



Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 3

WYZNACZANIE ZAWARTOŚCI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH ORAZ POJEMNOŚCI SORPCYJNEJ GLEBY

Chemia zanieczyszczeń środowiska

Gdańsk, 2014

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Gleba to biologicznie czynna zewnętrzna powłoka litosfery, składająca się z cząsteczek minerałów, stanowiących produkt wietrzenia skał oraz rozkładających się substancji organicznych, powietrza i wilgoci. Jest układem trójfazowym, którego istotnymi składnikami są:

- *faza stała* (mineralna i organiczna),
- *faza ciekła* (roztwór glebowy),
- *faza gazowa* (powietrze glebowe, które wykazuje istotne różnice w stosunku do powietrza nadglebowego, m.in. jest stale w 100 % nasycone parą wodną).

Trzy fazy gleby działają wzajemnie na siebie i zgodnie z zasadami fizyki i chemii zmierzają do osiągnięcia stanu równowagi. W czynnych glebach taka równowaga nie może jednak na dłuższą metę zaistnieć, gdyż jest stale naruszana przez żywe organizmy i ciągłe zmiany warunków siedliskowych.

Gleba stanowi podłoże życia roślin. Gleba pełni bardzo ważną funkcję w produkcji i rozkładzie biomasy, magazynowaniu próchnicy, przepływie energii, obiegu pierwiastków i wody. Służy również jako środowisko życia podziemnych organów roślin oraz fauny i mikroflory.

Na jakość gleby wpływa jej struktura. Strukturę gruzelkową tworzą cząstki próchnicy, mające zdolność zlepiania i pochłaniania związków chemicznych i jonów z roztworu glebowego. Gleba o strukturze gruzelkowej umożliwia krążenie wody i powietrza. Dzieli się ją w zależności od odczynu na: silnie kwaśną ($\text{pH} < 4,5$), kwaśną ($\text{pH} = 4,5-5,5$), lekko kwaśną ($\text{pH} = 5,6-6,5$), obojętną ($\text{pH} = 6,6-7,2$) i zasadową ($\text{pH} > 7,2$).

Ze względu na zawartość substancji organicznych w profilu glebowym glebę klasyfikuje się na:

- *glebę organiczną* (>20 % substancji organicznych - bagna, torfy),
- *gleby nieorganiczne* (<5 % substancji organicznych - iły, piaski, gliny) i
- *gleby organiczno-mineralne* (5-20 % substancji organicznych).

W Polsce przeważają gleby nieorganiczne.

Glebowa materia organiczna

Materia organiczna gleby składa się z obumarłych szczątków roślinnych i zwierzęcych, oraz organicznych produktów ich rozkładu, nagromadzonych w różnej postaci, zarówno w glebie, jak i na jej powierzchni. Materia organiczna gleby, będąc układem dynamicznym, podlega ciągłym zmianom, prowadzącym do całkowitego jej rozkładu (mineralizacja), bądź do częściowego rozkładu a następnie wtórnej syntezy produktów prostszych (humifikacja).

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 3

Materia organiczna występująca w glebie nie jest więc jednorodna pod względem chemicznym. Jest to mieszanina wielu bardziej lub mniej złożonych substancji, których rozdzielenie jest praktycznie niemożliwe. Dlatego też przyjmuje się, że podana wyżej definicja materii organicznej gleb jest, w szerokim i ogólnym znaczeniu, synonimem próchnicy (humusu).

Należy jednak pamiętać, że właściwymi związkami próchnicznymi są tylko te substancje organiczne, które pod wpływem procesu humifikacji utraciły całkowicie strukturę tkanek organizmów, z których powstały.

Materia organiczna stanowi jeden z podstawowych czynników decydujących o żyzności gleby. Spełnia ona różnorodne pośrednie i bezpośrednie funkcje w kształtowaniu się fizycznych, fizykochemicznych oraz biochemicznych właściwości gleb. Próchnica działając jako lepiszcze strukturotwórcze zwiększa zwięzłość gleb piaszczystych. Produkty jej przemian sklejają elementarne cząstki masy glebowej w agregaty, poprawiając tym samym właściwości fizyczne gleb lekkich. Pod wpływem próchnicy ulega zmniejszeniu przemieszczanie się cząstek najdrobniejszych w głąb profilu glebowego.

Materia organiczna powoduje zmniejszenie zwięzłości gleb o dużej zawartości części spalwalnych poprzez tworzenie bardziej stabilnych agregatów. Próchnica ma dużą pojemność wodną sięgającą 300 - 500 %. Ma to ogromne znaczenie zwłaszcza w przypadku gleb piaszczystych, gdzie pojemność wodna zależy przede wszystkim od zawartości materii organicznej. Ciemne zabarwienie poziomu akumulacyjnego gleb zasobnych w substancje próchnicowe przyspiesza nagrzewanie się tych gleb wiosną, przedłużając okres wegetacji. W trakcie procesów mineralizacji materia organiczna staje się źródłem wielu składników pokarmowych, niezbędnych dla wzrostu i rozwoju roślin.

Próchnica charakteryzuje się bardzo dużą pojemnością sorpcyjną, wahającą się od 200 do 500 $\text{cmol}_{\text{c}+} \cdot \text{kg}^{-1}$. W glebach piaszczystych, zawierających znikome ilości ilu koloidalnego jedynie materia organiczna ma zdolność wymiennego adsorbowania kationów. Związki próchnicowe zwiększają zdolności buforowe gleb, regulują odczyn roztworu glebowego oraz stężenie składników pokarmowych.

Gleby uprawne zasobne w substancje humusowe odznaczają się wyższą aktywnością biologiczną. Populacje mikroorganizmów, czerpiąc z materii organicznej niezbędną dla ich życia energię i mineralne składniki pokarmowe, stają się liczniejsze, bardziej czynne i ustabilizowane w swoim składzie gatunkowym. Materia organiczna odgrywa także bardzo poważną rolę w ochronie środowiska glebowego.

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 4

Ogranicza ona występowanie chorób niektórych roślin uprawnych na skutek sprzyjających warunków dla rozwoju organizmów saprofitycznych, będących antagonistami patogenów. W ostatnich latach zwraca się szczególną uwagę na zdolność materii organicznej do ochrony środowiska glebowego przed skażeniem odpadami przemysłowymi oraz przed ujemnymi skutkami nieracjonalnej chemizacji. Gleby zasobniejsze w próchnicę są odporniejsze na ujemny wpływ zanieczyszczeń niż gleby słabo próchniczne. Jest to związane ze zdolnościami sorpcyjnymi związków próchnicznych oraz ze zwieszaniem się tempa rozkładu zanieczyszczeń organicznych w warunkach wysokiej aktywności biologicznej tych gleb.

Zawartość próchnicy w poziomie akumulacyjnym gleb Polski waha się w granicach od 0,6 do 6,0 %. Najmniej materii organicznej zawierają piaszczyste gleby bielcowe, najwięcej mady, czarne ziemie, czarnoziemy i rędziny. W większości gleb ornych zawartość próchnicy wynosi od 1 do 3 %.

Wszystkie metody oznaczania węgla organicznego w glebie opierają się na jego utlenianiu do CO_2 . Można je podzielić na:

- *metody wagowe*

Metody wagowe polegają na spalaniu substancji organicznej i wychwytywaniu w urządzeniach absorpcyjnych CO_2 wydzielonego przy utlenianiu węgla. Na podstawie przyrostu wagi urządzenia absorpcyjnego oznacza się ilość CO_2 , a następnie wylicza się zawartość węgla. Spalanie substancji organicznej można przeprowadzić na drodze suchej (metoda Terlikowskiego) lub na drodze mokrej (metoda Knopa, Allisona). Metody te wymagają jednak odpowiedniego wyposażenia laboratoryjnego i nie są stosowane powszechnie do masowych oznaczeń.

- *metody objętościowe*

Metody objętościowe polegają na spalaniu substancji organicznej na mokro przy użyciu silnego utleniacza, np. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 stosowanego w nadmiarze. Nadmiar pozostałego po reakcji utleniacza odmiareczkowuje się roztworami redukcyjnymi, np. solą Mohra $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Metody objętościowe nie wymagają specjalnego wyposażenia, są bardzo szybkie i powszechnie stosowane w laboratoriach gleboznawczych. Należy jednak zdawać sobie sprawę, iż metodami tymi oznaczamy tzw. "utlenialność" gleby, o której decyduje oprócz węgla także zawartość Cl^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} , itp. Spośród nich najczęściej stosowane są metody: Westerhoffa, Springera, Walkley-Blacka i Tiurina.

Sorpcja glebowa

Faza stała gleby ma zdolność zatrzymywania par, gazów, drobnych zawiesin, molekuł i jonów. Zjawisko to nazywamy sorpcją. W gleboznawstwie wyróżnia się pięć rodzajów sorpcji: mechaniczną, fizyczną, chemiczną, biologiczną i wymienną.

W przypadku **sorpcji mechanicznej** gleba działa jak filtr, zatrzymując w przestworach kapilarnych drobnoustroje i zawiesiny o wymiarach większych od średnicy kapilar.

Sorpcja fizyczna jest to zdolność fazy stałej gleby do zatrzymywania gazów, par, zawiesin i molekuł na swojej powierzchni. Zachodzi ona dzięki działaniu sił napięcia powierzchniowego na granicy faz.

Sorpcja chemiczna (chemisorpcja) zachodząca wskutek tworzenia się wiązań chemicznych i prowadząca do powstania nowego związku. Polega na wytrącaniu się osadów na skutek reakcji między jonami znajdującymi się w roztworze glebowym, lub między jonami roztworu glebowego a kompleksem sorpcyjnym. Sorpcja chemiczna ma bardzo duże znaczenie w przypadku fosforanów. Dzięki niej rozpuszczalne w roztworze glebowym fosforany nawozowe są natychmiast strącane i nie ulegają wymywaniu w głąb profilu glebowego.

Sorpcja biologiczna polega na wiązaniu związków chemicznych przez mikroorganizmy glebowe i rośliny wyższe.

Sorpcja wymienna (fizykochemiczna) polega na wymianie jonów między roztworem glebowym a kompleksem sorpcyjnym. Jest to proces odwracalny, dążący do zachowania równowagi między stężeniem jonów w fazie ciekłej i stałej gleby. Wzrost koncentracji danego jonu w roztworze glebowym (np. poprzez nawożenie) powoduje zwiększenie sorpcji tego jonu aż do momentu ustalenia się nowego stanu równowagi faza stała/roztwór glebowy. Spadek stężenia jonu w roztworze glebowym (np. pobranie przez rośliny) prowadzi do nasilenia procesów desorpcji.

Pojemność sorpcyjna gleby jest to maksymalna ilość jonów (kationów zasadowych, tj. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} ; jak i kwasowych, tj. H^{+} , Al^{3+}), jakie gleba może zaabsorbować. Zależy ona głównie od ilości i jakości komponentów z jakich zbudowany jest kompleks sorpcyjny. Ilość jonów zaadsorbowanych wymiennie przez określoną masę gleby nazywa się pojemnością kompleksu sorpcyjnego. Jest ona najczęściej wyrażana w milimolach kationu jednowartościowego na 100 g gleby ($\text{mmol}_{\text{c}+}/100 \text{ g gleby}$) lub w centymolach ładunków na kg gleby ($\text{cmol}_{\text{c}+} \cdot \text{kg}^{-1}$). Pod względem liczbowym obie te jednostki są równe. Większą pojemność wykazują gleby, które mają więcej cząstek koloidalnych.

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 6

Kompleksy sorpcyjne polskich gleb są wysycane kationami o różnym charakterze. Częściowo są to kationy wodorowe, a częściowo zasadowe. Całkowitą pojemność sorpcyjną można przedstawić więc jako sumę:

$$T = H + S$$

gdzie: H – całkowita ilość kationów wodoru w mmol/100 g gleby, zawarta w kompleksie sorpcyjnym

S – całkowita ilość kationów zasadowych w mmol/100 g gleby, zawarta w kompleksie sorpcyjnym

Im więcej w kompleksie sorpcyjnym znajduje się jonów wodorowych, tym bardziej jest on nienasycony i tym bardziej kwaśna staje się gleba. W przypadku nadmiaru wodoru w kompleksie sorpcyjnym możemy zmniejszyć jego ilość przez wapnowanie gleby tlenkiem wapnia lub węglanem wapnia. Stąd też stosunek jonów zasadowych do wodoru w kompleksie sorpcyjnym jest ważnym wskaźnikiem zarówno ze względu na kierunek procesu glebotwórczego i potrzeby nawozowe, jak również ze względu na ocenę stopnia degradacji gleb w wyniku zanieczyszczenia ich różnymi związkami chemicznymi o charakterze kwaśnym lub zasadowym. Stosunek ten wyrażany jest w procentach:

$$\%V = \frac{S}{T} \cdot 100$$

O zjawiskach sorpcyjnych zachodzących w glebach decydują silnie zdyspergowane cząstki koloidalne (koloidy mineralne oraz organiczne), tworzące tzw. **kompleks sorpcyjny** gleby. Koloidy mineralne to głównie minerały ilaste (montmorylonit, kaolinit, illit, wermikulit, chloryt) oraz krystaliczne tlenki żelaza i glinu. Koloidy organiczne to próchnica (kwasy humusowe) i kompleksy mineralno-próchniczne.

Występowanie sorpcji na powierzchni koloidów jest konsekwencją obecności ładunku elektrycznego na ich powierzchni. Są to głównie ładunki „ujemne” umożliwiające sorpcję kationów, koloidy obdarzone „dodatnim” ładunkiem występują w Polskich glebach w bardzo małych ilościach, dlatego sorpcja anionów jest znikoma. Aniony są sorbowane na krawędziach minerałów ilastych, przez uwodnione tlenki żelaza i glinu oraz przez związki humusowe próchnicy. Powstawanie ładunków dodatnich jest zależne od odczynu. Pojemność sorpcyjna gleb w stosunku do kationów zależy głównie od zawartości w glebie minerałów ilastych i próchnicy, wykazujących różną zdolność sorbowania kationów. Pojemność sorpcyjna próchnicy waha się od 200 do 500 cmol_c·kg⁻¹ (rośnie w następującym porządku: kwasy fulwowe < huminy < kwasy huminowe).

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 7

Czynniki wpływające na sorpcję:

a) budowa sorbentu

Poszczególne koloidy (sorbenty) obdarzone są różną wielkością ładunku. Rodzaj sorbenta, wielkość powierzchni sorpcyjnej i wielkość ładunku decyduje o ilości wiązanych jonów oraz o energii wiązania poszczególnych jonów (kolejności wiązania).

b) odczyn

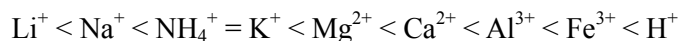
Odczyn wpływa na ilości ujemnych ładunków, w zależności od budowy koloidu różna jest ilość ładunków zależnych od pH. Wapnowanie wykonane przed wysianiem nawozu, wpływa na wzrost pH i zwiększa pojemność sorpcyjną gleby.

c) rodzaj kationu

Wzajemne wypieranie się kationów nie odbywa się zgodnie z prawem działania stężeń jak również zgodnie z energią sorpcji i desorpcji kationów. Energia potrzebna do zasorbowania kationów maleje wraz ze wzrostem wartościowości, a przy równej wartościowości, maleje wraz ze wzrostem masy atomowej kationu.

Zjawisko sorpcji dotyczy jonów uwodnionych. Dla jonów uwodnionych średnica maleje w kierunku od Li^+ do H^+ . Jony słabo uwodnione (z prawej) mają mniejszą średnicę i są łatwiej sorbowane niż silnie uwodnione jony jednowartościowe (z lewej). Wodór jest tutaj wyjątkiem, choć jest najmniejszy i ma najmniejszą masę, zachowuje się jak jon dwu- lub trójwartościowy, jest najsilniej uwodniony i jednocześnie najsilniej sorbowany.

Szereg elektrochemiczny kationów wskazuje na wielkość energii wejścia do kompleksu sorpcyjnego. Kationy nie są absorbowane przez kompleks jednakowo. Jedne z nich są sorbowane łatwiej a uwalniane trudniej, z innymi jest odwrotnie. Wszystkie uszeregowano według tzw. „energii wejścia” do kompleksu sorpcyjnego:



Zdolność wyjścia kationów z kompleksu sorpcyjnego gleby jest odwrotnością szeregu wejścia. Znaczy to, że np. kationy wodoru bardzo łatwo wchodzi do kompleksu sorpcyjnego, ale są z niego trudne do usunięcia.

d) stężenie jonów w roztworze glebowym

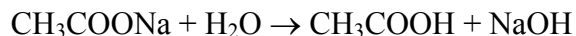
Sorpcja wymienna jest procesem dynamicznym, w którym w sposób ciągły ustala się dynamiczna równowaga między stężeniem i składem jonów w roztworze glebowym i ich „reprezentacją” w kompleksie sorpcyjnym. Duże stężenie jonów w roztworze glebowym zwiększa ich sorpcję, w ten

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 8

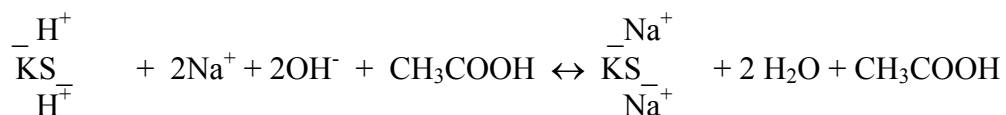
sposób jony o dużej energii wejścia (słabo sorbowane) mogą również przenikać do kompleksu sorpcyjnego (np. Na^+).

Oznaczanie sumy kationów kwasowych metodą Kappena

Kwasowość hydrolityczna ujawnia się pod wpływem roztworu soli hydrolizującej zasadowo (octan wapnia lub sodu o pH 8,2):



W wyniku tej reakcji powstaje słaby kwas, który prawie nie dysocjuje oraz wodorotlenek sodu ulegający całkowitej dysocjacji na Na^+ i OH^- . Wyparcie jonów wodorowych z kompleksu sorpcyjnego następuje przy udziale jonów sodu. W trakcie ekstrakcji przebiega reakcja:



Wyparte z kompleksu sorpcyjnego jony H^+ łączą się z jonami OH^- i powstaje mało zdysocjowana cząsteczka wody i kwasu octowego. Uwolniony kwas gromadzi się w roztworze w ilościach proporcjonalnych do ilości jonów sodu. Na podstawie tej zależności oblicza się ilość wymiennego wodoru, miareczkując kwas octowy 0,1 mol dm^{-3} roztworem NaOH.

Oznaczanie sumy zasad wymiennych (S) metodą Kappena

W czasie długotrwałego oddziaływania 0,1 mol $\cdot$ dm^{-3} roztworem HCl na glebę ustala się równowaga wymienna. Pewna ilość jonów wodorowych jest sorbowana przez fazę stałą gleby, natomiast do roztworu są wypierane z kompleksu sorpcyjnego równoważne ilości kationów wymiennych (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+). Z ilości jonów wodorowych przed ustaleniem i po ustaleniu równowagi oblicza się pośrednio ilość wypartych do roztworu wymiennych kationów zasadowych. Sumę zasad wyznacza się z różnicy między ilością HCl wziętego do analizy, a ilością tego kwasu pozostałego w roztworze, po wyparciu kationów wymiennych z kompleksu sorpcyjnego.

Właściwości buforowe gleby

Regulujące właściwości gleb, a więc zdolność gleby do przeciwdziałania zmianom jej właściwości, łącznie ze zmianami odczynu pod wpływem działania kwasów lub zasad nazywa się buforowością. Buforowość jest miarą odporności gleby na antropogeniczne czynniki, m. in. tzw. "kwaśne deszcze", powodujące zmiany jej fizykochemicznych właściwości. Właściwości buforowe gleb wynikają głównie z zawartości próchnicy i minerałów ilastych, kształtujących właściwości sorpcyjne oraz zawartości węglanu wapnia.

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 9

Im większą pojemność sorpcyjną wykazują koloidy glebowe, tym większą zdolnością buforową odznacza się gleba. Z koloidów glebowych najsilniejsze działanie buforujące wykazuje próchnica.

Właściwości buforowe gleb mają duże znaczenie, gdyż od nich zależą na przykład efekty wapnowania. Jeżeli gleba będzie odznaczała się słabą zdolnością buforowania, np. gleba piaszczysta, to nawet niewielka dawka nawozu wapniowego może wywołać znaczną zmianę jej odczynu. Gleby o dużej zawartości koloidów, szczególnie organicznych, będą wymagały więcej nawozu wapniowego do zmiany odczynu o tę samą wartość co gleby piaszczyste.

Ekologiczne znaczenie sorpcyjnych i buforowych zdolności gleby:

- regulowanie stężenia składników pokarmowych w roztworze glebowym;
- zatrzymywanie jonów np. przechodzących z nawozów – pośrednio zapobieganie eutrofizacji wód;
- unieruchamianie toksycznych jonów glinu oraz metali ciężkich.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

Określenie zawartości związków organicznych (próchnicy) w glebie

1. Odważyć około 0,4 g gleby powietrznie suchej, dobrze roztartej i przesianej przez sito o średnicy oczek 0,25 mm.
2. Wsypać glebę do suchej kolby stożkowej.
3. Równolegle do drugiej kolby stożkowej odmierzyć 100 ml wody dejonizowanej (*próba kontrolna*).
4. Do obu kolb dodać po 10 ml 2N roztworu $K_2Cr_2O_7$ i dobrze wymieszać. Natychmiast (stale mieszając) dodać 10 ml stężonego kwasu siarkowego.
5. Próby przykryć szkiełkami zegarkowymi i wstawić pod dygestorium na 30 min, co jakiś czas mieszając.
6. Następnie obie próby uzupełnić wodą dejonizowaną do objętości 200 ml i dodawać w kolejności:
 - 5 ml stężonego kwasu H_3PO_4 ;
 - szczyptę NaF;
 - ok. 15 kropli indykatora dwufenyloaminy.
7. Nadmiar dwuchromianu potasu odmiareczkować 0,5 N roztworem siarczanu żelazawo-amonowego ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$).

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 10

Po dodaniu wskaźnika reakcji próba zabarwia się na kolor brązowozielony. Podczas miareczkowania barwa zmienia się przez zielononiebieską do niebieskiej. Koniec miareczkowania to wyraźnie zielony kolor.

Oznaczanie sumy kationów kwasowych (H) metodą Kappena

1. Odważyć do polietylenowej butelki 40 g gleby powietrznie suchej.
2. Dodać 200 ml roztworu 1 M octanu wapnia i wytrząsać przez 30 minut na wytrząsarce.
3. Przefiltrować zawiesinę przez sącze bibułowy.
4. Pobrać 50 ml przesączu i przenieść do kolby stożkowej.
5. Dodać 2-3 krople 1 % fenoloftaleiny i miareczkować mianowanym 0,1 M roztworem NaOH do lekko różowego zabarwienia utrzymującego się co najmniej przez 1 minutę.

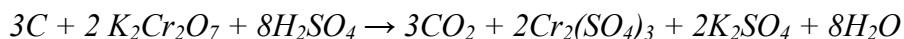
Oznaczanie sumy zasad wymiennych (S) metodą Kappena

1. Odważyć 20 g gleby powietrznie suchej i umieścić w butelce plastikowej.
2. Dodać 200 ml 0,1 M roztworu HCl i wytrząsać przez 30 minut na mieszadle rotacyjnym.
3. Przefiltrować zawiesinę przez sącze bibułowy.
4. Pobrać 50 ml przesączu i przenieść do kolby stożkowej.
5. Dodać 2-3 krople 1 % fenoloftaleiny i miareczkować pozostały w ekstrakcie kwas roztworem 0,1 M NaOH do jasno różowego zabarwienia utrzymującego się przez około 20 sekund.
6. Zmiareczkować roztwór HCl „ślepa próba” – pobrać 50 ml 0,1 M roztworu HCl dodawanego do naważek gleby, przenieść do kolb stożkowych, dodać 2-3 krople 1 % fenoloftaleiny i miareczkować jak powyżej. Miareczkowanie wykonać w 2-3 powtórzeniach.

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

o Określenie zawartości związków organicznych (próchnicy) w glebie

Obliczyć procentową zawartość węgla organicznego w badanej próbce gleby, jeśli jego utlenianie przebiega według reakcji:



Z reakcji wynika, iż 2 mole (12 wali) $K_2Cr_2O_7$ utleniają 3 mole węgla, czyli roztwór 1 N utlenia 3 g węgla organicznego do CO_2 . Zatem 1 ml roztworu 1N $K_2Cr_2O_7$ utlenia 3 mg węgla organicznego do CO_2 .

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 11

Zawartość procentową węgla organicznego oblicza się następująco:

$$\%C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 0,003}{m} \cdot 100$$

gdzie: V_1 – objętość [ml] soli Mohra zużyta do miareczkowania próby kontrolnej

V_2 – objętość [ml] soli Mohra zużyta do miareczkowania ekstraktu glebowego

n – miano roztworu soli Mohra

0,003 - miligramorównoważnik węgla

m - naważka gleby

Na podstawie oznaczonej zawartości węgla organicznego można obliczyć ilość próchnicy zakładając, że zawiera ona średnio ok. 58% węgla. Stosujemy wówczas współczynnik przeliczeniowy (1,724 - współczynnik Van Bemmelen), a zawartość próchnicy wyliczamy następująco:

$$\%PRÓCHNICY = \%C \cdot 1,724$$

○ *Oznaczanie sumy kationów kwasowych (H) metodą Kappena*

Sposób 1

1. Obliczyć liczbę cmoli NaOH, zużytą na zmiareczkowanie przesącza.
2. Obliczyć jakiej masie gleby odpowiada wzięta do analizy objętość przesącza.
3. Obliczyć liczbę cmoli H^+ , jaka weszła w reakcję z NaOH.
4. Wynik pomnożyć przez 1,5 (współczynnik Kappena) i wyrazić w centymolach ładunku na kilogram gleby [$cmol_{c+} \cdot kg^{-1}$].

Sposób 2

$$H = V \cdot c_M \cdot 5 \cdot 1,5$$

[$cmol_{H+}/kg$]

gdzie: V – objętość NaOH zużyta do zobojętnienia powstałego kwasu,

c_M – stężenie molowe NaOH [mol/dm^3],

5 – przelicznik na 100 g gleby, gdyż 50 ml przesącza odpowiada naważce 20 g gleby,

1,5 – współczynnik Kappena, poprawka na niepełne wyparcie jonów wodoru i glinu podczas jednorazowego traktowania gleby roztworem octanu amonu.

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 12

○ *Oznaczanie sumy zasad wymiennych (S) metodą Kappena*

Obliczyć sumę zasadowych kationów wymiennych ze wzoru:

$$S = (b - a) \cdot c_M \cdot \frac{200}{40 \cdot \frac{V}{V_c}}$$

$$[\text{mmol}_{\text{c}+}/100 \text{ g}] = \text{cmol}_{\text{c}+}/\text{kg}$$

gdzie : S – suma kationów zasadowych, mmol_{c+}/100 g,

a – objętość [ml] 0,1 M NaOH zużyta przy miareczkowaniu badanego ekstraktu,

b – objętość [ml] 0,1 M NaOH zużyta przy miareczkowaniu 0,1 M HCl (średnia z powtórzeń),

V – objętość ekstraktu użyta do miareczkowania,

V_c – objętość roztworu 0,1 M HCl użytego do ekstrakcji gleby,

c_M – stężenie molowe roztworu NaOH,

200/(40 · V/V_c)500 – przeliczenie na 100 g gleby (przy stosunku gleby do roztworu 1:5).

○ *Wyznaczyć całkowitą pojemność sorpcyjną gleby*

$$T = H + S$$

gdzie: H – całkowita ilość kationów wodoru w mmol/100 g gleby, zawarta w kompleksie sorpcyjnym

S – całkowita ilość kationów zasadowych w mmol/100 g gleby, zawarta w kompleksie sorpcyjnym

4. SZKŁO I ODCZYNNIKI

- gleba powietrznie sucha
- butelka polietylenowa 300 ml – 2 szt.
- kolba stożkowa 250 ml – 3 szt.
- kolba stożkowa 100 ml – 3 szt.
- szkiełka zegarkowe małe – 2 szt.
- cylinder miarowy 200 ml – 3 szt. (H₂O, (CH₃COO)₂Ca, HCl)
- cylinder miarowy 50 ml – 3 szt.
- biureta – 2 szt. (FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O, NaOH)
- pipeta 10 ml – 2 szt. (K₂Cr₂O₇, H₂SO₄)
- pipeta 5 ml – 1 szt. (H₃PO₄)
- lejek – 2 szt.
- saszki bibułowe
- mała łyżeczka
- łyżka do gleby

3. Chemia zanieczyszczeń środowiska – wyznaczanie zawartości próchnicy i pojemności sorpcyjnej gleby 13

- folia aluminiowa
- 2 N roztwór $K_2Cr_2O_7$
- 0,5 N roztwór $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$
- 0,1 M roztwór NaOH
- 1 M roztwór $(CH_3COO)_2Ca$
- 0,1 M roztwór HCl
- H_2SO_4 (96 %)
- H_3PO_4 (84 %)
- NaF
- indykator dwufenyloaminy
- 1 % fenoloftaleina

5. ZAKRES WYMAGANYCH WIAOMOŚCI

Charakterystyka substancji organicznej gleby, wpływ próchnicy na właściwości gleby, sorpcja glebowa, czynniki wpływające na sorpcję, pojemność sorpcyjna gleby, właściwości buforowe gleby, metoda oznaczania zasad wymiennych i kationów kwasowych. Analiza miareczkowa (dostępne pod linkiem: http://chemia.nowa.ug.edu.pl/sites/default/files/_nodes/strona-chemia/17418/files/miarecz.pdf)

6. LITERATURA

- A. Mocek, S. Drzymała, P. Maszner, Geneza, analiza i klasyfikacja gleb, Poznań 1997
- H. Greinert, Ochrona gleb, Wyd. Politechniki Zielonogórskiej 1998
- R. Bednarek, H. Dziadowiec, U. Pokojska, Z. Prusinkiewicz, Badania ekologiczno-gleboznawcze, Warszawa 2004