

MODIFICACION DE UN METODO PARA LA DETERMINACION DE SULFATOS EN EXTRACTOS DE SUELO

Elke J. Noellemeier y Peter Daniel

Cátedra de Fertilidad y Fertilizantes, Facultad de Agronomía, UBA y Laboratorio de Química Geológica y Edafológica (LAQUIGE), CONICET, respectivamente

RESUMEN

Se presenta un método rápido, simple y preciso para la determinación rutinaria de sulfatos por reducción a ácido sulfhídrico. Se trata de una modificación del trabajo de Kiba et al. (1955). Se calientan alícuotas de extracto de suelo desecado con una mezcla de ácido fosfórico deshidratado y cloruro estannoso en atmósfera inerte. El ácido sulfhídrico generado se absorbe en NaOH 1N y se determina por titulación con HgCl_2 0,001 M, ó se absorbe en una solución mezcla de acetato de zinc y de sodio y se valora colorimétricamente con p-aminodimetilanilina. El intervalo de determinación es de 1-15 ppm de S en el caso de la colorimetría, o de 5-5 ppm S en caso de la titulación.

La recuperación promedio de S-SO_4^- agregado es de 98 por ciento.

Se estableció que Zn, Al, Cu y Fe no interfieren con la reducción, en una concentración de hasta 50 ppm.

Palabras clave: sulfatos en suelos, micrométodo de análisis, diseño de equipo para reducción-destilación de sulfatos.

MODIFICATION OF A METHOD FOR THE DETERMINATION OF SULFATES IN SOIL EXTRACTS

ABSTRACT

A rapid, simple and precise reduction method for routine determination of sulfates in soil extracts is described. It is a modification of the method developed by Kiba et al. 1955.

The reduction agent is the stannous ion in a medium of dehydrated phosphoric acid. Determination of the evolved hydrogen sulfide is by titration with HgCl_2 or alternatively colorimetrically, using methylene blue as a dye. The range of determination is from 1-15 ppm S with the methylene blue finish, or from 5-50 ppm S with the titration method.

Key words: sulfate in soils, micromethod for analysis, design of apparatus for reduction-distillation of sulfates.

INTRODUCCION

Numerosos métodos para la determinación de sulfatos en extractos de suelo han sido descriptos (Beaton et al., 1968). Estos incluyen métodos gravimétricos, turbidimétricos o nefelométricos y colorimétricos. La gravimetría en general no es aplicable a la determinación de sulfatos en suelos por su baja sensibilidad. Variaciones de métodos turbidimétricos y colorimétricos (Hesse 1971; López-Dominguez et al., 1980) se hallan muy difundidos como métodos de análisis de rutina, aún cuando la reacción de sulfato con cloruro de bario está sujeta a muchas interferencias. Hesse (1971) menciona que la materia orgánica puede afectar la turbidimetría de dos maneras: en soluciones de baja concentración de sulfato la materia orgánica actúa como coloide protector y da resultados por debajo del valor real, mientras que en soluciones de alta concentración de sulfatos, la materia orgánica coprecipita con el sulfato de bario produciendo resultados demasiado elevados.

Generalizando, se puede decir que con el método turbidimétrico no se obtienen resultados reproducibles y exactos (Tabatabai 1974).

Otros métodos más recientes incluyen la determinación de sulfato por titulación potenciométrica (Goertzen y Oster 1972). Estos son más adecuados para la determinación de sulfato en el intervalo de concentración que se encuentra en extractos de suelo. Su aplicación, sin embargo, se limita a laboratorios que disponen de los equipos especiales y costosos que requieren estos métodos. Hasta ahora, el método más aceptado ha sido la micro-reducción-destilación de Johnson y Nishita (1952). Ellos emplean como agente reductor una mezcla de ácidos iohídrico, fórmico y hipofosforoso. El ácido sulfhídrico producido se arrastra mediante un flujo de N_2 a un tubo de absorción que contiene una solución de acetato de zinc y de sodio. La determinación generalmente se hace por colorimetría usando azul de metileno como colorante.

Para la determinación del azufre orgánico "lábil" (reducible por IH) se ha modificado el método de la siguiente manera: el suelo seco y tamizado se pesa directamente al tubo de digestión, se le agrega agua destilada y la mezcla reductora, y se procede de igual manera que para muestras líquidas (Freny 1961; Bettany et al., 1973).

El método de Johnson y Nishita resultó ser el más exacto y sensible para la determinación de pequeñas cantidades de sulfato. Sin embargo, su empleo se ve limitado por el alto costo de los reactivos y la necesidad de aparatos especiales.

Kiba et al. (1955) describen un método análogo al de Johnson y Nishita pero usan una mezcla de ácido fosfórico deshidratado y cloruro estannoso como agente reductor. La reacción se hace en tubos de silicio a temperatura de $300^{\circ}C$ durante 15 minutos. El ácido sulfhídrico generado se arrastra con anhídrido carbónico, producido en un aparato de Kipp, a una solución absorbente de acetato de zinc. A ésta se le agrega una alícuota de solución de iodo 0,02 N, y el exceso de iodo se titula con tiosulfato de sodio 0,02 N. El intervalo de determinación es de 0-15 mg de sulfato.

El trabajo aquí presentado tiene como objetivo modificar el método de Kiba et al. para adaptarlo a determinaciones de sulfato en extractos de suelo en forma rutinaria.

MATERIALES Y METODOS

Extracción

Se agitan 4 g de suelo seco con 20 ml de $Ca(H_2PO_4)_2$ 0,01 N en tubo de centrífuga de 50 ml durante una hora. Se centrifuga y se toman alícuotas del sobrenadante que contengan aproximadamente 4-30 ppm SO_4^{2-} -S para la determinación de sulfatos.

Determinación de sulfato

1) Aparato

a) Preparación del ácido fosfórico deshidratado y de la mezcla reductora: Se usa un vaso de precipitado de 1 litro que se tapa con un embudo invertido. Para la preparación del ácido fosfórico deshidratado, se conecta el embudo a una bomba de vacío (ver Fig. 1). Para la preparación de la mezcla reductora se pasa por el embudo un tubo de teflón conectado a un tubo de gas CO_2 ó N_2 (ver Fig. 2).

b) Destilación del sulfato: El equipo de destilación consiste de un bloque calefactor para tubos de ensayo con regulación termostática de la temperatura. El tren de absorción está formado por dos tubos de ensayo interconectados por tubos de latex (ver Fig. 3).

2) Tubo de CO_2 de N_2 con manómetro

El CO_2 se usa si la determinación del H_2S es por colorimetría, en tanto que si es por titulación se emplea el N_2 .

Figura 1: Equipo para la deshidratación del ácido fosfórico.

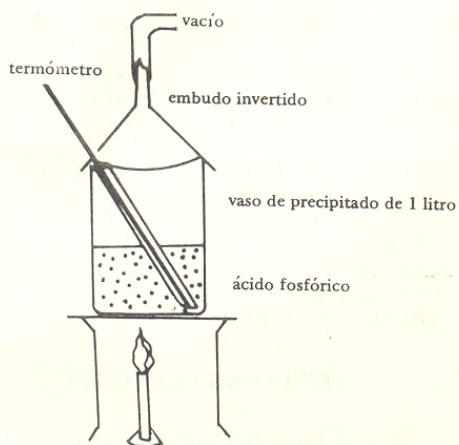
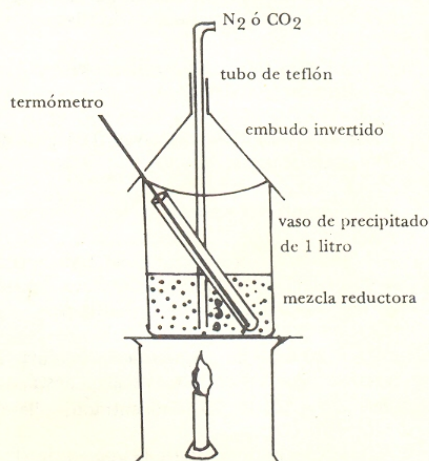


Figura 2: Equipo para la preparación de la mezcla reductora.



3) Tubos de ensayo aforados a 15 ml

4) Reactivos

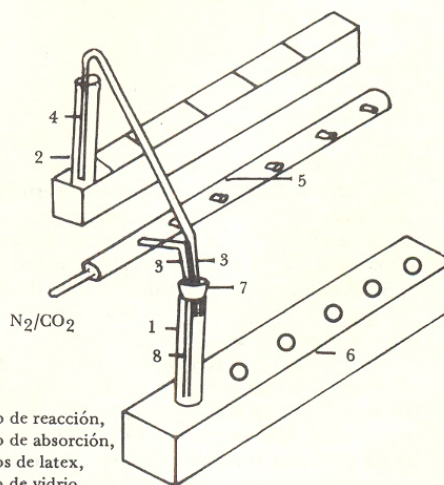
a) Para la destilación:

I - H_3PO_4 deshidratado: Se calientan suavemente 500 ml de H_3PO_4 puro p. a. hasta una temperatura de 250-260°C. La deshidratación es más eficaz y rápida si se extraen los vapores durante el calentamiento. El líquido viscoso así obtenido, se deja enfriar en un desecador con cloruro de calcio.

II - Mezcla reductora: Se pesan 10 g de $SnCl_2$ puro p. a. por cada 100 ml de H_3PO_4 deshidratado. La mezcla se calienta suavemente hasta llegar a 250-260° centígrados mientras se hace burbujear CO_2 ó N_2 a través de ella.

Durante el proceso se eliminan vapores de ácido clorhídrico de la mezcla. Por impurezas de los reactivos la mezcla puede tomar un color amarillento, que desaparece continuando el calentamiento a 250-260° centígrados durante algunos minutos. Se enfría la mezcla bajo flujo de CO_2 ó N_2 , se les agregan unas granallas de Sn metálico y se guarda en un desecador con $CaCl_2$. En estas condiciones el poder reductor de la mezcla se mantiene durante por lo menos un mes.

Figura 3: Equipo para la destilación de sulfato.



- 1) Tubo de reacción,
- 2) Tubo de absorción,
- 3) Tubos de latex,
- 4) Tubo de vidrio,
- 5) Distribuidor de gas inerte con 6 bocas,
- 6) Bloque calefactor para 6 tubos de ensayo,
- 7) Tapón con entrada y salida de gas,
- 8) Tubo de teflón.

b) Volumetría

I - Solución absorbente: Se disuelven 40 g de NaOH puro en 1 litro de agua destilada.

II - HgCl_2 0,001 M: Se disuelven 0,271 g de la sal en 1 litro de agua destilada.

III - Indicador: Se disuelven 0,01 g de ditizona en 200 ml de acetona.

c) Espectrofotometría

I - Solución absorbente: Se disuelven 5,00 g de acetato de zinc y 1,25 g de acetato de sodio ambos puro p. a., en 1 litro de agua destilada.

II - Solución de p-aminodimetilanilina: 2,00 g del reactivo puro, en 1500 ml de agua destilada que contiene 400 ml de H_2SO_4 concentrado, se lleva a 2 litros.

III - Solución de sulfato de amonio férrico: 25 g de la sal en 200 ml de agua destilada que contiene 5 ml de H_2SO_4 concentrado.

d) Solución patrón de 1.000 $\mu\text{g S/ml}$

Se disuelven 4.4294 g de Na_2SO_4 puro p. a. en 1 litro de agua destilada.

Procedimiento

1) Destilación

2 ml del sobrenadante de la extracción se llevan a sequedad en un tubo de ensayo en una estufa a 100° centígrados. En un tubo de ensayo aforado a 15 ml (tubo de absorción) se colocan 10 ml de la solución absorbente (NaOH o acetato de zinc y sodio).

Se conecta un tubo de vidrio al tubo de látex que proviene del tubo de reacción y se coloca dentro del tubo de absorción; se abre el flujo de gas.

En el tubo con el residuo seco (tubo de reacción) se agregan 2 ml de la mezcla reductora, se tapa con el tapón, y se coloca el tubo en el bloque calefactor. La temperatura debe estar entre 240 y 260°C; a temperaturas más bajas la reducción no es completa y a temperaturas más altas la mezcla se descompone. Se destila con burbujeo suave de gas inerte durante un tiempo de 20 minutos. Se retira el tubo de absorción y se desconecta el tubo de vidrio, que se escurre bien dentro del tubo de absorción.

De igual manera se procede para la curva de patrón y los ensayos en blanco.

2) Determinación del ácido sulfhídrico generado

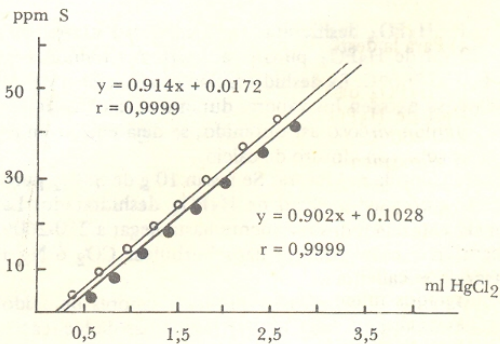
a) **Volumetría:** El H_2S contenido en el tubo de absorción, se titula con HgCl_2 0,001 M usando 2 ml de la solución de diti zona como indicador.

b) **Espectrofotometría:** Se agregan 2 ml de solución de p-aminodimetilanilina al tubo de absorción, se tapa y se agita inmediatamente. Luego se agregan 0,5 ml de la solución de sulfato de amonio férrico, y se procede de igual forma. Se deja en reposo durante 10 minutos, se diluye a 15 ml con agua destilada, se agita y se lee la densidad óptica a 670 nm.

RESULTADOS Y DISCUSION

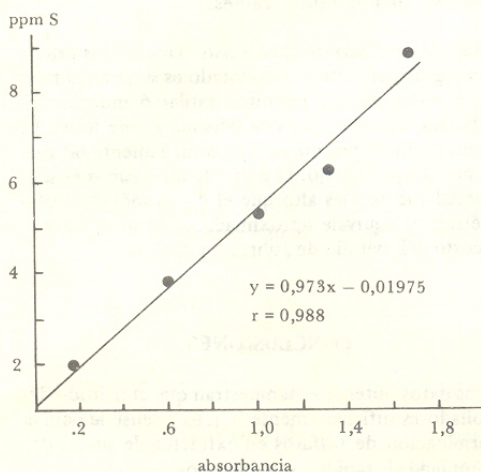
Curvas de patrones: Como se demuestra en las Fig. 4 y 5, las relaciones entre concentración de SO_4^{2-} - S y el volumen de HgCl_2 gastado en la volumetría, o absorbancia de las soluciones de azul de metileno en la colorimetría, resultaron ser lineales en los rangos de 5-50 ppm S para la primera y de 1-15 ppm S para la segunda.

Figura 4: Curva de patrones para la volumetría. (○ - Método descripto; ● - Método de Johnson-Nishita)



Las curvas de patrones de la titulación con HgCl_2 resultaron muy parecidas a la misma curva obtenida por el método de Johnson y Nishita. En la titulación se gastaron 3,12 ml de HgCl_2 por cada 100 μg de S; este valor es idéntico al valor teórico.

Figura 5: Curva de patrones para la colorimetría.



Tiempo de destilación: Se ensayó la influencia del tiempo de destilación sobre la recuperación del azufre, presentándose los datos en la Tabla 1.

De los datos obtenidos se eligió el tiempo de 20 minutos de destilación como suficiente. A tiempos más largos el aumento en S recuperado no es significativo, mientras el coeficiente de variación tiende a disminuir. El CV promedio es de aproximadamente 4,5 por ciento. Para trabajos que requieren una más alta exactitud el tiempo de destilación se puede prolongar.

Interferencia: Se examinó el efecto de Al, Cu, Fe y Zn sobre la reducción de sulfato. Cantidades entre 10 y 100 ppm de cada elemento fueron agregados a soluciones patrones de sulfato. Se observó que, hasta una

TABLA 1: Recuperación de S con distintos tiempos de destilación.

Tiempo de destilación (min)	S recuperable (ppm)
5	11,6
10	12,3
20	12,5
30	12,6
40	12,5

concentración de 50 ppm ninguno de estos elementos afectó la linealidad de la curva de patrones.

Recuperación de sulfato agregado: A tres suelos se agregaron distintas cantidades de azufre en forma de soluciones de Na₂SO₄ antes de la extracción. Lo mismo se hizo con un blanco de solución extractora. Los resultados se presentan en la Tabla 2. El promedio de SO₄⁼-S recuperado es de 98 por ciento.

Formas de azufre reducidas: A pesar que en extractos de Ca (H₂PO₄)₂ la forma predominante del azufre es el sulfato inorgánico, se encuentran pequeñas cantidades de sulfato orgánico. Para evaluar si el

TABLA 2: Recuperación de sulfato agregado a la extracción.

SO ₄ ⁼ -S suelo (ppm)	S agregado (ppm)	S hallado (ppm)	S recuperado (%)
A 3,65	12,5	15,75	97,5
3,65	62,5	66,11	99,9
B 3,11	20,0	22,21	96,1
3,11	55,0	59,70	102,7
C 5,93	10,0	15,91	99,9
5,93	45,0	51,36	100,8
-	2,5	2,51	100,4
D -	5,0	4,89	97,8
-	12,0	11,59	96,6

TABLA 3: Azufre orgánico directamente reducible por ácido fosfórico deshidratado/cloruro estannoso y por el método de Johnson y Nishita.

Suelo N°	Azufre directamente reducible	
	por H ₃ PO ₄ /SnCl ₂	por Johnson y Nishita
1	19,9	15,7
2	16,3	14,2
3	16,9	18,3
4	19,4	17,5
5	18,3	14,0
6	15,3	14,8
7	16,0	21,4
8	15,5	23,1
9	19,4	23,1
10	34,5	70,7
11	14,9	20,3
12	11,2	15,6

reactivo es capaz de reducir estos sulfatos orgánicos y para investigar la posibilidad de usar el método para la determinación del azufre orgánico "lábil", análogo al azufre reducible por IH por el método de Johnson y Nishita, se llevó a cabo el siguiente ensayo. Se pesaron 500 mg de suelo seco directamente en el tubo de reacción y se procedió de igual manera que para el análisis de extractos de suelo. Los resultados son resumidos en la Tabla 3. Los datos demuestran que una parte del azufre orgánico es atacada por la mezcla reductora. Se presume que se trata de sulfatos orgánicos los cuales también se reducen por el método de Johnson y Nishita.

La fracción del azufre orgánico reducible por el método presentado, parece ser distinta del S-reducible por el método de Johnson y Nishita, no hallándose asociación ninguna entre los dos conjuntos de datos, aunque los valores obtenidos son demasiado parecidos entre sí para poder juzgar este aspecto.

Composición de la mezcla reductora: Según ensayos de Kiba et al. (1955) se puede atribuir el poder reductor de la mezcla al ión estannoso. Las cantidades

halladas de ácidos fosforoso e hipofosforoso, productos de la reacción entre el ácido fosfórico y el cloruro estannoso, fueron insignificantes.

Rapidez y costo de los análisis: Uno de los principales logros del método presentado es su relativa rapidez. Nuestro equipo permite destilar 6 muestras simultáneas, es decir que una persona puede hacer 12 determinaciones por hora y aproximadamente 60 análisis por día de trabajo. El costo de los mismos es sólo moderadamente más alto que el de un método turbidimétrico y equivale aproximadamente a un noveno del costo del método de Johnson y Nishita.

CONCLUSIONES

Los datos obtenidos demuestran que el método desarrollado es suficientemente exacto y sensible para la determinación de sulfatos en extractos de suelo. Por su simplicidad, rapidez y el bajo costo, el método resulta ser muy adecuado para análisis de rutina.

REFERENCIAS

- Beaton, J. D., G. R. Burns and J. Platou, 1968. Determination of sulfur in soil and plant materials. Sulphur Inst. Tech. Bull. 14.
- Bettany, J. R., J. W. B. Stewart and E. H. Halstead, 1973. Sulfur fractions and carbon, nitrogen and sulfur relationships in grassland, forest, and associated transitional soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37: 915-918.
- Freney, J. R., 1961. Some observations on the nature of organic sulphur compounds in soil. Aust. J. Agr. Res. 12: 424-432.
- Goertzen, J. O. and J. D. Oster, 1972. Potentiometric titration of sulfate in water and soil extracts using a lead electrode. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 36: 691-693.
- Hesse, P. R., 1972. A textbook of soil chemical analysis. Chemical Publ. Co. New York, Chapter 13.
- Johnson, C. M. and H. Nishita, 1952. Microestimation of sulphur in plant materials, soils and irrigation waters. Anal. Chem. 24: 736-742.
- Kiba, T., T. Takagi, Y. Yoshimura and I. Kishi, 1955. Tin (II)-strong phosphoric acid. A new reagent for the determination of sulphate by reduction to hydrogen sulphide. Bull. Chem. Soc. Japan 28, 9: 641-644.
- López-Domínguez, H. L., R. A. Savioli y S. Colinas, 1980. La determinación de sulfatos en suelo. Publicac. Inst. Nac. de Tecn. Agropec. N° 171.
- Tabatabai, M. A., 1974. Determination of sulfate in water Samples. Sulphur Inst. J. 10: 11-13.