



Uniwersytet
Gdański



Monitoring Środowiska



Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie 5

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie



Monitoring Środowiska

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie

1. Wprowadzenie

1.1. Naturalne i antropogeniczne źródła glinu w środowisku, formy występowania i rola w środowisku naturalnym

O cechach gleby, które warunkują jej użytkowanie, decyduje jej budowa wewnętrzna. Atomowe struktury materiałów ilastych (glinokrzemianów) składają się z warstw tetraedrycznej i oktaedrycznej. Elementem budującym warstwę tetraedryczną jest czworościan (tetraedr), w którym atom krzemu jest otoczony czterema atomami tlenu. Warstwa oktaedryczna zbudowana jest z ośmiościanów (oktaedrów) glinowo-tlenowo-wodorotlenowych. Obie warstwy łączą się ze sobą w pakiety w różnym stosunku ilościowym. Kaolinit jest przykładem pakietu 1:1, czyli 1 warstwa tetraedryczna powiązana jest z 1 warstwą oktaedryczną. Dla montmorillonitów i illitów charakterystyczny jest układ dwóch warstw tetraedrycznych i jednej oktaedrycznej (pakiet 2:1). Ładunek ujemny w warstwie, powstający np. wtedy, gdy czterowiązalny atom krzemu jest zastąpiony przez atom glinu, jest kompensowany przez kationy międzypakietowe. W wiązaniach międzypakietowych, które są słabsze od wiązań wewnątrzpakietowych (atomowych i jonowych), oprócz kationów uczestniczyć może woda, wodorotlenki glinu wolne lub w różnym stopniu spolimeryzowane. Od mocy oddziaływań międzypakietowych zależy dostęp kationów wymiennych.

Glin w glebie występuje w postaci: obojętnego wodorotlenku, jonowych produktów hydrolizy soli glinu z wytworzeniem jonów hydroksy- i dihydroksyglinu i produktów hydrolizy polimerów wodorotlenku.



W glebie kwaśnej, o pH poniżej 4, glin występuje w postaci kationu Al^{3+} lub jonów hydroksyglinu, np. $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ czy $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, które są rozpuszczalne w wodzie i łatwo przechodzą z fazy stałej gleby do roztworu glebowego. Tym samym uwalniane są z kompleksu sorpcyjnego związku glinu w formie najbardziej przyswajalnej przez rośliny. Oprócz naturalnego występowania glinu (7,5% ogólnej masy pierwiastków skorupy ziemskiej) do gleby i wody wprowadzane są pewne ilości glinu w wyniku działalności człowieka, co jest powodem zachwiania naturalnego stosunku jonów (np. $\text{Al}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$). Glin jest emitowany do środowiska: podczas spalania węgla, z przemysłu energetycznego, w wyniku nawożenia gleb, poprzez



Monitoring Środowiska

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie

stosowanie siarczanu glinu do koagulacji w procesie uzdatniania wody, z przemysłu lotniczego, samochodowego, elektrycznego, ceramicznego i innych. Związki glinu są składnikiem wielu leków, w tym powszechnie używanych w nadkwasocie czy chorobie wrzodowej żołądka. Nadmierne ilości glinu słabo związanego przez kompleks sorpcyjny gleby i przyswajalnego przez rośliny są dla nich toksyczne, mimo iż jest on powszechnym ich składnikiem. Pierwszym objawem toksycznego działania glinu na roślinę jest zwiększenie się powierzchni właściwej korzeni. Dzieje się tak, ponieważ glin ogranicza wiążącą rolę pektynianów w strukturze komórki, co zmniejsza elastyczność ściany komórkowej i prowadzi do jej rozerwania. Poza tym duże ilości glinu blokują kanały w błonach cytoplazmatycznych, utrudniając pobieranie i transport takich składników pokarmowych jak wapń i magnez i powodując zakłócenie ilościowego stosunku kationów i anionów w procesie wymiany jonowej. Przykładem tego jest zmiana stosunku jonów potasu do jonów wapnia i magnezu, ponieważ glin nie blokuje przyswajania potasu; wpływa to niekorzystnie na rośliny i obniża ich jakość jako paszy. Nadmiar glinu powoduje wytrącanie się nierozpuszczalnych związków kompleksowych z jonami fosforanowymi pobranymi z gleby, przez co fosfor staje się niedostępny dla roślin. W efekcie nadmiar glinu jest przyczyną upośledzenia wielu procesów w roślinach, przede wszystkim w systemie korzeniowym, co skutkuje spadkiem przyrostu masy roślinnej (obniżanie plonów, zamieranie lasów) a nawet może spowodować zanik gatunku.

Glin w postaci jonów $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ i $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ jest szczególnie toksyczny dla ryb. Przedostając się przez skrzelę, łatwo przenika przez błony komórkowe i wnika do organów wewnętrznych, gdzie kumuluje się w dużych ilościach i obniża aktywność wielu enzymów. Poza tym jony glinu w skrzelach polimeryzują i osadzają się, utrudniając procesy wymiany jonowej i oddychanie. Łatwość przenikania niektórych związków glinu przez błony biologiczne stanowi zagrożenie dla zdrowia człowieka. Glin może dostawać się do organizmu człowieka przez układ oddechowy i pokarmowy. Ludzie narażeni zawodowo na działanie pyłów i dymów glinu i jego związków chorują na choroby zwyrodnieniowe układu nerwowego, zaburzenia sprawności psychicznej i motorycznej. Glin kumuluje się głównie w kościach, zajmując miejsce wapnia. W lizosomach mózgu, nerek i wątroby glin zajmuje miejsce fosforanów. Chorzy dializowani narażeni są na przenikanie glinu przez układ krwionośny.

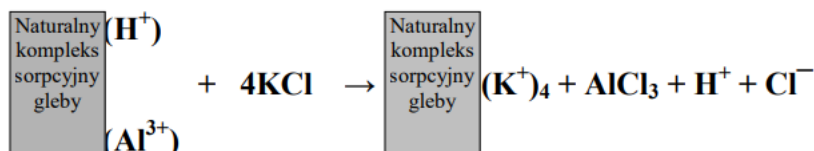


Monitoring Środowiska

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie

1.2. Kwasowość wymienna i glin wymienny

Kwasowość wymienna spowodowana jest obecnością jonów wodoru (H^+) i glinu (Al^{3+}) słabo związanych przez kompleks sorpcyjny gleby. Roztwór soli obojętnej, jaką jest chlorek potasu, uwalnia je z kompleksu sorpcyjnego gleby.



Na miejsce jonów H^+ i Al^{3+} wchodzi jony potasu K^+ . Uwolniony z kompleksu jon H^+ oraz jony H^+ , powstałe z hydrolizy chlorku glinu $AlCl_3$, zachodzącej wg równania reakcji:



zakwaszają roztwór, a kwasowość tę nazywa się wymienną. Uwalniany w tym procesie glin nazywany jest glinem wymiennym.

Do wymywania z gleby glinu wymiennego stosuje się chlorek wapnia $CaCl_2$, chlorek baru $BaCl_2$ i chlorek potasu KCl . Za najskuteczniejszy w wymywaniu glinu wymiennego z gleby (czasami nazywanego glinem ruchomym) uważa się 1 M roztwór chlorku potasu. Oznaczenie zawartości wodoru i glinu w postaci wymiennej w ekstrakcie chlorku potasu wykonuje się różnymi metodami:

- miareczkowania potencjometrycznego,
- miareczkowania konduktometrycznego,
- miareczkowania roztworem wodorotlenku sodu próbek bez i po usunięciu jonów glinu z roztworu (metoda Sokołowa),
- miareczkowania roztworem wodorotlenku sodu, wytrącenia glinu i miareczkowania kwasem chlorowodorowym, powstałego w reakcji, wodorotlenku potasu - odpowiadającego ilości wytrąconego glinu,
- analizy spektroskopowej, np. adsorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) i in.

W metodach miareczkowania potencjometrycznego czy konduktometrycznego używa się zawiesiny gruntu w roztworze soli obojętnej. W czasie miareczkowania, wraz ze zmianą pH roztworu, pojawiają się kolejne skoki na krzywej miareczkowania, odpowiadające ilości wymiennego wodoru i glinu. Różne formy występowania glinu (wodorotlenki i ich polimery) i ich



Monitoring Środowiska

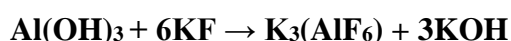
Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie

wielostopniowa dysocjacja z jednej strony oraz spontaniczne przemiany materiałów ilastych zachodzące w środowisku kwaśnym, występowanie miejsc o różnych właściwościach wymiennych z drugiej strony, sprawiają, że zachowują się one w czasie miareczkowania jak kwasy o różnej mocy. Wynikiem tego, na krzywej miareczkowania jest wiele skoków, nie zawsze jednoznacznych. Przyjmuje się pewne zasady interpretacji wyników:

- zaadsorbowane wodorotlenki glinu (monomery) są zobojętniane stopniowo przy pH 4-5,5,
- polimeryczne - przy pH 5-7,
- powierzchnie wielkocząsteczkowych polimerów wodorotlenków glinu przy pH powyżej 7.

W metodzie Sokołowa, ilość glinu wymiennego oznacza się z różnicy między kwasowością wymienną a kwasowością wynikającą tylko z wodoru wymiennego. W tym celu miareczkuje się wodorotlenkiem sodu dwa równoległe ekstrakty gleby w roztworze KCl, przy czym z jednego usuwa się glin (przez wytrącenie) w postaci heksafluoroglinianu trisodu, $\text{Na}_3(\text{AlF}_6)$ (główny składnik kriolitu).

W metodzie oznaczania glinu wymiennego, zastosowanej w tym ćwiczeniu, ekstrakt gleby w 1 M roztworze KCl miareczkuje się najpierw roztworem wodorotlenku sodu - oznaczając w ten sposób kwasowość wymienną, następnie wytrąca się glin w postaci heksafluoroglinianu tripotasu - $\text{K}_3(\text{AlF}_6)$:



i miareczkuje kwasem chlorowodorowym powstały w reakcji wodorotlenek potasu. Ilość moli kwasu chlorowodorowego zużyta do zmiareczkowania wodorotlenku potasu, podzielona przez 3, daje ilość moli glinu wymiennego.

Kwasowość wymienną podaje się w ilości mmoli NaOH zużytego na zmiareczkowanie ekstraktu odpowiadającego 100 g suchej masy gleby, K_w [mmol/100 g s.m.].

Zawartość glinu wymiennego podaje się w mmolach Al^{3+} na 100 g suchej masy gleby, Al_w^{3+} [mmol/100 g s.m.].

2. Cel ćwiczenia

Oznaczenie kwasowości wymiennej i glinu wymiennego w glebie.

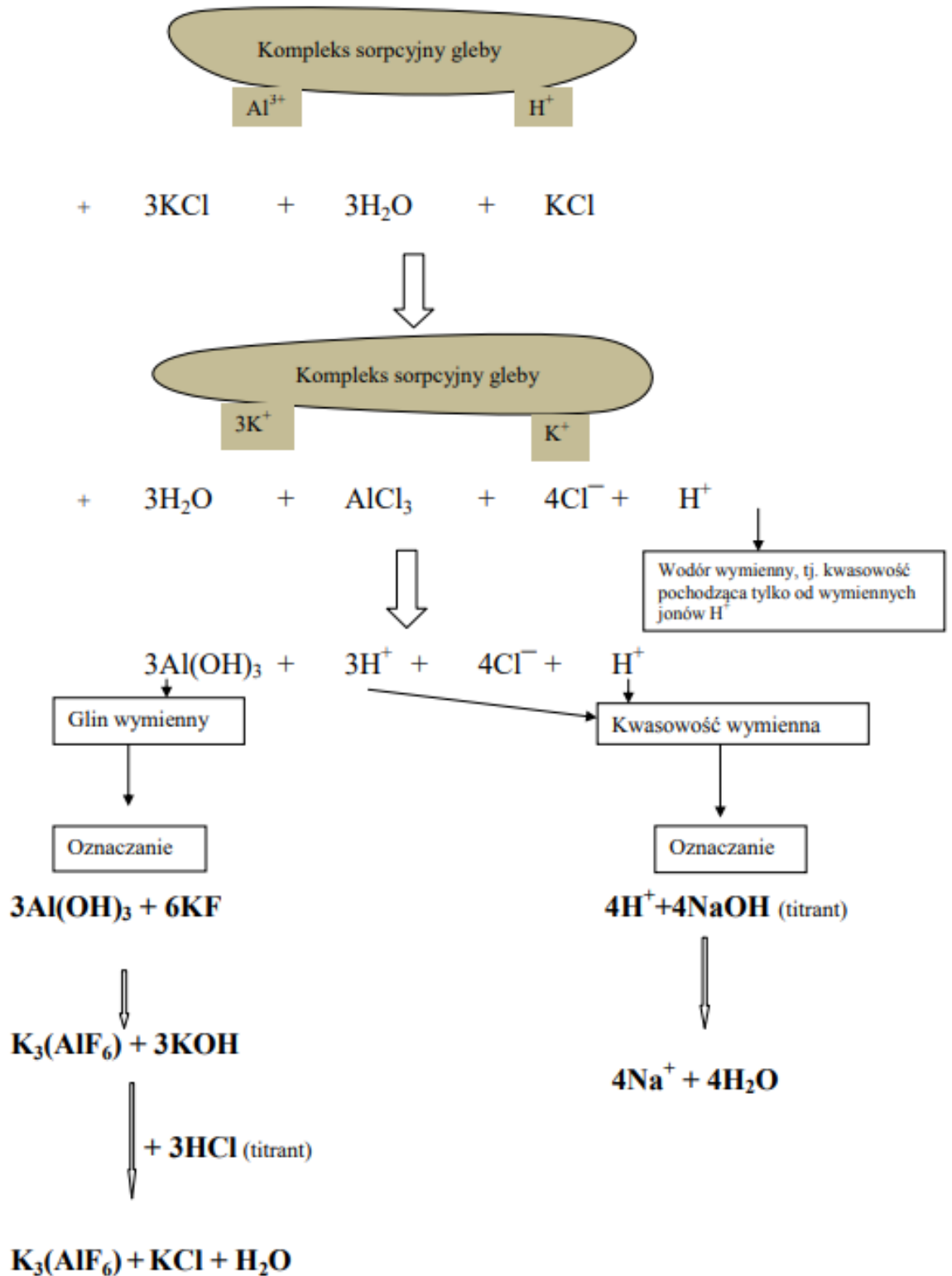
3. Wykonanie ćwiczenia

Schemat ideowy ćwiczenia przedstawiono na schemacie.



Monitoring Środowiska

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie





Monitoring Środowiska

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie

3.1 Ekstrakcja

1. W zlewce o pojemności 100 ml odważ 10 g gleby.
2. Przygotuj roztwór 1 M KCl w kolbie miarowej o poj. 250 ml. Obliczenia sprawdź u prowadzącego.
3. Dodaj do gleby 20 ml roztworu 1 M KCl i pozostaw na 10 min, mieszając od czasu do czasu. Przesącz supernatant do kolby miarowej o poj. 100 ml (kolba ta służy do zebrania całego ekstraktu). Powtarzaj ekstrakcję gleby sześciokrotnie, za każdym razem używając 10 ml porcji 1 M roztworu KCl. Każda kolejna ekstrakcja trwa 5 min, w tym czasie próbkę należy kilkakrotnie zamieszać. Każdą porcję supernatantu przesącz do kolby miarowej przez filtr papierowy ułożony na lejku. Po dodaniu ostatniej porcji ekstraktu, uzupełnij kolbę do kreski roztworem 1M KCl i wymieszaj.

3.2 Oznaczanie kwasowości wymiennej

1. Pobierz po 25 ml ekstraktu do 3 kolb stożkowych o poj. 250 ml. Do każdej próbki dodaj 20 kropli roztworu fenoloftaleiny za pomocą pipety Pasteura.
2. Przygotuj również 3 próbki ślepe w kolbach stożkowych o poj. 250 ml (czyli 25 ml roztworu 1 M KCl).
3. Postaw ekstrahowaną kolbkę na białej kartce.
4. Miareczkuj roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu $C = 0,025$ mola/l do momentu pojawienia się delikatnej różowej barwy. Dla poprawnego odczytu, porównuj kolor miareczkowanej próbki z kolorem ekstraktu wyjściowego, aby uchwycić subtelną zmianę barwy.
5. Dodaj 1 kroplę roztworu fenoloftaleiny i poczekaj 1 min, kolor powinien pozostać stabilny. Nie miareczkuj do ciemnoróżowego koloru!
6. Wykonaj 3 równoległe miareczkowania. **Zachowaj miareczkowane ekstrakty, w celu oznaczenia w nich zawartości glinu wymiennego!**

3.3. Oznaczenie glinu wymiennego

1. Do ekstraktu, użytego wcześniej do pomiaru kwasowości wymiennej, dodaj kroplę 0,025 M roztworu kwasu HCl (za pomocą pipety Pasteura), aby przywrócić roztwór do stanu, tuż przed punktem końcowym miareczkowania (delikatny kolor różowy powinien zniknąć). Dla prawidłowego odczytu, porównuj kolor próbki z kolorem ekstraktu wyjściowego, aby uchwycić subtelną zmianę barwy.



Monitoring Środowiska

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie

2. Dodaj 10 ml roztworu KF, aby utworzyć kompleks glinu. **Jeżeli glin jest obecny, roztwór zrobi się różowy**, brak koloru różowego świadczy o braku glinu wymiennego i nie ma potrzeby kontynuować oznaczania.
3. Różowy roztwór miareczkuj roztworem kwasu HCl o stężeniu 0,025 M, aż do odbarwienia. Odczekaj 1-2 min i dodaj 1 kroplę fenoloftaleiny, aby sprawdzić, czy odbarwienie jest trwałe.
4. Potraktuj ślepą próbę (z punktu: 3.2. *Oznaczanie kwasowości wymiennej*) w ten sam sposób. Przy prawidłowo oznaczonej kwasowości wymiennej, po dodaniu KF roztwór nie zrobi się różowy.
5. Wykonaj oznaczenie dla każdej próbki.

3.4. Obliczenie kwasowości wymiennej

W sprawozdaniu należy obliczyć kwasowość wymienną K_w wyrażaną w: **K_w [mmol (H⁺)/100 g (s. m. gleby)]** na podstawie wyników każdego miareczkowania (zauważ, że ilość mmoli NaOH zużytego na zmiareczkowanie ekstraktu odpowiadającego 100 g s. m. gleby odpowiada kwasowości wymiennej 100 g s. m. gleby). Do obliczeń użyj objętość roztworu NaOH użytą do miareczkowania próbki pomniejszoną o objętość roztworu NaOH użytą do miareczkowania ślepej próby. W obliczeniach uwzględnij objętość ekstraktu pobranego do miareczkowania i suchą masę gleby. Jako wynik podaj średnią arytmetyczną oznaczonej kwasowości wymiennej.

3.5. Obliczenia zawartości glinu wymiennego

W sprawozdaniu należy obliczyć zawartość glinu wymiennego Al_w^{3+} wyrażoną w: **Al_w^{3+} [mmol/100 g s. m. gleby]** na podstawie wyników każdego miareczkowania. W obliczeniach uwzględnij objętość ekstraktu pobranego do miareczkowania i suchą masę gleby. Jako wynik podaj średnią arytmetyczną oznaczonej zawartości glinu wymiennego.

4. Wykonanie sprawozdania

Sprawozdanie powinno składać się z następujących części:

- cel ćwiczenia,
- schemat doświadczenia,
- otrzymane wyniki,
- obliczenia,
- wnioski,



Monitoring Środowiska

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie

- spis wykorzystanej literatury.

5. Zakres wymaganych wiadomości:

- podstawowe informacje o glebie,
- zanieczyszczenia gleby i ich źródła,
- naturalne i antropogeniczne źródła glinu w środowisku, formy występowania i rola w środowisku naturalnym, toksyczność,
- pojęcia kwasowości wymiennej i glinu wymiennego,
- teoretyczne podstawy oznaczania kwasowości wymiennej i glinu wymiennego,
- schemat ideowy ćwiczenia uwzględniający równania reakcji,
- zadania rachunkowe z opracowania „Monitoring środowiska – obliczenia”,
- miareczkowanie alkacymetryczne.

Literatura

Skorzystać należy z opracowania „Monitoring jakości gleby” oraz ze skryptów „Monitoring i Analizy zanieczyszczeń w środowisku” i „Techniki separacyjne”.

Normy prawne:

1. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, Dz.U. 2016 poz. 1395.
2. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie rejestru historycznych zanieczyszczeń powierzchni ziemi, Dz.U. 2016 poz. 1397.
3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 lipca 2019 r. w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku, Dz.U. 2019 poz. 1383
4. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie rejestru szkód w środowisku, Dz.U. 2016 poz. 1398.
5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie działań naprawczych, Dz.U. 2016 poz. 1396.



Monitoring Środowiska

Wyznaczanie kwasowości wymiennej oraz glinu wymiennego w glebie

Niezbędne szkło i odczynniki:

- próbka gleby,
- KCl,
- roztwór KF,
- fenoloftaleina,
- 0,025 M roztwór NaOH,
- 0,025 M roztwór kwasu HCl,
- cylinder miarowy 25 ml,
- kolba miarowa 100 ml,
- filtr papierowy,
- zlewka 100 ml,
- zlewka 50 ml,
- 3 x lejek,
- 2 x biureta,
- cylinder miarowy 25 ml,
- cylinder miarowy 10 ml,
- 6 x kolba miarowa 250 ml,
- pipety Pasteura.