wpłynęło do PTG w grudniu 1973 r.*

