ROCZNIKI GLEBOZNAWCZE, T. XVI, z. 2 WARSZAWA 1966

KAZIMIERZ BORATYŃSKI, STEFANIA ROSZYKOWA, MARIA ZIĘTECKA [1]

BADANIA NAD PRZYSTOSOWANIEM DO OZNACZEŃ SERYJNYCH METODY GRIGGA SŁUŻĄCEJ DO OKREŚLANIA W GLEBIE PRZYSWAJALNEGO MOLIBDENU [2]

Katedra Chemii Rolniczej WSR, Wrocław

Badania nad zawartością molibdenu w glebie, a w szczególności jego formy przyswajalnej, prowadzone były w Polsce przez niewielu autorów [9, 18, 19] i na stosunkowo niewielkim materiale glebowym. Z tego też względu nie dają one podstawy do wnioskowania o stanie zasobności naszych gleb w molibden.

Jednym z zasadniczych powodów tego stanu rzeczy jest brak odpowiedniej metody oznaczania zawartości przyswajalnego molibdenu w glebie, nadającej się do wykonywania analiz seryjnych.

Do oznaczania zawartości przyswajalnego molibdenu w glebie najpowszechniej stosowana jest zarówno w kraju, jak i za granicą metoda Grigga [11, 12].

Przebieg analizy według tej metody jest następujący: 25 g gleby wytrząsa się z 250 ml odczynnika szczawianowego przez noc, po czym się sączy, 200 ml przesączu (= 20 g gleby), odparowuje się do sucha, a następnie spala w piecu elektrycznym.

Pozostałość po spaleniu podejmuje się 20% HCl, przenosi do lejka rozdzielczego, zadaje rodankiem potasu, a następnie przeprowadza redukcję ($Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ i $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$), po czym ekstrahuje się kompleks molibdeno-rodankowy z roztworu wodnego eterem etylowym, wytrząsając energicznie obie fazy w lejkach rozdzielczych przez 2 minuty. Po odrzuceniu fazy wodnej zadaje się ekstrakt eterowy ponownie rozcieńczonym HCl

[1] W 1964 r. w badaniach brał udział inż. Tadeusz Kardasz.

[2] Praca była finansowana przez Komitet Gleboznawstwa i Chemii Rolnej PAN.

z $SnCl_2$ i wytrząsa przez 1 min. Odrzuca się fazę wodną, natomiast fazę organiczną przenosi się do kuwet i kolorymetruje. Podobnie traktuje się ślepą próbę i serię roztworów wzorcowych.

Metoda ta według oryginalnego przepisu Grigga jest dość skomplikowana, kosztowna i pracochłonna. Zaproponowane przez niektórych autorów [3, 4, 10, 17, 26] modyfikacje nie wprowadziły zasadniczych zmian, idących w kierunku dostosowania tej metody do analiz seryjnych.

Dlatego też w pracach naszych, prowadzonych od 1962 r., postawiliśmy sobie za zadanie zbadanie poszczególnych etapów metody Grigga. Myślą przewodnią tych badań było wprowadzenie tam, gdzie to się okaże możliwe i celowe, odpowiednich uproszczeń, co w rezultacie mogłoby uczynić tę metodę przydatną do wykonywania oznaczeń seryjnych.

Badania przeprowadzono na materiale glebowym zróżnicowanym pod względem typu i rodzaju, składu mechanicznego, odczynu oraz zawartości próchnicy. Zawartość przyswajalnego molibdenu wahała się w badanych glebach od 0,02 do powyżej 1 ppm.

W niektórych tabelach, zamieszczonych w naszej pracy, podajemy oprócz zawartości molibdenu, wyrażonej w ppm, również ocenę zasobności posługując się przy tej ocenie liczbami granicznymi, zaproponowanymi przez Bergmanna [24] [3].

STOSUNEK GLEBY DO ROZTWORU, STĘŻENIE ODCZYNNIKA SZCZAWIANOWEGO, CZAS WYTRZĄSANIA GLEBY

Grigg [11, 12] przyjmując w swej metodzie stosunek gleby do roztworu ekstrakcyjnego jak 1 : 10 stosuje 250 ml odczynnika szczawianowego, a w konsekwencji zaleca używanie do dalszej analizy 200 ml przesączu. Powoduje to duże zużycie odczynnika szczawianowego, a odparowywanie tej ilości przesączu jest kłopotliwe.

W związku z tym niektórzy autorzy zmniejszają stosunek gleby do roztworu ekstrakcyjnego. I tak Scharrer i Höfner [29] wytrząsają glebę z roztworem ekstrakcyjnym w stosunku 1 : 5 (20 : 100). Podobny stosunek (25 : 125) zaleca dla gleb mineralnych Kabata [17], przy czym odparowuje dwie porcje przesączu po 50 ml. Pejwe i Rinkis [25] proponują również w szybkich metodach oznaczania mikroelementów wytrząsanie gleby z roztworem ekstrakcyjnym w stosunku 1 : 5. W badaniach Gorlacha [10] ilości molibdenu wyekstrahowanego przy stosunku 1 : 5 (30 : 150) różniły się nieznacznie od uzyskanych przy stosunku 1 : 10, zalecanym przez Grigga.

[3] Patrz opis sposobu oznaczania zawartości przyswajalnego dla roślin molibdenu w glebie, zamieszczony na końcu naszej pracy.

Wyniki naszych badań potwierdzają, że zwężenie stosunku gleby do roztworu ekstrakcyjnego (1 : 5), jak to zaleca Gorlach (30 : 150), nie wpływa w zasadzie na obniżenie wyników. Na 5 zbadanych przez nas gleb tylko w jednym wypadku (gleba nr 23) uzyskano nieco niższe wyniki. Jednak i wtedy ocena zasobności jest całkowicie zgodna (tab. 1).

Tabela 1

Wpływ stosunku gleby do roztworu ekstrakcyjnego na ilości oznaczonego molibdenu
Effect of soil : extraction ratio on amount of determined molybdenum

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo		Ocena zasobności* Abundance estimate	
	25 : 250	30 : 150	25 : 250	30 : 150
21	0,08	0,08	+	+
22	0,23	0,22	+	+
23	0,30	0,26	+	+
27	0,13	0,12	±	±
28	0,18	0,19	±	±

* - - Zasobność zła - Low abundance
± - Zasobność średnia - Medium abundance
+ - Zasobność dobra - High abundance

Grigg [11] zaleca całonocne wytrząsanie gleby z odczynnikiem szczawianowym. Bergmann proponuje na podstawie szeregu badań [3, 4] dwunastogodzinne wytrząsanie gleby. W Instytucie Gleboznawczym w Sofii[4] stosuje się ośmiogodzinne wytrząsanie. Scharrer i Höfner [29] skracają czas wytrząsania do 4 godz. Kabata [17] stosuje półgodzinne wytrząsanie z pozostawieniem zawiesiny na 20 godz. i ponowne wytrząsanie przez 1/2 godz.

Badania Gorlacha [10] nad wpływem długości czasu wytrząsania na ilość molibdenu przechodzącego z gleby do roztworu wykazały, że półgodzinne wytrząsanie gleby z roztworem jest w większości wypadków zbyt krótkie, natomiast wystarczające jest wytrząsanie dwugodzinne, z pozostawieniem zawiesiny na 20 godz. przed sączeniem.

W badaniach naszych porównaliśmy różne czasy wytrząsania: dwunastogodzinne (Bergmann), ośmiogodzinne (Sofia) oraz dwugodzinne plus 20 godzin (Gorlach). Zawartości molibdenu w glebie, znalezione po ośmiogodzinnym okresie wytrząsania, są niemal identyczne jak po dwunastogodzinnym. Stosując czas wytrząsania 2 godz. plus 20 godzin uzyskano w dwu wypadkach (gleba nr 5 i 11) wyniki nieco mniejsze. Jed-

[4] Wiadomość uzyskana prywatnie.

nak tylko w jednym wypadku (gleba nr 5) ocena zasobności przy tym ostatnim sposobie wytrząsania jest różna od pozostałych (tab. 2).

Pejwe i Rinkis [25] w opracowanej metodzie szybkiego oznaczania zawartości molibdenu w glebie stosują obok zawężenia stosunku gleby do roztworu (1 : 5) także zmniejszenie o połowę stężenia odczynnika szczawianowego. Takie obniżenie stężenia powodowało w badaniach Gorlacha [10] w niektórych przypadkach znaczne zmniejszenie ilości molibdenu przechodzącego do roztworu.

Tabela 2

Wpływ czasu wytrząsania na ilości oznaczonego Mo w glebie
Influence of shaking time on amount of determined soil molybdenum

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo			Ocena zasobności Abundance estimate		
	czas wytrząsania w godzinach shaking time in hours					
	12	8	2+20	12	8	2+20
1	0,12	0,12	0,13	±	±	±
3	0,08	0,06	0,06	+	+	+
4	0,16	0,15	0,16	±	±	±
5	0,17	0,18	0,14	±	±	-
11	0,15	0,14	0,11	+	+	+

* ± + - jak w tab. 1
as in table 1

W naszych badaniach zmniejszenie o połowę stężenia odczynnika szczawianowego (przy równoczesnej zmianie stosunku gleby do roztworu i czasu wytrząsania), spowodowało w porównaniu do normalnego stężenia wprawdzie tylko w jednym wypadku niezgodność wyceny zasobności (gleba nr 7 ZR), z 15 jednak zbadanych gleb w czterech wypadkach (3 ZR, 7 ZR, 18 ZR, 6 W) znalezione zawartości molibdenu są wyraźnie mniejsze (tab. 3).

Przedstawione badania potwierdzają możliwość uproszczenia I etapu metody Grigga, co w pewnym stopniu ułatwia dalsze etapy pracy. Uproszczenie to polegałoby na skróceniu czasu wytrząsania do 2 godz., z pozostawieniem zawiesiny na dalsze 20 godz. i zawężeniu stosunku gleby do odczynnika szczawianowego (1 : 5) zgodnie z sugestiami Gorlacha [10]. Przy tym uproszczeniu istnieje wprawdzie przy wyższej zawartości molibdenu w glebie pewna możliwość niecałkowitej ekstrakcji Mo z gleby, wydaje się jednak, że dla oceny zasobności gleb w molibden nie ma to większego znaczenia.

Nie wydaje się natomiast celowa zmiana stężenia roztworu ekstrakcyjnego.

ODPAROWYWANIE I SPALANIE PRZESĄCZU GLEBOWEGO

Odparowywanie 200 ml przesączu glebowego na łaźni wodnej, a następnie spalenie suchej pozostałości w piecu elektrycznym, jak to zaleca G r i g g [11], jest i czasochłonne, i kłopotliwe. Zmniejszenie ilości odpa-

T a b e l a 3

Zawartość molibdenu w wyciągach glebowych w zależności od stężenia odczynnika szczawianowego
Molybdenum content in soil extracts in dependence on concentration of the oxalate extractant

Stężenie Concentration / Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo		Ocena zasobności Abundance extimate	
	1 *	1/2 **	1 *	1/2 **
21	0,05	0,06	±	±
22	0,24	0,22	+	+
23	0,30	0,30	+	+
27	0,11	0,13	±	±
28	0,18	0,19	±	±
6 W	0,32	0,27	+	+
7 W	0,29	0,30	±	±
8 W	0,16	0,15	+	+
17 W	>1,00	>1,00	+	+
20 W	0,27	0,27	+	+
3 ZR	0,28	0,23	+	+
7 ZR	0,36	0,28	+	±
11 ZR	0,19	0,17,	+	+
16 ZR	0,04	0,02	±	±
18 ZR	0,20	0,16	±	±

* Stosunek gleby : odczynnika 25:250, czas wytrząsania 8 godz.
Soil : extractant ratio 25:250, shaking time 8 hours

** Stosunek gleby : odczynnika 30:150, czas wytrząsania 2+20 godz.
Soil : extractant ratio 30:150, shaking time 2+20 hours leaving

\+ - jak w tab. 1 - as in table 1.

rowywanego przesączu przy stosunku gleby do roztworu jak 1 : 10 może w wypadku małej zawartości molibdenu w glebie obniżyć dokładność oznaczenia.

Zawężenie stosunku gleby do roztworu (1 : 5), pociągające za sobą zmniejszenie ilości odparowywanego przesączu glebowego, nie rozwiązuje w pełni tego zagadnienia.

Ze względu na pełzający charakter osadu soli amonowych zagęszczenie przesączu przeprowadzane jest na ogół przez odparowywanie go w zlewkach na łaźni wodnej i przenoszenie w końcowej fazie do parownic, odparowywanie do sucha i spalanie w piecu.

Zastąpienie spalania suchej pozostałości w piecu odparowywaniem przesączu z 30% wodą utlenioną lub wodą utlenioną i stężonym kwasem azotowym, jak to zalecają niektórzy autorzy [17, 27], nie jest ułatwieniem pomijając to, że nie ma się pewności całkowitego utlenienia w trakcie tego zabiegu.

Badania nasze wykazały, że odparowywanie przesączu glebowego i wyprażanie osadu można przeprowadzić w zlewkach nie tylko produkcji zagranicznej Raso-Therm, jak to podaje Gorlach [10], ale również produkcji krajowej (Silvit, Termisil).

Po odparowaniu przesączu przenosi się zlewki wraz z osadem na łaźnię piaskową, po czym można je wkładać bezpośrednio do gorącego pieca w celu całkowitego wyprażenia osadu.

Porównanie obu sposobów odparowywania i spalania (zlewki+parownice bądź tylko zlewki) dało całkowitą zgodność wyników w ilościach znalezionego molibdenu w glebie (tab. 4).

Tabela 4

Porównanie różnych sposobów odparowywania i spalania przesączu przy oznaczeniu zawartości Mo w glebie
Comparison of different filtrate vaporizing and igniting in determination of soil Mo content

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo	
	zlewki + parownice evaporating dish	zlewki - beakers
21	0,07	0,07
22	0,22	0,23
23	0,28	0,28
27	0,13	0,12
28	0,17	0,19

Zastosowanie tylko zlewek znacznie upraszcza odparowywanie przesączu glebowego i spalanie suchej pozostałości. Przy zachowaniu stosunku gleby do roztworu ekstrakcyjnego jak 1 : 5 i odparowywaniu 100 ml przesączu najwygodniejsze są zlewki o pojemności 150 ml.

PRZYDATNOŚĆ RÓŻNYCH REDUKTORÓW

W toku analizy przeprowadza się redukcję molibdenu sześcio- do pięciowartościowego oraz żelaza trój- do dwuwartościowego.

G r i g g [11] zaleca do redukowania chlorek cynawy. Niektórzy z autorów stosują także inne reduktory, jak aceton [7], photorex [28] oraz kwas l-askorbinowy [30], znajdujący ostatnio coraz szersze zastosowanie jako reduktor w analizie chemicznej [2].

W badaniach naszych, przy zachowaniu jednakowych pozostałych warunków analizy, podjęliśmy próbę zastosowania obok chlorku cynawego także innych reduktorów, jak 20% roztworu kwasu l-askorbinowego, mieszaniny photorexu z chlorkiem cynawym, używanej przy oznaczaniu zawartości fosforu metodą Egnera-Rhiema, oraz 20-procentowego roztworu tiosiarczanu sodu.

T a b e l a 5

Zawartość Mo w glebie w zależności od stosowanego reduktora
Soil Mo content in dependence on reducer used

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo				Ocena zasobności - Adundance estimate			
	reduktory - reducer							
	$SnCl_2$	$Na_2S_2O_3$	photo-rex + $SnCl_2$	kwas l-askorbinowy l-ascorbic acid	$SnCl_2$	$Na_2S_2O_3$	photo-rex + $SnCl_2$	kwas l-askorbinowy l-ascorbic acid
21	0,06	0,08	0,05	0,07	±	±	±	±
22	0,24	0,22	0,21	0,24	+	+	+	+
23	0,31	0,28	0,27	0,27	+	+	+	+
24	0,17	0,20	0,21	0,20	+	+	+	+
25	0,18	0,18	0,17	0,20	+	+	+	+
26	0,16	0,17	0,18	0,19	±	±	±	±
27	0,13	0,16	0,16	0,16	±	±	±	±
28	0,18	0,17	0,14	0,20	±	±	-	±
29	0,17	0,17	0,17	0,18	±	±	±	±
30	0,24	0,21	0,21	0,22	+	+	+	+

+ - jak w tab. 1, as in table 1.

Tiosiarczan sodu, pomimo że dał zgodne wyniki z chlorkiem cynawym (tab. 5), nastręcza pewne trudności w toku analizy, powodowane wytrącaniem się siarki, co utrudnia dalsze operacje związane z ekstrakcją kompleksu barwnego i kolorymetrowaniem.

Przy użyciu photorexu otrzymano również zgodne wyniki (tab. 5), redukcja jednak przy użyciu tego reduktora zachodziła stosunkowo wolno, a niekiedy następowało także wytrącanie się siarki.

Tych trudności nie nastręcza kwas l-askorbinowy. Redukcja nastę-

powała stosunkowo szybko, a wyniki były zgodne z uzyskanymi przy stosowaniu chlorku cynawego (tabl. 5).

Podobnie i w dalszych badaniach (tab. 6), w których porównywano wyniki oznaczania zawartości molibdenu przy użyciu chlorku cynawego bądź kwasu l-askorbinowego, uzyskano również przy różnym czasie wytrząsania gleby w obu wypadkach wyniki zgodne.

Tabela 6

Zawartość przyswajalnego molibdenu w glebie w zależności od stosowanego reduktora
Soil content of available molybdenum in dependence on reducer used

Reduktor / Reducer — Nr gleby / Soil Nr.	ppm Mo		Ocena zasobności / Abundance estimate	
	$SnCl_2$ *	kwas l-askorbinowy ** / l-ascorbic acid	$SnCl_2$ *	kwas l-askorbinowy ** / l-ascorbic acid
21	0,07	0,05	±	±
22	0,26	0,23	+	+
23	0,30	0,28	+	+
24	0,17	0,16	+	+
25	0,18	0,17	+	+
26	0,15	0,14	±	±
27	0,15	0,13	±	±
28	0,19	0,17	±	±
29	0,17	0,15	±	±
30	0,25	0,24	+	+

* - Czas wytrząsania 12 godz. - Shaking time 12 hrs
** - Czas wytrząsania 2 + 20 godz. - Shaking time 2 + 20 hrs leaving
+ - jak w tab. 1, as in table 1.

Dobricka [6] zwraca uwagę na to, że przy użyciu jako reduktora kwasu l-askorbinowego następuje z biegiem czasu zmniejszenie intensywności zabarwienia ekstraktu. W naszych badaniach pomiar ekstynkcji dokonywany był w czasie nie dłuższym niż 30—60 min od początku ekstrakcji i w tym czasie nie obserwowaliśmy tego zjawiska. Sprawa wymaga jednak dalszych badań.

ORGANICZNE EKSTRAKTORY KOMPLEKSU BARWNEGO

Do ekstrakcji barwnego kompleksu molibdeno-rodankowego z roztworu wodnego Grigg [11, 12] stosował eter etylowy. Stwierdził on również [13] przydatność do tego celu alkoholu izoamylowego. Inni autorzy [1, 5, 8, 26] używają również innych rozpuszczalników, jak eter izopropylowy, alkohol butylowy, octan butylowy, octan amylowy.

W badaniach wstępnych, przeprowadzonych na niewielkiej ilości

Tabela 7a

Przydatność różnych rozpuszczalników organicznych do ekstrakcji kompleksu barwnego
Suitability of different organic solvents for extraction of a colored complex

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo			
	rozpuszczalniki organiczne - organic solvents			
	eter etylowy ethyl ether	alkohol izoamylowy isoamyl alcohol	octan izoamylowy isoamyl acetate	octan butylowy butyl acetate
1	0,12	0,12	0,14	0,14
3	0,06	0,06	0,08	0,07
4	0,15	0,16	0,16	0,17
5	0,18	0,13	0,15	0,14
11	0,14	0,12	0,16	0,13

Tabela 7b

Przydatność różnych rozpuszczalników organicznych
do ekstrakcji kompleksu barwnego
Suitability of different organic solvents for
extraction of a colored complex

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo		
	rozpuszczalniki organiczne organic solvents		
	eter etylowy ethyl ether	alkohol izoamylowy isoamyl alcohol	alkohol izoamylowy + CCl_4 iscamyl alcohol + CCl_4
21	0,07	0,06	0,05
22	0,22	0,24	0,22
23	0,28	0,30	0,28
27	0,13	0,12	0,12
28	0,17	0,19	0,18
6 W	0,34	0,35	0,33
7 W	0,27	0,29	0,28
8 W	0,14	0,17	0,13
17 W	$>1,0$	$>1,0$	$>1,0$
20 W	0,30	0,28	0,29
3 ZR	0,27	0,31	0,30
7 ZR	0,33	0,39	0,41
11 ZR	0,22	0,22	0,21
16 ZR	0,04	0,04	0,04
18 ZR	0,20	0,20	0,22

próbek glebowych, mogliśmy potwierdzić przydatność obok eteru etylowego także alkoholu izoamylowego, octanu izoamylowego i octanu butylowego jako ekstraktorów kompleksu barwnego (tab. 7a).

Obok eteru etylowego stosowany jest najpowszechniej alkohol izoamylowy [6, 9, 10, 21, 22, 23, 25, 27], którego własności niektórzy autorzy poprawiają mieszając go z czterochlorkiem węgla w stosunku 1:1 (sam CCl_4 nie ekstrahuje kompleksu barwnego).

Dlatego też w dalszych badaniach, przeprowadzonych na większym materiale glebowym, ograniczaliśmy się do porównania tych trzech wymienionych ekstraktorów. Uzyskane wyniki są zgodne (tab. 7b).

Przy wyborze organicznego rozpuszczalnika, zwłaszcza do analiz seryjnych, należy wziąć pod uwagę cały szereg czynników, jak możliwość nabycia i koszt odczynnika, względy zdrowotne, dodatkowe zabiegi (np. sączenie, wirowanie), a nawet upodobania czy uczulenia osoby wykonującej analizy.

Dodatnią stroną eteru jest otrzymywanie klarownych roztworów, co czyni zbędne ich sączenie lub wirowanie. Ujemną stroną eteru, poza jego szkodliwością dla zdrowia, jest duża lotność i rozpuszczalność w wodzie, a w związku z tym konieczność stosowania większej objętości niż innych rozpuszczalników, przy czym możliwość odzyskania odczynnika przez regenerację jest mniejsza.

Przy stosowaniu alkoholu izoamylowego bądź octanu izoamylowego nie otrzymuje się na ogół klarownych roztworów, co stwarza konieczność dodatkowego ich wirowania, które nie zawsze w pełni jest skuteczne. W tym ostatnim wypadku pewne sklarowanie roztworu otrzymuje się dopiero po dodaniu kilku kropli alkoholu etylowego, zgodnie z zaleceniami Dobrickiej [6]. Natomiast mieszanina alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla w stosunku 1 : 1 jest znacznie wygodniejsza w użyciu, gdyż wystarczy, w razie potrzeby, do pełnego wyklarowania przesączenie jej przez małe sączki bibułowe. Dodać można, że mieszanina ta, jako cięższa od wody (c. wł. 1,19), stanowi warstwę dolną, gdy tymczasem wszystkie inne wyżej wymienione rozpuszczalniki są lżejsze od wody.

SPOSÓB EKSTRAKCJI KOMPLEKSU BARWNEGO

Ekstrakcję kompleksu barwnego z wyciągów glebowych rozpuszczalnikiem organicznym przeprowadza się na ogół w lejkach rozdzielczych skłócając obie fazy w ciągu dwu minut. To skłócenie dokonywane jest przeważnie ręcznie. Taki sposób ekstrakcji nie zapewnia jednolitego traktowania próbek glebowych, a dla analiz seryjnych jest nieprzydatny.

Ostatnio K a r d a s z [20] opracował sposób, pozwalający na przeprowadzenie większej serii ekstrakcji przez zastąpienie lejków rozdzielczych kolbkami, a ręcznego wytrząsania — wytrząsaniem mechanicznym.

T a b e l a 8

Wpływ sposobu ekstrakcji kompleksu barwnego rozpuszczalnikiem organicznym
Influence of different modes of colored complex extraction with an organic solvent

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo	
	ekstrakcja kompleksu barwnego extracted of colored complex	
	w lejkach rozdzielczych in separatory funnels	w kolbkach in conical flasks
21	0,08	0,08
22	0,22	0,21
25	0,27	0,28
27	0,12	0,12
28	0,17	0,16
6 W	0,35	0,34
7 W	0,26	0,27
8 W	0,10	0,14
17 W	>1,0	>1,0
20 W	0,30	0,30
3 ZR	0,30	0,27
7 ZR	0,37	0,39
11 ZR	0,23	0,22
18 ZR	0,19	0,20

W badaniach naszych mogliśmy potwierdzić przydatność tego sposobu przeprowadzania ekstrakcji także przy oznaczaniu zawartości molibdenu w glebie (tab. 8).

Przeprowadzanie ekstrakcji w kolbkach zamiast w lejkach rozdzielczych pozwala na znaczne skrócenie czasu analizy.

DODATEK AZOTANU I FLUORKU SODOWEGO DO WYCIĄGÓW GLEBOWYCH W TOKU ANALIZY

Zdaniem niektórych autorów [1, 14] przy użyciu chlorku cynawego może zachodzić redukcja molibdenu sześciowartościowego nie tylko do pięciowartościowego, ale również do wartościowości niższych. Powoduje to tworzenie się kompleksów słabiej zabarwionych. Stabilizatorami są

Tabela 9

Wpływ dodatku fluorku i azotanu sodu na oznaczenia zawartości Mo
Influence of addition of sodium fluoride and nitrate on determination of Mo content

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo		Ocena zasobności Abundance estimate	
	bez dodatku no addition of NaF i $NaNO_3$	z dodatkiem addition of NaF i $NaNO_3$	bez dodatku no addition of NaF i $NaNO_3$	z dodatkiem addition of NaF i $NaNO_3$
21	0,06	0,05	±	±
22	0,24	0,24	+	+
23	0,30	0,30	+	+
27	0,12	0,11	±	±
28	0,19	0,18	±	±
6 W	0,35	0,32	+	+
7 W	0,29	0,29	±	±
8 W	0,17	0,16	+	+
17 W	>1,00	>1,00	+	+
20 W	0,28	0,27	+	+
3 ZR	0,31	0,28	+	+
7 ZR	0,39	0,36	+	+
11 ZR	0,22	0,19	+	+
16 ZR	0,04	0,04	±	±
18 ZR	0,20	0,20	±	±

+ - jak w tab. 1, as in table 1.

Tabela 10

Powtarzalność oznaczeń zawartości przyswajalnego molibdenu w glebie
Reproducibility of determination of available soil molybdenum

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo			
	4.IX	11.IX	7.X	2.XI
21	0,07	0,08	0,06	0,06
22	0,22	0,22	0,22	0,24
23	0,28	0,27	0,30	0,30
27	0,13	0,12	0,13	0,12
28	0,17	0,17	0,19	0,19

azotany, co uzasadnia celowość stosowanego przez niektórych autorów [6, 9, 10, 22, 23] dodatku azotanu sodowego do wyciągów glebowych przed przeprowadzeniem redukcji.

Przy oznaczaniu całkowitej zawartości molibdenu w glebie przechodzi do roztworu tytan, a także i chrom. Oba te pierwiastki tworzą z rodankiem kompleksy o barwie żółtozielonej, co może wpłynąć na wyniki oznaczania zawartości molibdenu. W celu uniknięcia wpływu tych pierwiastków Grigg [13] i Dobricka [6] stosują dodatek fluorku sodowego do badanego roztworu przed zadaniem go rodankiem.

Przy ekstrakcji z gleby molibdenu przyswajalnego dla roślin według metody Grigga [11, 12] istnieje małe prawdopodobieństwo przechodzenia do wyciągu większych ilości tytanu i chromu; sprawa ta wymagałaby jednak szczegółowych badań.

W naszych badaniach przy łącznym dodatku fluorku i azotanu sodowego uzyskaliśmy oznaczenia zawartości molibdenu bardzo zbliżone do otrzymanych bez obu tych dodatków. Były one jednak średnio o 0,01 ppm Mo niższe. Nie wpłynęło to jednak na ocenę zasobności, która dla obu sposobów wykonania analizy wypadła jednakowo (tab. 9).

POWTARZALNOŚĆ WYNIKÓW I ZGODNOŚĆ OZNACZEŃ W RÓŻNYCH LABORATORIACH

Przy starannej pracy powtarzalność oznaczeń zawartości przyswajalnego molibdenu w glebie jest bardzo dobra. W tabeli 10 podajemy oznaczenia zawartości molibdenu, wykonane w odstępach kilku do kilkunastu dni. Wyniki te wskazują również na to, że pewne modyfikacje nie miały wpływu na oznaczenia. W pierwszych dwu terminach (4.IX. i 11.IX) jako rozpuszczalnik organiczny stosowano eter, a ekstrakcję przeprowadzano w lejkach rozdzielczych. W następnych dwu (7.X i 2.XI) stosowany był alkohol izoamylowy, a ekstrakcję przeprowadzano w kolbkach.

Oznaczenia zawartości molibdenu (tab. 11), wykonane w powietrznie suchych próbkach glebowych, które następnie przechowywano starannie w ciągu jednego roku (słoiki szklane), po czym znowu analizowano, wykazują bardzo dobrą zgodność. Wskazuje to z jednej strony na możliwość uzyskania powtarzalnych wyników, a z drugiej na to, że czas przechowywania próbek glebowych nie wpływa na zmianę zawartości molibdenu przyswajalnego dla roślin.

Dobrą zgodność wyników uzyskać można nie tylko w tym samym, ale także w różnych laboratoriach. Prowadzone w ramach współpracy międzynarodowej badania nad zawartością składników pokarmowych w glebie, a między innymi molibdenu, wykazują dobrą zgodność oznaczeń, prowadzonych w różnych krajach. Przykładem tego mogą być da-

ne, umieszczone w tab. 12, w której przytoczono oznaczenia zawartości molibdenu przyswajalnego w 60 próbkach gleby, wykonane w naszej Katedrze i w Instytucie Żywienia Roślin w Jenie (kierownik prof. dr W. Bergmann).

Tabela 11

Oznaczenia zawartości przyswajalnego molibdenu w glebie wykonane w różnym czasie
Determination of available soil molybdenum made in different times

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo		Ocena zasobności Abundence estimate	
	1963	1964	1963	1964
21	0,06	0,07	±	±
22	0,24	0,22	+	+
23	0,31	0,28	+	+
27	0,13	0,13	±	±
28	0,18	0,17	±	±
6 W	0,35	0,34	+	+
7 W	0,26	0,27	±	±
8 W	0,10	0,14	±	±
17 W	>1,0	>1,0	+	+
20 W	0,30	0,30	+	+
3 ZR	0,30	0,27	+	+
7 ZR	0,37	0,39	+	+
11 ZR	0,23	0,22	+	+
18 ZR	0,19	0,20	±	±

+ - jak w tab. 1, as in table 1.

Występujące w niektórych wypadkach pewne różnice w ilościach absolutnych znalezionego Mo (ppm) nie miały zasadniczego wpływu na ocenę zasobności gleb w molibden. Na 60 zbadanych próbek glebowych wycena ta różniła się jedynie w 7 wypadkach i to tylko o jedną klasę (tab. 12), przy czym wpływ na tę wycenę mogły mieć także pewne różnice w oznaczeniach pH w obu laboratoriach.

SZYBKIE METODY OZNACZANIA ZAWARTOŚCI PRZYSWAJALNEGO MOLIBDENU W GLEBIE

Pejwe i Rinkis [25] w opracowanych przez siebie szybkich metodach określania zawartości mikroelementów w glebie podają następujący sposób oznaczania zawartości molibdenu przyswajalnego dla roślin:

Tabela 12

Oznaczenie zawartości przyswajalnego molibdenu w glebach wykonane w różnych laboratoriach
Determination of available soil molybdenum made in different laboratories

Lp. Orede Nr.	Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo		Ocena zasobności Abundance estimate		Lp. Orede Nr.	Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo		Ocena zasobności Abundance estimate		Lp. Orede Nr.	Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo		Ocena zasobności Abundance estimate	
		Wrocław	Jena	Wrocław	Jena			Wrocław	Jena	Wrocław	Jena			Wrocław	Jena	Wrocław	Jena
1	1 R	0,22	0,18	±	±	21	1 W	0,08	0,08	±	±	41	1 ZR	0,28	0,24	±	±
2	2 R	0,38	0,35	±	±	22	2 W	0,08	0,05	±	±	42	2 ZR	0,25	0,22	±	±
3	3 R	0,23	0,21	±	±	23	3 W	0,09	0,03	±	±	43	3 ZR	0,30	0,27	+	+
4	4 R	0,08	0,06	±	-	24	4 W	0,09	0,06	+	+	44	4 ZR	0,26	0,20	±	±
5	5 R	0,27	0,26	±	±	25	5 W	0,82	0,68	+	+	45	5 ZR	0,28	0,26	+	+
6	6 R	0,14	0,13	+	+	26	6 W	0,35	0,42	+	+	46	6 ZR	0,33	0,30	+	+
7	7 R	0,34	0,33	+	+	27	7 W	0,26	0,20	±	+	47	7 ZR	0,37	0,36	+	+
8	8 R	0,10	0,09	±	±	28	8 W	0,10	0,11	±	±	48	8 ZR	0,24	0,12	±	±
9	9 R	0,42	0,51	+	+	29	9 W	0,15	0,13	+	±	49	9 ZR	0,19	0,16	-	-
10	10 R	0,25	0,20	±	±	30	10 W	0,16	0,06	±	±	50	10 ZR	0,25	0,19	+	+
11	11 R	0,11	0,09	-	-	31	11 W	0,46	0,40	+	+	51	11 ZR	0,23	0,19	+	+
12	12 R	0,14	0,09	+	±	32	12 W	0,17	0,08	±	±	52	12 ZR	0,11	0,09	-	-
13	13 R	0,10	0,09	±	±	33	13 W	0,14	0,08	+	±	53	13 ZR	0,08	0,07	-	-
14	14 R	0,17	0,15	±	±	34	14 W	0,14	0,10	±	±	54	14 ZR	0,07	0,05	±	±
15	15 R	0,21	0,19	±	±	35	15 W	0,15	0,11	-	-	55	15 ZR	0,19	0,14	-	-
16	16 R	0,22	0,20	±	±	36	16 W	0,16	0,11	+	±	56	16 ZR	0,16	0,03	±	±
17	17 R	0,14	0,14	±	±	37	17 W	>1,00	>1,00	+	+	57	17 ZR	0,13	0,09	±	±
18	18 R	0,31	0,25	+	±	38	18 W	0,59	0,46	+	+	58	18 ZR	0,19	0,19	±	±
19	19 R	0,28	0,12	+	±	39	19 W	0,08	0,02	±	±	59	19 ZR	0,14	0,09	±	±
20	20 R	0,23	0,24	+	+	40	20 W	0,30	0,25	+	+	60	20 ZR	0,16	0,14	±	±

10 g gleby wytrząsa się z 50 ml roztworu ekstrakcyjnego (o stężeniu o połowę mniejszym w stosunku do proponowanego przez Grigga) przez 30 min. Następnie odparowuje się na łaźni wodnej 20—30 ml przesączu z dodatkiem 30% wody utlenionej i stężonego kwasu siarkowego. Suchą pozostałość podejmuje się HCl i oznacza zawartość molibdenu metodą rodankową ekstrahując kompleks barwny w probówkach alkoholem izoamylowym. Intensywność zabarwienia fazy organicznej mierzy się w komparatorze porównując ze skalą wzorców.

Tabela 13

Porównanie oznaczenia zawartości molibdenu w glebie metodą Grigga oraz Pejwego i Rinkisa bądź Rinkisa
Comparative results of determination of available soil molybdenum content (Grigg, Pejwe and Rinkis, Rinkis)

Nr gleby Soil Nr.	ppm Mo			Ocena zasobności - Abundance estimate		
	metody - methods					
	Grigg	Pejwe i Rinkis	Rinkis	Grigg	Pejwe i Rinkis	Rinkis
1	0,12	0,09		±	±	
3	0,06	0,06		+	+	
4	0,15	0,16		±	±	
5	0,18	0,15		±	-	
11	0,14	0,15		+	+	
11 NRD	0,05	0,05		±	±	
7 GDR	0,16	0,16		+	+	
13 NRD	0,50	>0,40		+	+	
21	0,06	0,08	0,06	±	+	±
22	0,24	0,24	0,24	+	+	+
23	0,31	0,40	0,36	+	+	+
24	0,17	0,24	0,18	+	+	+
25	0,18	0,16	0,15	+	+	+
26	0,16	0,16	0,12	±	±	±
27	0,13	0,12	0,12	±	±	±
28	0,18	0,18	0,20	±	±	±
29	0,17	0,20	0,16	±	±	±
30	0,24	0,24	0,22	+	+	+

+ - jak w tab. 1, as in table 1.

Rinkis [27] wprowadził później pewne zmiany do tej metody, polegające na zastosowaniu odczynnika szczawianowego o stężeniu proponowanym przez Grigga, dodatku stężonego kwasu azotowego, a nie siarkowego do odparowywania wyciągów, dodatku kwasu fosforowego przed ekstrakcją kompleksu barwnego alkoholem izoamylowym i uzupełnieniu roztworu do określonej objętości przed ekstrakcją rozpuszczalnikiem organicznym oraz uwzględnieniu większej ilości stężeń wzorców przy tym samym zakresie skali.

Przeprowadzone przez nas porównawcze oznaczenia zawartości przyswajalnego molibdenu w glebie metodą Grigga, Pejwego i Rinkisa oraz Rinkisa wykazały całkowitą zgodność wyników (tab. 13).

Jak jednak wykazują nasze badania, metoda Pejwego i Rinkisa bądź Rinkisa mimo pozornej prostoty jest dość kłopotliwa w wykonaniu. Zgodnie z zaleceniem autorów, odparowanie przesączu glebowego przeprowadza się w kolbkach stożkowych (zabezpieczenie przed pryskaniem), a dodawanie wody utlenionej trzeba powtarzać kilkakrotnie aż do pełnego odbarwienia (utlenienia) roztworu. Ekstrahowanie kompleksu barwnego w probówkach, zalecane przez wymienionych autorów, wymaga dużej uwagi, a faza organiczna często wykazuje zmętnienie.

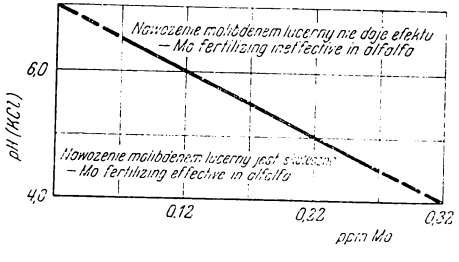
Naszym zdaniem, proponowane przez nas zmiany i uproszczenia czynią metodę Grigga niemniej szybką od metody Rinkisa, przydatną do oznaczeń seryjnych i zapewniającą przy odpowiednim wyposażeniu pracowni większą dokładność oznaczeń.

OCENA ZASOBNOŚCI GLEB W MOLIBDEN

Wartości graniczne, powyżej których nawożenie molibdenem lucerny nie daje efektu, przedstawił Grigg [11, 12] w postaci wykresu (rys. 1). Dla koniczyny granica krytyczna leży o ok. 0,02 ppm Mo niżej dla każdej jednostki pH.

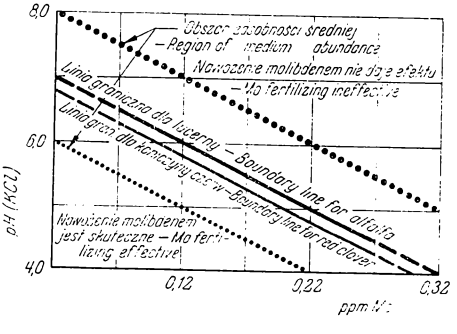
Rysunek 1 zgodnie z danymi Grigga i innych autorów, wyraźnie podkreśla dużą zależność zaopatrzenia roślin uprawnych w molibden od pH gleby.

Bergmann [4] przyjmując jako podstawę dane Grigga i jego wykres zaproponował wydzielenie obszaru o średniej zasobności w molibden, obejmującego zawartości molibdenu w glebie leżące nieco powy-



Rys. 1. Współzależność między zawartością Mo, pH gleby i skutecznością nawożenia molibdenem lucerny (J. L. Grigg)

Correlation between Mo contents, soil pH and effectivity of molybdenum fertilizing of alfalfa (J. L. Grigg)



Rys. 2. Współzależność między zawartością Mo, pH gleby i skutecznością nawożenia molibdenem (W. Bergmann)

Correlation between Mo contents, soil pH and effectivity of molybdenum fertilizing (W. Bergmann)

żej i poniżej granicy podanej przez Grigga. Podział ten według jego propozycji przedstawiono na rys. 2.

Na podstawie rys. 2, uzależniającego wycenę zasobności gleb w molibden od pH gleby i zawartego w niej molibdenu, zaproponował Bergmann [24] posługiwanie się tzw. liczbowym wskaźnikiem molibdenowym gleby, zwanym przez niego „Molybdänbodenzahl" (Mo/BZ). Wskaźnik ten umożliwia wycenę zasobności gleb w Mo bez posługiwania się wykresem lub tabelarycznym zestawieniem. Ten liczbowy wskaźnik molibdenowy gleby stanowi sumę wartości pH gleby i zawartego w nim molibdenu, wyrażoną w ppm pomnożonym przez 10. Liczbowy wskaźnik molibdenowy gleby równa się pH + (10×ppm Mo).

Obliczone w ten sposób liczbowe wskaźniki molibdenowe gleby przy wartościach do 6,2 wskazują na niską, od 6,3 do 8,2 — średnią i powyżej 8,2 — dobrą zasobność gleb w molibden.

Pozostaje kwestią otwartą, czy podana przez Grigga [11, 12] linia graniczna, a następnie przez Bergmanna [24] liczby graniczne będą również dla warunków polskich w pełni przydatne. Wobec braku jakichkolwiek materiałów pod tym względem proponujemy, do czasu zgromadzenia odpowiednich materiałów uzasadniających zmianę, przyjęcie liczb granicznych podanych przez Bergmanna jako obowiązujących przy wycenie zasobności gleb w molibden na podstawie oznaczenia zawartości molibdenu w glebie metodą Grigga.

WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że

1. Stosunek gleby do roztworu jak 25 : 250 (1 :10), jak to podaje oryginalna metoda Grigga, może być zastąpiony przez stosunek 30 : 150 (1 : 5). Pozwala to na zmniejszenie objętości odparowywanego przesączu przy zachowaniu tej samej dokładności oznaczania.

Całonocne wytrząsanie gleby z roztworem ekstrakcyjnym można zastąpić wytrząsaniem przez 2 godziny, z pozostawieniem zawiesiny glebowej na dalsze 20 godzin.

Obniżenie natomiast o połowę stężenia odczynnika szczawianowego powoduje w niektórych wypadkach zmniejszenie ilości molibdenu przechodzącego do wyciągu glebowego.

2. Wygodniej jest przeprowadzać odparowywanie przesączu glebowego i następnie jego spalanie w tych samych zlewkach niż odparowywanie w zlewkach, a spalanie w parownicach. Mogą znaleźć tutaj zastosowanie zlewki produkcji krajowej (Silvit, Termisil).

3. Jako reduktory oprócz chlorku cynawego mogą być stosowane w toku analizy również i inne, jak mieszanina photorexu z chlorkiem cy-

nawym, tiosiarczan sodu i kwas l-askorbinowy. Photorex z chlorkiem cynawym i tiosiarczan sodu okazały się mniej przydatne do analiz seryjnych.

4. Do ekstrakcji kompleksu barwnego molibdeno-rodankowego mogą być stosowane obok eteru etylowego także i inne rozpuszczalniki organiczne, jak octan butylowy, octan izoamylowy, alkohol izoamylowy, mieszanina alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla (1 : 1). Najbardziej przydatne do analiz seryjnych okazały się eter etylowy oraz mieszanina alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla (1 : 1),

5. Przeprowadzanie ekstrakcji kompleksu barwnego rozpuszczalnikiem organicznym w kolbkach stożkowych z wytrząsaniem mechanicznym zamiast w lejkach rozdzielczych okazało się ułatwieniem przy analizach seryjnych.

6. Dodatek azotanu i fluorku sodu w toku analizy do wyciągów glebowych w nieznacznym tylko stopniu wpływa na uzyskane wyniki.

7. Przy starannej i skrupulatnej pracy powtarzalność oznaczeń zawartości przyswajalnego molibdenu w glebie metodą Grigga jest bardzo dobra. Dobrą zgodność wyników uzyskać można nie tylko w tym samym laboratorium, ale także w różnych laboratoriach.

8. Przechowywanie próbek glebowych w stanie wysuszonym nawet przez dłuższy okres czasu nie wpływa na zawartość przyswajalnego molibdenu.

9. Całość przeprowadzonych badań wykazała, że istnieje możliwość wprowadzenia szeregu uproszczeń do pierwotnej metody Grigga, co czyni ją przydatną do oznaczeń seryjnych. Na tym tle nie wydaje się celowe szersze wprowadzanie w odpowiednio wyposażonych laboratoriach tzw. szybkich metod, opracowanych przez Pejwego i Rinkisa bądź Rinkisa, które w naszych badaniach dały wprawdzie zgodne wyniki z metodą Grigga, jednak są mimo pozornej prostoty dość kłopotliwe w wykonaniu.

Do czasu ustalenia liczb granicznych, odpowiednich dla naszych warunków glebowo-klimatycznych, proponuje się przyjęcie do oceny zasobności gleb w molibden wartości podanych przez Bergmanna.

OPIS PROWADZENIA OZNACZEŃ ZAWARTOŚCI PRZYSWAJALNEGO DLA ROŚLIN MOLIBDENU W GLEBACH METODĄ GRIGGA, PRZYSTOSOWANĄ DO OZNACZEŃ SERYJNYCH

ODCZYNNIKI

1. Roztwór ekstrakcyjny: 24,9 g $(COONH_4)_2$ cz.d.a. i 12,605 g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ cz.d.a. rozpuścić w wodzie redestylowanej i dopełnić do 1 litra. pH tego roztworu powinno wynosić 3,3.

2. 20% roztwór HCl (d = 1,10) sporządzić przez odpowiednie rozcieńczenie wodą redestylowaną HCl stęż., cz.d.a. np. 496 ml HCl d = 1,19 cz.d.a. rozcieńczyć do 1 litra). Gęstość sprawdzić areometrem.

Można również użyć HCl cz. W tym wypadku należy sporządzić roztwór nieco powyżej 20% i poddać go destylacji zbierając tylko pierwszą połowę objętości destylowanego kwasu (pozostałość w kolbce destylacyjnej użyć do innych celów). Gęstość sprawdzić areometrem.

3. 6,9% roztwór HCl (d = 1,032) sporządzić przez rozcieńczenie wodą redestylowaną z 20% HCl (odczynnik 2) (np. 306 ml 20% HCl rozcieńczyć wodą redestylowaną do 1 litra). Gęstość sprawdzić areometrem.

4. 10% roztwór KCNS: 25 g KCNS cz.d.a. rozpuścić w wodzie redestylowanej, uzupełnić do 250 ml i przesączyć. Przechowywać w butelce z ciemnego szkła.

5. 20% roztwór $SnCl_2$: 23,8 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ cz.d.a. rozpuścić w 20 ml 20% HCl (odczynnik 2) i uzupełnić wodą redestylowaną do 100 ml. Sporządzać każdorazowo do danej serii oznaczeń.

5a. 1,2% roztwór $SnCl_2$: 1,5 ml 20% $SnCl_2$ (odczynnik 5) i 23,5 ml 6,9% HCl (odczynnik 3) zmieszać razem. Sporządzać bezpośrednio przed użyciem.

6. 3% roztwór $FeCl_3$: 5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ cz.d.a. rozpuścić w wodzie redestylowanej i dopełnić do 100 ml.

7. Eter etylowy (do narkozy) lub

7a. Mieszanina alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla: zmieszać równe objętości alkoholu izoamylowego cz.d.a. i czterochlorku węgla cz.d.a. Ciężar właściwy tej mieszaniny powinien wynosić 1,19. Przy stosowaniu odczynników o niższym stopniu czystości należy je uprzednio przedestylować.

8. Roztwory wzorcowe:

8a. Roztwór zapasowy (A): 0,1840 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ cz.d.a. rozpuścić w 1 litrze redestylowanej wody. 1 ml tego roztworu zawiera 100 γ Mo. Przechowywać w butelce z ciemnego szkła.

8b. Roztwór wyjściowy (B) do sporządzania roztworów roboczych: 10 ml roztworu A rozcieńczyć 20% HCl (odczynnik 2) do 100 ml. 1 ml tego roztworu zawiera 10 γ Mo.

8c. Roztwory wzorcowe robocze: 0, 0,5, 2, 5, 10, 20 ml roztworu wzorcowego B odmierzyć do kolb miarowych na 200 ml i uzupełnić do kreski 20% HCl (odczynnik 2). Tak przygotowane roztwory służą do sporządzania krzywej wzorcowej. Zawierają one w 20 ml 0, 0,5, 2, 5, 10 i 20 γ Mo, co odpowiada 0, 0,025, 0,100, 0,250, 0,500, 1,000 ppm Mo w glebie.

SPORZĄDZANIE WYCIĄGU GLEBOWEGO

30 g gleby przesianej przez plastykowe sito o średnicy oczek 1 mm odważa się do butelki plastykowej na 250 ml lub kolby Stohmanna na 250 ml, zlewa 150 ml roztworu ekstrakcyjnego (odczynnik 1) i wytrząsa przez 2 godz. na mieszadle obrotowym (36—40 obrotów na minutę), po czym pozostawia na ok. 20 godz.) do następnego dnia).

Po upływie tego czasu zawartość butelek bądź kolb dokładnie się miesza, następnie sączy przez suchy, średnio zwięzły sączek (karbowany) do suchych naczyń. Pierwsze kilkanaście ml przesączu należy odrzucić.

Do każdej serii próbek glebowych dołącza się przynajmniej jedną butelkę lub kolbę, zawierającą sam roztwór ekstrakcyjny (bez gleby), z którym należy przeprowadzić wszystkie operacje (wytrząsanie, sączenie itp.) analogicznie do próbek glebowych. Jest to tzw. próba ślepa (patrz poniżej).

WYKONANIE OZNACZENIA MOLIBDENU W WYCIĄGU GLEBOWYM

100 ml klarownego przesączu przenosi się do zlewek (Raso-Therm, Termisil bądź Silvit) o pojemności 150 ml i odparowuje na łaźni wodnej.

Po odparowaniu do sucha ogrzewa się zlewki na łaźni piaskowej w celu odpędzenia soli amonowych, po czym bezpośrednio wkłada do ogrzanego pieca elektrycznego i praży przez 3—4 godz. w temperaturze 450—500°C.

Do pozostałości w zlewce dodaje się 20 ml 20% HCl (odczynnik 2), ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej aż do prawie całkowitego rozpuszczenia zawartości zlewki, po czym sączy ilościowo przez średnio zwięzły sączek do kolbek stożkowych o pojemności 100 ml, z doszlifowanym korkiem. Zlewkę i sączek przemywa się ciepłą wodą redestylowaną.

Objętość przesączu doprowadza się wodą redestylowaną do ok. 60 ml (stężenie HCl w tym roztworze powinno wynosić 5—7%, w tych warunkach kompleks molibdenowo-rodankowy jest najbardziej stabilny). Do próby ślepej (patrz wyżej) dodaje się 1 ml 3% $FeCl_3$ (odczynnik 6), a następnie do wszystkich prób po 5 ml 10% KCNS (odczynnik 4) i dobrze miesza. Z kolei dodaje się po 3,5 ml 20% $SnCl_2$ (odczynnik 5) i dokładnie miesza. Po całkowitym zniknięciu barwy różowej ($Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$), co trwa zwykle 2—3 minuty, ekstrahuje się powstały kompleks barwny molibdenowo-rodankowy rozpuszczalnikiem organicznym. W tym celu dodaje się do badanych roztworów stosowny rozpuszczalnik organiczny (25 ml eteru etylowego — odczynnik 7 albo 10 ml mieszaniny alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla — odczynnik 7a). Kolbki po szczelnym zamknięciu korkami umieszcza się w stależu, a następnie wytrząsa przez 2 min na wytrząsarce poziomej.

Po rozwarstwieniu roztworu fazę wodną usuwa się odciągając ją kapilarą połączoną z pompką wodną (przy użyciu eteru faza wodna stanowi warstwę dolną, a przy mieszaninie alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla — warstwę górną). Do fazy organicznej dodaje się 25 ml 1,2% $SnCl_2$ (odczynnik 5a) i wytrząsa jeszcze raz przez 1 minutę. Usuwa się ponownie fazę wodną możliwie dokładnie przy użyciu cienkiej kapilary, połączonej z pompką wodną.[5] Następnie, nie wcześniej jednak niż po upływie 30 minut, a nie później niż po upływie 3—4 godzin od początku ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym, przenosi się fazę organiczną do kuwety pomiarowej. Przy użyciu eteru stosuje się kuwety o grubości warstwy 5 cm, przy użyciu mieszaniny alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla — 2 cm.

Roztwór eterowy jest zawsze klarowny. Roztwór mieszaniny alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla może wykazywać pewne zmętnienie. W tym wypadku przed przeniesieniem do kuwety należy go przesączyć przez mały suchy sączek bibułowy.

Pomiaru ekstynkcji dokonuje się na fotometrze Pulfricha używając filtru S-47. Punkt zerowy aparatu ustala się przy napełnieniu obu kuwet stosowanym w analizie rozpuszczalnikiem organicznym (eter etylowy bądź mieszanina alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla), a pomiary ekstynkcji wyciągów glebowych dokonuje się wobec czystego rozpuszczalnika.

Przy użyciu 25 ml eteru i kuwet 5 cm odczytywane wartości ekstynkcji są wyższe niż w wypadku stosowania 10 ml mieszaniny alkoholu izoamylowego z czterochlorkiem węgla i kuwet 2 cm, a krzywa jest bardziej stroma, co w rezultacie końcowym daje większą dokładność pomiaru.

---

[5] Przeprowadzanie ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym opisane jest w pracy T. Kardasza: „Uproszczenie sposobu przeprowadzania ekstrakcji z roztworów wodnych rozpuszczalnikiem organicznym dla celów analitycznych", Roczn. Glebozn., t. XV, z. 2, s. 643—647.

SPORZĄDZANIE KRZYWEJ WZORCOWEJ

Do kolejnych kolb stożkowych o pojemności 100 ml odmierza się po 20 ml poszczególnych roztworów wzorcowych roboczych (odczynnik 8c), zawierających w tej objętości 0, 0,5, 2, 5, 10, 20 γ Mo. Zawartość tych kolb rozcieńcza się wodą redestylowaną do objętości ok. 60 ml, po czym dodaje 1 ml 3% $FeCl_3$ (odczynnik 6), następnie 5 ml 10% KCNS (odczynnik 4) i w końcu 3,5 ml 20% $SnCl_2$ (odczynnik 5). Po dodaniu każdego z wymienionych odczynników należy roztwór dobrze wymieszać. Po całkowitym zniknięciu barwy różowej dodaje się rozpuszczalnik organiczny i przeprowadza ekstrakcję kompleksu barwnego, jak opisano powyżej. Pomiar ekstynkcji roztworów wzorcowych dokonuje się wobec czystego rozpuszczalnika.

Odczytane wartości ekstynkcji dla poszczególnych stężeń roztworów wzorcowych służą do wykreślenia krzywej wzorcowej. Krzywą wzorcową sporządzić należy każdorazowo przy danej serii oznaczeń zawartości molibdenu w glebie.

OBLICZANIE WYNIKÓW OZNACZEŃ ZAWARTOŚCI MOLIBDENU W GLEBIE

Obliczenie zawartości molibdenu w glebie na podstawie oznaczonej ekstynkcji dla poszczególnych próbek glebowych przeprowadza się w następujący sposób:

Od wartości ekstynkcji uzyskanej dla danej próbki glebowej równej E_{gl} odejmuje się wartość ekstynkcji równej E_r, stanowiącej różnicę między wartością ekstynkcji dla próbki ślepej równej $E_{śl}$ (patrz sporządzanie wyciągu glebowego) i wartością ekstynkcji dla próbki wzorcowej o γ Mo = E_o, tj. różnicę $E_r = E_{śl} - E_o$. E_r stanowi poprawkę, wynikającą z dodatkowych operacji przeprowadzanych przy próbkach glebowych w porównaniu do roztworów wzorcowych (roztwór ekstrakcyjny, odparowywanie, prażenie). Wartość E_r powinna być możliwie niska, a przy starannej pracy osiąga ona wartość równą 0. Z tak otrzymanych wartości ekstynkcji odczytuje się zawartość molibdenu w próbce z krzywej wzorcowej.

Przykład: ekstynkcja dla próbki ślepej wynosiła $E_{śl} = 0{,}045$. Ekstynkcja dla próbki 0 γ Mo wynosiła $E_o = 0{,}035$. $E_r = E_{śl} - E_o = 0{,}045 - 0{,}035 = 0{,}010$. Ekstynkcja dla próbki glebowej wynosiła $E_{gl} = 0{,}175$. Poprawiona ekstynkcja dla próbki glebowej $E_{gl\ pr} = E_{gl} - E_r = 0{,}175 - 0{,}010 = 0{,}165$; ta ostatnia wartość stanowi podstawę do odczytania z krzywej wzorcowej zawartości molibdenu w glebie.

OCENA ZASOBNOŚCI GLEB W MOLIBDEN

Dla wyceny zasobności gleb w molibden decydujące znaczenie ma obok zawartości molibdenu w glebie, jej odczyn — wartość pH. Znajduje to wyraz w podanym przez Bergmanna liczbowym wskaźniku glebowym, stanowiącym sumę pH i zawartości molibdenu w glebie, wyrażonej w ppm Mo, pomnożonym przez 10. Posługiwanie się tym wskaźnikiem jest bardzo wygodne.

Do czasu ustalenia odpowiednich liczb granicznych dla warunków polskich należy dla wyceny zasobności gleb w przyswajalny dla roślin molibden posługiwać się następującą tabelą, podaną przez Bergmanna i przyjętą w badaniach międzynarodowych KDL:

zasobność w molibden	liczbowy wskaźnik molibdenowy gleby = pH+10×ppm Mo
zła	$\leqslant 6{,}2$
średnia	6,3—8,2
dobra	$\geqslant 8.3$

LITERATURA

[1] Barshad J.: Molybdenum determination in plant material. Modyfication of thiocyanate stannous chloride method. Anal. Chem., 21(9), s. 1148—1150, 1949.

[2] Bączek S.: Stosowanie kwasu l-askorbinowego, jako odczynnika redukującego w analizie chemicznej. Chemia Analit., t. 5, z. 1., s. 3—10, 1960.

[3] Bergmann W.: Metody określania zawartości magnezu i mikroelementów w glebach. Międzynar. Czasop. Roln., 3, s. 49—53, 1963.

[4] Bergmann W., Büchel L., Ebeling R., Witter B.: Die Magnesium und Mikronährstoffversorgung der Böden Thüringens. Tag. -Ber. Dt. Akad. Landwirt. Wiss., Berlin, nr 56, s. 35—54.

[5] Clark L. J., John H. A.: Molybdenum determination in soils and rocks with dithiol. Anal. Chemistry, 27(12), s. 2000—2003, 1955.

[6] Dobrickaja J. I.: Kolorimetriczeskoje opriedielenije molibdena w poczwach i rastienijach. Poczwowiedien., nr. 3, s. 91—100, 1957.

[7] Ellis, Roscoe Jr., Olsen R. V.: Photometric determination of molybdenum by acetone reduction of the tiocyanate. Anal. Chem., 22(2), s. 328—330, 1950.

[8] Fujimoto G., Sherman G. D.: Molybdenum content of typical soils and plants of the Hawaiian Islands. Agronom. Journ., 43, s, 424—429, 1951.

[9] Gorlach E.: Zawartość molibdenu w niektórych glebach Polski południowej. Roczn. Glebozn., t. 13, z. 1, s. 213—225, 1963.

[10] Gorlach E.: O pewnym uproszczeniu metody Grigga oznaczania przyswajalnego molibdenu w glebie. Roczn. Glebozn., t. XIV, z. 1, s. 15—25, 1964.

[11] Grigg J. L.: Determination of available soil molybdenum. New Zealand Soil News, 3, s. 37—40, 1953.

[12] Grigg J. L.: Determination of the available molybdenum of soil. New Zealand J. Sci. Techn. Sect., A, 34, s. 405—414, 1953.

[13] Grigg J. L., Rapid method for the determination of molybdenum in soils. Analyst, 78, s. 470—473, 1953.

[14] Grimaldi F. S., Wells R. C.: Determination of small amounts of Mo in Tungsten and Ores. Ind. and Eng. Chem., 15, s. 315, 1943.

[15] Johnson C. M., Arkley T. H.: Determination of molybdenum in Plant Tissue. Analytical Chem., 26, s. 572—574, 1954.

[16] Kabata A.: Przegląd fotometrycznych metod oznaczania mikroelementów (Cu, Co, Zn, Mo, B) w roślinach i glebach. Pamiętnik Puławski, 3, 81—91, 1961.

[17] Kabata A.: Oznaczenie przyswajalnego molibdenu w glebach. Metoda stosowana w ramach prac Podkomisji Mikroskładników PTG (maszynopis).

[18] Kabata-Pendias A., Bolibrzuch E.: Molibden w glebach i roślinach rejonu nadmorskiego. Roczn. Nauk Rol., 88-A-3, s. 605—617, 1964.

[19] Kac-Kacas M., Różycka T., Kabata-Pendias A.: Badania nad molibdenem gleb o różnej kwasowości. Roczn. Nauk Roln., 88-A-4, s. 774—789, 1964.

[20] Kardasz T.: Uproszczenie sposobu przeprowadzania ekstrakcji z roztworów wodnych rozpuszczalnikami organicznymi dla celów analitycznych. Roczn. Glebozn., t. XV, z. 2, s. 643—647.

[21] Liwski S.: Mikroelementy — mangan, żelazo, bor, miedź, kobalt, cynk i molibden w roślinności łąkowej i bagiennej. Roczn. Nauk Roln., t. 75-F-1, s. 7—74, 1961.

[22] Liwski S., Piechna M.: Wpływ miedzi i molibdenu na plony niektórych roślin warzywnych. Roczn. Glebozn., t. 13, z. 2, s. 491—499, 1963.
[23] Maksimow A., Liwski S., Biernacka E.: Pobieranie i wpływ molibdenu na wzrost niektórych roślin. Roczn. Nauk Roln., 85-A-2, s. 193—207, 1962.
[24] Müller K. H., Wuth E., Witter B., Ebeling R., Bergmann W.: Die Molybdänversorgung der Thüringer Böden und der Einfluss einer Molybdändüngung auf Ertrag, Rohprotein- und Mineralstoffgehalt von Lucerne. A. Thear-Archiv, t. 8, 1964, z. 4—5, s. 353—373.
[25] Pejwe J. W., Rinkis G. J.: Metody bystrego opriedielenija dostupnych rastienijam mikroelementow (Cu, Zn, Mn, Co, Mo, B) w poczwach. Poczwowiedien., 9, 1959, s. 65—75.
[26] Purvis E. R., Peterson N. K.: Methods of soil and plant analysis for molybdenum, Soil Sci., 91, 1956, s. 223—228.
[27] Rinkis G. J.: Metody uskoriennogo kolorimetriczeskogo opriedielenija mikroelementow w biołogiczeskich obiektach. Ryga 1963.
[28] Sauerbeck D.: Erfahren bei der Molybdänbestimmung in Böden und Pflanzen mittels der Rhodanid-Methode. Landw. Forschung, 9, 1956, s. 106—109.
[29] Scharrer K., Höfner W.: Kationenabtrennung durch Ionenaustauscher bei der photometrischen Molybdän-Bestimmung mit Dithiol. Ztf. f. Pfl. Düng. u. Bod., 86, z. 1, 1959, s. 49—56.
[30] Williams C. H.: A colorimetric method for the determination of Mo in soils. Journ. Sci. Food and Agric., 6, z. 2, s. 104—110, 1955.

К. БОРАТЫНЬСКИ, С. РОШЫК, М. ЗЕНТЕЦКА

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МЕТОДА ГРИГГА ДЛЯ МАССОВЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ УСВОЯЕМОГО МОЛИБДЕНА В ПОЧВЕ

Кафедра Агрохимии Вроцлавской Сельскозяйственной Академии

Резюме

Проведены исследования по применению метода Григга для массовых определений усвояемого молибдена в почве. В результате исследований установлено:

1. Соотношение почвы к раствору как 25 : 250 (1 : 10), по оригинальному методу Григга, может быть заменено (таб. 1) соотношением 30 : 150 (1 : 5). Это позволяет уменьшить объем испаряемого фильтрата при неизмененной точности определения.

Взбалтывание почвы с экстрагирующим раствором в течение всей ночи может заменить 2-часовым взбалтыванием и отстаиванием суспензии в течение 20 часов.

Однако уменьшение в двое концентрации оксалатного реактива вызывает в некоторых случаях уменьшение количества молибдена, переходящего в почвенную вытяжку (таб. 3).

2. Выпаривание почвенного фильтрата и затем его сжигание удобнее проводить в тех же стаканах, вместо выпаривания в стаканах и сжигания в чашках. Здесь могут иметь применение стаканы отечественной продукции (Silvil, Termisil).

3. В ходе анализа могут быть применены в качестве восстановителей (редукторов) кроме хлорида олова также и другие: смесь Photo-rex с хлоридом олова, тиосульфат натрия и l-аскорбиновая кислота (таб. 5), Photo-rex с хлоридом олова и тиосульфат натрия оказались менее пригодными для серийных анализов.

4. Для экстракции цветного молибдено-роданистого комплекса могут быть применены кроме этилового эфира также и другие: Бутилацетат, изоамилацетат, изоамиловый спирт, смесь изоамилового спирта с четырёххлористым углеродом (таб. 7а и 7). Наиболее пригодными для серийных определений оказались: этиловый эфир и смесь изоамилового спирта с четырёххлористым углеродом (1 : 1).

5. Проведение экстракции цветного комплекса органическими растворителями в конусообразных колбах с их механическим взбалтыванием, а не в распределительных воронках, облегчало серийные определения (таб. 2).

6. Добавка в ходе анализа нитрата и фторида натрия к почвенным вытяжкам в незначительной только степени влияет на получаемые результаты (таб. 9).

7. При тщательном выполнении операций сходимость определений содержания усвояемого молибдена по методу Грigга — отличная (таб. 10). Хорошее совпадение результатов можно получить не только в одной но и в разных лабораториях (таб. 12).

8. Хранение почвенных образцов в высушенном состоянии даже в течение длительного периода не влияет на содержание усвояемого молибдена (таб. 11).

9. В целом, проведенные исследования показали, что возможны многие упрощения при применении первичного метода Грigга для серийных определений. В виду этого не кажется целесообразным в соответственно оборудованных лабораториях более широко внедрять т. н. быстрые методы разработанные Ринкисом или Пейве и Ринкисом. Эти методы в наших исследованиях действительно дали совпадающие результаты с методом Грigга (таб. 13). однако они при мнимой простоте довольно хлопотливы в выполнении.

В конце труда помещена детальная опись проведенных определений.

K. BORATYŃSKI, S. ROSZYKOWA, M. ZIĘTECKA

STUDIES ON ADAPTATION OF GRIGG'S METHOD FOR DETERMINATION OF AVAILABLE SOIL MOLYBDENUM TO ROUTINE ANALYSIS

Department of Agrochemistry, College of Agriculture, Wrocław

Summary

In our studies on adaptation of Grigg's method of routine analysis of available soil molybdenum we found that:

1. The soil to solution ratio 25 : 250 (1 : 10) used by Grigg can be replaced (tabl. 1) by a ratio 30 : 150 (1 : 5), which allows to diminish the volume of the vaporized filtrate without affecting the accuracy of determination.

Instead of shaking the soil sample with the extractant for a whole night, it is sufficient to shake it during 2 hours and leaving the soil suspensions for another 20 hrs (tabl. 2).

The reduction of extractant concentration to one half of that used by Grigg produced however in some cases considerable decrease in the amount of extracted molybdenum (tab. 3).

2. Vaporization of the soil filtrate and subsequent ignition can more conveniently be performed in the same beakers instead of separate vaporization in beakers and ignition in evaporating dishes (tab. 4).

3. As reducers in analysis can — apart from stannous chloride — be used also other agents, e.g. a mixture of photorex and stannous chloride, sodium thiosulphate or l-ascorbic acid. Photorex in combination with stannous chloride and sodium thiosulphate were found less suitable for routine analysis.

4. For extraction of a colored molybdenum-rhodanate complex can — apart from ether — be used also other dissolvents, such as butyl acetate, isoamyl acetete, isoamyl alcohol, a mixture of isoamyl alcohol and carbon tetrachloride (tab. 7a, 7b). Most suitable for serial determination proved ethyl ether and a mixture of isoamyl alcohol with carbon tetrachloride (1 : 1).

5. Extraction of the colored complex with an organic solvent in conical flasks with mechanical shaking insted of separatory funnels was found convenient for serial determination (tab. 8).

6. Addition to the soil extract of sodium nitrate and fluoride during analysis had only insignificant effect on the results (tab. 9).

7. With careful handling, the repeatability of determinations of available soil molybdenum contents by means of Grigg's method is very good (tab. 10). Good agreement of results can be obtained not only in one and the same, but also between different laboratories (tab. 12).

8. Storage of soil samples in a dry state periods does not affect their content of available molybdenum (tab. 11).

9. Our studies have shown that numerous simplifications can be applied to Grigg's original method, in result of which it becomes siutable for routine analysis.

For this reason it does not seem useful to introduce in appropriately equipped laboratories the so called quick methods proposed by Pejwe and Rinkis and by Rinkis which, though giving test results agreeing with those obtained with Grigg's method (tab. 13), are rather onerous in application.

A detailed description of the procedure applied in the determinations is given at the end of the paper.