

## FRAKCJONOWANIE WAPNIA I MAGNEZU W GLEBIE

### 1. WSTĘP

Jednym z ważnych elementów lądowego środowiska przyrodniczego jest gleba. Gleba dostarcza składników mineralnych, a przy współudziale wody, powietrza oraz energii słonecznej zapewnia rozwój życia w ekosystemach lądowych. Jest wyjściowym i podstawowym ogniwem w łańcuchu troficznym: gleba - roślina - zwierzę - człowiek. Dlatego też, niezwykle ważna jest znajomość składu gleby, a w szczególności zawartości pierwiastków głównych, pierwiastków śladowych istotnych fizjologicznie oraz pierwiastków toksycznych. Zmiany zawartości pierwiastków w glebie, w stosunku do naturalnego tła geochemicznego mogą być doskonałym wskaźnikiem wpływów antropogenicznych, najczęściej związanych z zanieczyszczeniem środowiska.

Właściwości geochemiczne pierwiastków decydują w dużej mierze zarówno o ich rozmieszczeniu, jak i o formach chemicznych w glebie. Z kolei mobilność pierwiastków, a co za tym idzie ich przyswajalność przez rośliny, jest ściśle zależna od właściwości form chemicznych, w jakich te pierwiastki występują w glebie. Często więc znajomość całkowitej zawartości pierwiastka w glebie (czyli wszystkich jego form chemicznych) nie dostarcza pełnej informacji na temat jego udziału w szeregu troficznym. Dużo pełniejsze informacje na temat przyswajalności, istotności fizjologicznej czy toksyczności pierwiastków można uzyskać na podstawie badania ich specjacji w glebie.

Termin specjacja chemiczna w odniesieniu do pierwiastków może być zdefiniowany jako proces identyfikacji i charakterystyki ilościowej różnych form występowania danego pierwiastka w badanej matrycy. Badania specjacji chemicznej można rozpatrywać w następujących kontekstach:

- 1) - analiza chemicznych połączeń pierwiastka: na przykład związki chromu na różnym stopniu utlenienia (Cr(III)/Cr(VI)), hydroksykompleksy glinu w wodach naturalnych:  $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ , itp.
- 2) - badania dystrybucji pierwiastka w badanym materiale: na przykład rozmieszczenie w różnych narządach organizmu lub w różnych frakcjach gleby (najwyższą zawartość magnezu stwierdzono w ciężkich glebach gliniastych, natomiast stosunkowo najmniejszą w lekkich glebach piaszczystych).
- 3) - badania reaktywności różnych typów form chemicznych danego pierwiastka: na przykład określenie, które indywidua mogą przechodzić z gleby do kolejnych etapów szeregu troficznego (przyswajalność przez rośliny, wchłanianie i akumulacja w organizmie człowieka). W przypadku magnezu wiadomo na przykład, że najłatwiej przyswajalną przez rośliny jego formą jest magnez występujący w glebie w postaci łatwo rozpuszczalnych soli

nieorganicznych. Najtrudniej przyswajalną formą magnezu jest natomiast ta jego część, która związana jest z krzemionką.

4) - badanie możliwych transformacji, czyli przekształcania jednych form chemicznych w inne, o odmiennym składzie, strukturze i reaktywności w obrębie układu dynamicznego jakim jest gleba czy organizmy roślinne i zwierzęce. W glebie na przykład transformacje takie mogą zachodzić wskutek procesów wietrzenia, sedymentacji a także działalności człowieka.

Jeżeli w ramach badania specjacji określa się jedynie grupy związków danego pierwiastka o określonych właściwościach, to działanie takie nosi nazwę frakcjonowania. Celem ćwiczenia jest zbadanie specjacji wapnia i magnezu w próbkach gleb lub osadów dennych z regionu Białegostoku. Należy określić jaka część całkowitej zawartości obu pierwiastków w glebie związana jest z frakcją zawierającą łatwo rozpuszczalne tlenki i węglany (czyli formy wapnia i magnezu najłatwiej przyswajalne przez rośliny), a jaka część związana jest z tlenkami żelaza i manganu (formy trudniej przyswajalne). Do rozdzielania wymienionych indywiduów chemicznych wapnia i magnezu zastosować należy procedurę ekstrakcji bezpośredniej oraz sekwencyjnej, w której poszczególne czynniki ekstrahujące dobrano tak, aby do roztworu przechodziły kolejno coraz mniej przyswajalne formy chemiczne analitów. Równoległe, po odpowiedniej mineralizacji, w tych samych próbkach gleby, oznaczyć należy całkowitą zawartość wapnia i magnezu. We wszystkich próbkach metale oznaczane będą metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.

## 2. WYKONANIE ĆWICZENIA

### 1) Sprzęt i aparatura

naczynko wagowe; 4 kolby Erlenmeyera na 50 ml; 2 zlewki szklane na 250ml; 2 szkiełka zegarkowe; 2 bagietki; 6 lejków i 6 sączków ilościowych; 8 probówek miarowych na 25 ml; 8 kolbek miarowych na 50 ml; cylindry miarowe na 10 ml i 100 ml; pipety szklane 5 ml i 10 ml, waga analityczna, wytrząsarka mechaniczna, wirówka, płyta grzejna, spektrometr absorpcji atomowej AAS-1 firmy Carl Zeiss (Jena)

### 2) Odczynniki i roztwory

0,11 mol/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100 ml),

0,1 mol/l  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  z dodatkiem  $\text{HNO}_3$ , pH=2 (100 ml),

stężony HCl (1+1) (50 ml)

30%  $\text{H}_2\text{O}_2$

roztwór wzorcowy magnezu 10 mg/l (50 ml)

roztwór wzorcowy wapnia 1 mg/ml (50ml)

### 3) Procedury

#### **Sekwencyjna ekstrakcja chemicznych form wapnia i magnezu**

##### ETAP 1

*Ekstrakcja chemicznych form metali łatwo przyswajalnych przez rośliny  
(głównie frakcja metali występujących w glebach w formie węglanów)*

Odważyć na wadze analitycznej dwie próbki gleby o masie ok. 2 g i przenieść je ilościowo do kolb Erlenmeyera. Ostrożnie dodać po 20 ml kwasu octowego (0,11 mol/l) i umieścić w wytrząsarce mechanicznej na 2 godziny. Roztwór z nad osadu zdekantować do probówek miarowych na 25 ml (próbówki oznaczone jako **1S-1** i **1S-2**). Pozostały osad przemyć 5 ml wody, odwirować i ponownie zdekantować dołączając roztwór do ekstraktów w probówkach **1S-1** i **1S-2**. Roztwory uzupełnić do kreski kwasem octowym (0,11 mol/l).

##### ETAP 2

*Ekstrakcja chemicznych form metali związanych w glebie z tlenkami manganu i żelaza*

Do osadu pozostałego po 1 etapie ekstrakcji dodać ostrożnie po 20 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy (0,1 mol/l, pH=2), wymieszać bagietką i wytrząsać przez 2,5 godziny. Po upływie tego czasu ekstrakt przesączyć do probówek miarowych na 25 ml (próbówki oznaczone jako **2S-1** i **2S-2**). Pozostały osad przemyć 5 ml wody destylowanej i przesączyć dołączając roztwór do ekstraktów w probówkach **2S-1** i **2S-2**. Zawartość obu probówek uzupełnić do kreski roztworem  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ .

#### **Bezpośrednia ekstrakcja chemicznych form metali związanych w glebie z tlenkami manganu i żelaza**

Odważyć na wadze analitycznej dwie próbki gleby o masie ok. 2 g. Przenieść próbki do kolb Erlenmeyera na 50 ml, dodać do obu po 20 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy (0,1 mol/l, pH=2) i po zamknięciu kolb korkiem szlif. umieścić je w wytrząsarce mechanicznej na 2,5 godziny. Po tym czasie oddzielić osad od ekstraktu przesączając roztwór przez twardy sączek bezpośrednio do probówek miarowych na 25ml (próbówki oznaczone jako **2B-1** i **2B-2**). Osad przemyć małymi porcjami odczynnika do uzyskania objętości ekstraktu równej 25ml.

#### **Roztworzenie próbki przeznaczonej do oznaczania całkowitej zawartości metali w glebie**

Odważyć po dwie próbki gleby o masie ok. 2 g, przenieść je do dwóch zlewek na 250 ml i dodać po 4 ml wody destylowanej. Następnie próbkę zakwasić wprowadzając kroplami roztwór kwasu

solnego 1+1 do uzyskania  $\text{pH} < 2$  wobec papierka wskaźnikowego oraz dodać 1 ml w nadmiarze. Zlewki umieścić na łaźni wodnej lub płycie grzejnej i mieszając zawartość zlewki bagietką, ostrożnie dodawać 30% roztwór nadtlenu wodoru porcjami po 5 ml. Należy starać się nie dopuścić do wrzenia roztworu i w razie zbyt gwałtownej reakcji zestawić zlewki z płyty. Kontynuować dodawanie małych porcji nadtlenu wodoru do zaprzestania pienienia. Zwrócić uwagę, żeby całkowita objętość nie przekraczała 20-25 ml (między kolejnymi dodatkami wody utlenionej odparować nadmiar cieczy). Na zakończenie dodać po 5 ml roztworu kwasu solnego (1+1), w razie potrzeby rozcieńczyć wodą do objętości ok. 15 ml i ogrzewać zawartość zlewek na płycie lub na łaźni wodnej pod szkiełkiem zegarkowym przez 30 min, nie doprowadzając do stanu wrzenia. Należy uważać, żeby próbki nie odparowały do sucha. Gorące próbki przesączyć przez twarde sączki do probówek miarowych o pojemności 25 ml (próbówki oznaczone jako **C-1** i **C-2**). Pozostałość na sączku przemyć kilkakrotnie ciepłym roztworem kwasu solnego (1+19). Przefiltrowane roztwory ochłodzić i uzupełnić ich objętości do 25 ml roztworem kwasu solnego (1+19).

### Oznaczanie magnezu i wapnia w otrzymanych ekstraktach glebowych metodą AAS

#### 1. Wykres wzorcowy wapnia i magnezu

W kolbach na 50 ml przygotować serię wzorców zawierających oba pierwiastki według podanego schematu. Dopelnąć zawartość kolb do kreski wodą destylowaną:

Kolba	Objętość wzorca wapnia o stężeniu 1g/l	Objętość wzorca magnezu o stężeniu 10mg/l
1a	0.25ml	2.0ml
2a	0.50ml	3.0ml
3a	0.75ml	4.0ml
4a	1.00ml	5.0ml
5a	1.50ml	7.5ml

Po włączeniu spektrometru, według instrukcji i wskazówek asystenta, należy zarejestrować absorbancje przygotowanych roztworów przy długościach fal 422.7 nm (lampa z katodą wnątkową do oznaczania wapnia) i 285.2 nm (lampa z katodą wnątkową do oznaczania magnezu), odpowiadającym najczulszym liniom atomowym wapnia i magnezu. Jako odnośnik stosować wodę destylowaną. Sporządzić wykresy wzorcowe obu pierwiastków, jako zależność wartości absorbancji od stężenia analitu (stężenie wyrazić w mg/l).

## 2. Wykonanie oznaczenia

Do oznaczenia wapnia i magnezu w otrzymanych ekstraktach glebowych konieczne jest ich rozcieńczenie. Próbki **1S-1**, **1S-2**, **2S-1**, **2S-2**, **C-1** i **C-2** należy rozcieńczyć 10-krotnie, a próbki **2B-1** i **2B-2** 20-krotnie.

Zmierzyć absorbancję rozcieńczonych ekstraktów przy długościach fal 422,7 nm i 285,2 nm. Odczytać zawartość wapnia i magnezu w tych roztworach z odpowiednich wykresów wzorcowych. Przeliczyć stężenie obu pierwiastków w rozcieńczonych ekstraktach na ich zawartość w stałej próbce gleby.

Porównać wyniki uzyskane po zastosowaniu dwuetapowej ekstrakcji sekwencyjnej oraz ekstrakcji bezpośredniej. Na podstawie wyników uzyskanych dla dwóch równoległych ekstrakcji oszacować precyzję oznaczenia jako odchylenie standardowe wyniku od średniej. Określić specjację wapnia i magnezu w analizowanej glebie.

### **Wymagania:**

Pojęcie specjacji i analizy specjacyjnej oraz frakcjonowania. Techniki stosowane w analizie specjacyjnej. Obieg metali w przyrodzie, ze szczególnym uwzględnieniem gleb. Metody pobierania próbek gleby do analizy. Metody przygotowania gleby do analizy. Fizykochemiczne metody analizy gleb.

### **Literatura**

1. D. Barańkiewicz i E. Bulskiej, 2009. Specjacja chemiczna - Problemy i możliwości, Wydawnictwo Malamut
2. A. Hulanicki; Współczesna chemia analityczna, PWN, Warszawa 2001.
3. W. Żyrnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd, 2010. Metody analitycznej spektrometrii atomowej - teoria i praktyka, Wydawnictwo Malamut
4. A. Trzeciak, Chemia metali w środowisku naturalnym. Reakcje chemiczne decydujące o obiegu metali w środowisku, Wiad. Chem. 48 (1994) 85-103.
5. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Przegląd Geologiczny 42 (1994) 135
6. J. Namieśnik, J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz, Pobieranie próbek środowiskowych do analizy, PWN, Warszawa, 1995.