

A potenciometriás meghatározás hibájának értékelése vízzel nem telített talajok oldata pH-értékének mérésénél

D. P. MELESKO és J. A. PACSEPSZKIJ

Szovjetunió Tudományos Akadémiájának Agrokémiai és Talajtani Intézete, Puscino

A talajoldat pH-értéke számos talajtani folyamat lefolyását befolyásolja, ugyanakkor a talajoldat pH-értékét is a talajtani folyamatok alakítják. Azt, hogy a talajoldat pH-értékének pontos ismerete fontos, értékét meg kell határozni valamely terület talajtani sajátosságainak tanulmányozásánál, már a harmincas években megállapították [12], sőt kísérletet tettek arra, hogy értékét természetes nedvességű talajban meghatározzák [11, 18].

TROFIMOV [18] nyomán számos kutató felhívja a figyelmet arra, hogy a talajoldat pH-értéke függ a talaj nedvességtartalmától. A standard módszerekkel 1 : 2,5 talaj : víz arányú [14] szuszpenzióban, vagy a telítési talajpépben [10] mért pH-értékek, ahogy maguk a szerzők is megjegyzik, nem kielégítőek ahhoz, hogy a talajoldat természetes viszonyok közötti hidrogénion-aktivitásának teljes lehetséges diapazonját jellemezzék.

A későbbiekben is ismételten jelentek meg olyan közlemények [3, 5, 9], amelyek a talajoldat pH-értéke mérésének lehetőségével foglalkoztak kis talajnedvesség-tartalom (10—15%-ig, vagy ennél kevesebb) mellett. Napjainkban ilyen jellegű méréseket kizárólag üvegelektóddal potenciometrikusán végeznek. Jóllehet ez a kényelmes módszer széles körben elterjedt, a rendelkezésre álló közleményekben a meghatározás olyan módszertani jellemzőire, mint a helyesség, reprodukálhatóság, megegyezés, pontosság, kevés adat van. A felsorolt mérésjellemzők a megfelelő speciális szabványban megtalálhatók [9]. Így pl. a „mérés helyességét” a hivatkozott GOSZT szabvány a mérés olyan minőségi mutatójaként határozza meg [7], amely tükrözi azt, hogy az eredmények szisztematikus hibája nullához közel van. Éppen ezért a talajoldat pH-értéke mérésének megbízhatósága értékelésekor szükséges a lehetséges hibák elemzése. Ez az első lépés a talajvizsgálatok potenciometriás méréseinek szabványosításához [13].

A talajrendszer heterogén volta az elemzés hibájának szerkezetére és nagyságára ható fontos tényező. A mérés hibájának elemzését már régebben elvégezték, a talajnál jóval egyszerűbb, folyadék és szilárd kolloidfázist tartalmazó rendszerrel [19].

Jelen munkánkban a talajoldat pH-értéke mérésének szisztematikus és véletlen hibáit tekintjük át abban az esetben, ha vízzel nem telített talajokban üvegelektóddal mérünk és három zonális talajból vett mintán azt is, hogy a mért érték hogyan függ a talaj nedvességtartalmától.

A vizsgálatokhoz ESZL41G-04 típusú üvegelektrodót használtunk mérő elektródként, az összehasonlító elektród EVLYM-3 típusú telített kalomel elektród volt.

Az elektromotoros erő mérését pH-121 típusú pH-mérővel végeztük, melyet voltmérőként használtunk V7-20-as voltmérő csatlakoztatásával. Így lehetőség volt arra, hogy a pH-mérő skáláját pontosan kalibráljuk és hosszát az eredeti 1,3-szorosára nyújtsuk. A vizsgálatok során a hőmérséklet közel 20 °C volt és így lehetőség nyílt arra, hogy a mérési adatok hőmérséklet-korrekciónak elhagyjuk.

A mérő és az összehasonlító elektródokat csatlakoztattuk a pH-mérő műszerhez és 1,68; 4,00; 6,88; 9,00 pH-értékű pufferoldatokkal 20 °C-on kalibrációt végeztünk. Ezután az elektródokat a szuszpenzióba merítettük, vagy pontosan beleillesztettük a talajmintába. A pH-mérő állását akkor olvastuk le, ha az érték 7—10 percen belül már nem változott.

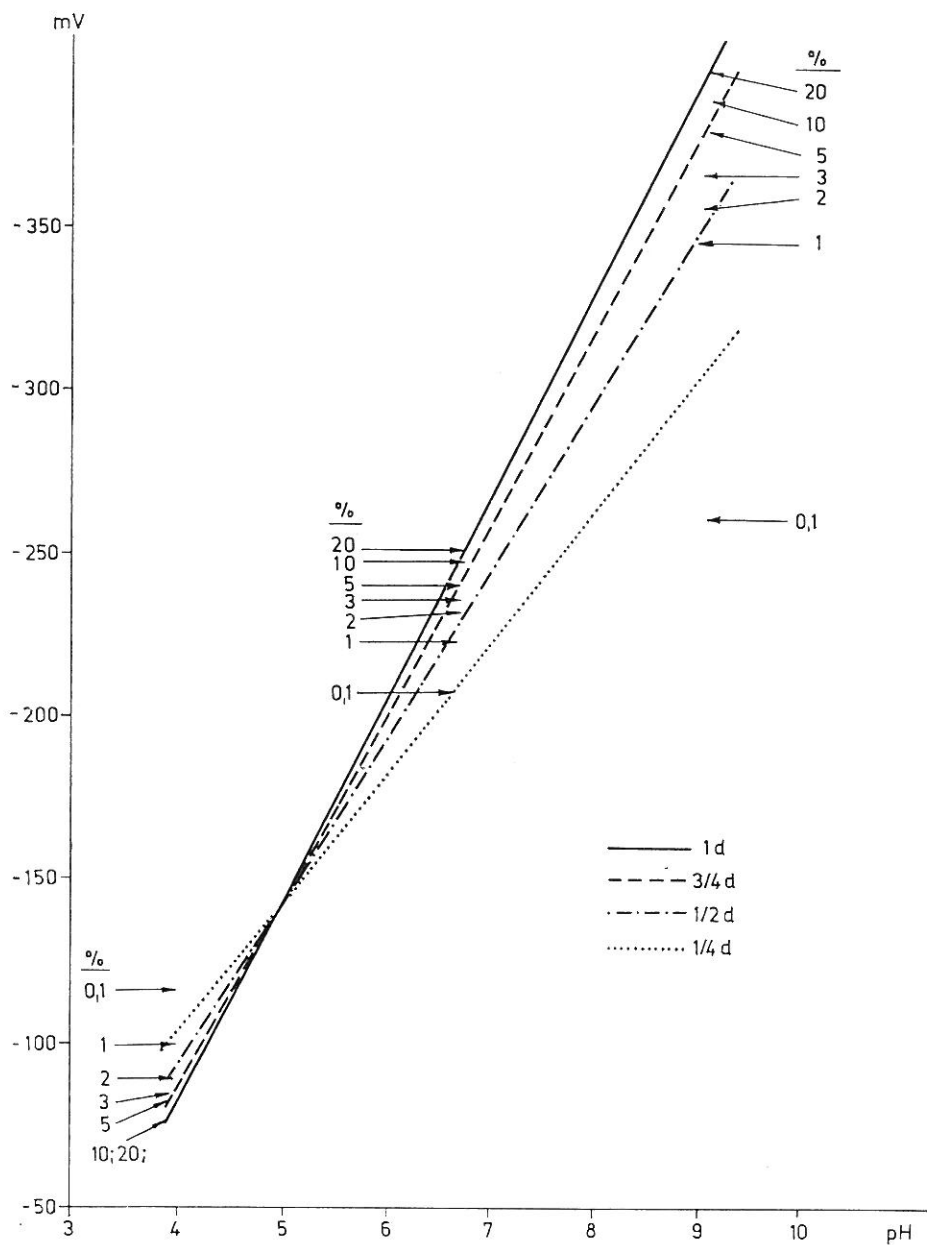
Az oldatba merülő elektród membránja csak a folyadékfázissal van kölcsönhatásban. Az elektród működése ilyen feltételek mellett jól ismert [1, 17]. A talajba helyezett elektród egyidejűleg érintkezik annak szilárd, folyadék és gázfázisával. A talajoldat pH-értékének mérésekor csupán az elektródnak a folyadékfázissal való kölcsönhatása bír számunkra jelentőséggel. A szilárd és gázfázissal való kölcsönhatás legalább két okból befolyásolhatja a mérés pontosságát. Először is telítetlen talajokban az elektród membránja vagy nem érintkezik a talajoldattal, vagy a membránt a talajoldat csupán vékony film formájában fedi, ami az eredmény torzulásához vezet. Másodsor az ún. „maradék diffúziós potenciál” mikor a pufferoldatokról áttérünk a szuszpenzió pH-értékének mérésére, jelentős lehet (néhányszor tíz mV [1]). A különböző, gázfázist is tartalmazó heterogén rendszerekben történő méréseknél az összehasonlító elektród és a közeg érintkezése során változhat nemcsak az ionok koncentrációgradiense, ami a folyadék—folyadék, vagy folyadékfázis—szuszpenzió között létre diffúziós potenciált, hanem változhat a nyomás gradiense is, mely meghatározza az oldat áramlásának sebességét az összehasonlító elektródtól, s ezáltal változik a közeg és az összehasonlító elektród közötti potenciálkülönbség [1]. Éppen ezért a következőkben ezt a potenciálkülönbséget „csatlakozási potenciálnak” (SzR) nevezzük, figyelembe véve azt, hogy nem kizárólagosan az ionok diffúziója idézi elő.

Változik a csatlakozási potenciál akkor is, ha az elektródokat egymás után különböző koncentrációjú oldatokba merítjük. A csatlakozási potenciál változását eltérő koncentrációjú oldatok mérésénél nevezzük „maradék csatlakozási potenciálnak” (MSZR).

A gázfázissal történő érintkezés hatásának értékelésére speciális kísérleteket állítottunk be. A 0,1 n HCl-oldatban tárolt elektródot desztillált vízzel gondosan lemostuk, szűrőpapírral megszáritottuk, majd utána még levegőn néhány percig szárítottuk. Azután az egyik standard oldatot tartalmazó pohárba lemerítettük az elektród gömbjét, relatív átmérője 0,25; 0,5; 0,75 részéig, majd teljesen és mindannyiszor mértük az elem elektromotoros erejét.

A mérési eredményeket különböző merülési mélységeknél az 1. ábrán foglaltuk össze. Az ábrán minden pont öt párhuzamos mérés középértéke. Az ábrán jól látható, hogy a pH—mV függvények közel lineárisak, egyetlen közös metszéspontjuk van, iránytangensük azonban eltérő.

Azonos méréseket végeztünk, úgy, hogy az elektródokat a mérés előtt nem desztillált vízzel, hanem pufferoldatokkal öblítettük le. Ezeknél a kísérle-



1. ábra

A ESZL41G-04 elektród kalibrációs görbéi desztillált vizes leöblítés után különböző mélységig merítve a standard oldatba (az elektródgömb átmérőjének arányában) és kalibrálás tiszta homokban, amit ugyanazon standard oldattal különböző értékig nedvesítettünk (az utóbbi kalibrálás értékeit a nyíl hegye mutatja). d = az elektródgömb átmérője

teknél is a pH – mV függvény a mérési tartományban lineáris. Az izotermáknak egyetlen közös metszéspontjuk van, de a metszéspontok abszcisszái eltérőek voltak (2. ábra).

A kísérlet vizsgálati adatai azt mutatják, hogy az izotermák iránytangensének csökkenése a NERNST-faktorhoz viszonyítva csupán az elektród merülési mélységétől függ, s nem függ az elektród leöblítéséhez használt vagy a vizsgált oldat pH-értékétől. Az elektrolitba teljesen bemerülő membrán potenciálja teljes egészében összhangban van a NERNST-függvénnyel. Feltételezhető ezért, hogy az oldatba részben bemerülő elektródmembrán potenciálja szintén NERNST-féle potenciál. Abban az esetben, ha az elektród nem merül teljesen az oldatba, a mért elektromotoros erő a mérőcella két (az oldatba bemerülő és nem bemerülő részének megfelelő) ág elektromotoros erejéből adódik össze. A két ág arányát csupán a bemerülő és be nem merülő rész aránya szabja meg. A nem teljes membránnal oldatba merülő elektródok mV – pH izotermáinak linearitása, közös metszéspontjuk és az azonos merülési mélységnél azonos iránytangens (a függvénnyaláb konvergens volt) lehetővé teszi, hogy pH₀ és μ₀ koordinátájú metszéspontokkal rendelkező függvénnyalábra felírjuk a következő egyenletet:

$$\mu - \mu_0 = K (\text{pH}_i - \text{pH}_0) \quad (1)$$

ahol:

pH_i = a vizsgált oldat tényleges pH-értéke

μ = a tényleges pH-értéknek megfelelő elektromotoros erő

pH₀ = a kalibrációs görbe inflexiós pontjának abszcisszája

K = a pH – mV függvény iránytangense, ahol a mV-ban megadott elektromotoros erő csupán az oldatba merülő (aktív) és szabad membránfelület arányától függ.

Az elektródmembrán teljes oldatba merülésekor K = K* = 58 mV/pH egység. Ez a NERNST-féle érték a membrán nem teljes bemerülésekor a K-érték csökkenésével csökken, mivel a szabad membránfelület nő. A K-érték ilyen jellegű csökkenése nem azt mutatja, hogy az elektród termodinamikai értelemben rosszul működik, hanem a mérés szisztematikus hibájára utal, ami abból ered, hogy a membrán benedvesített részének potenciálját mérjük. Akkor, ha az elektród membránja teljesen bemerül az oldatba, a szisztematikus hiba zéró.

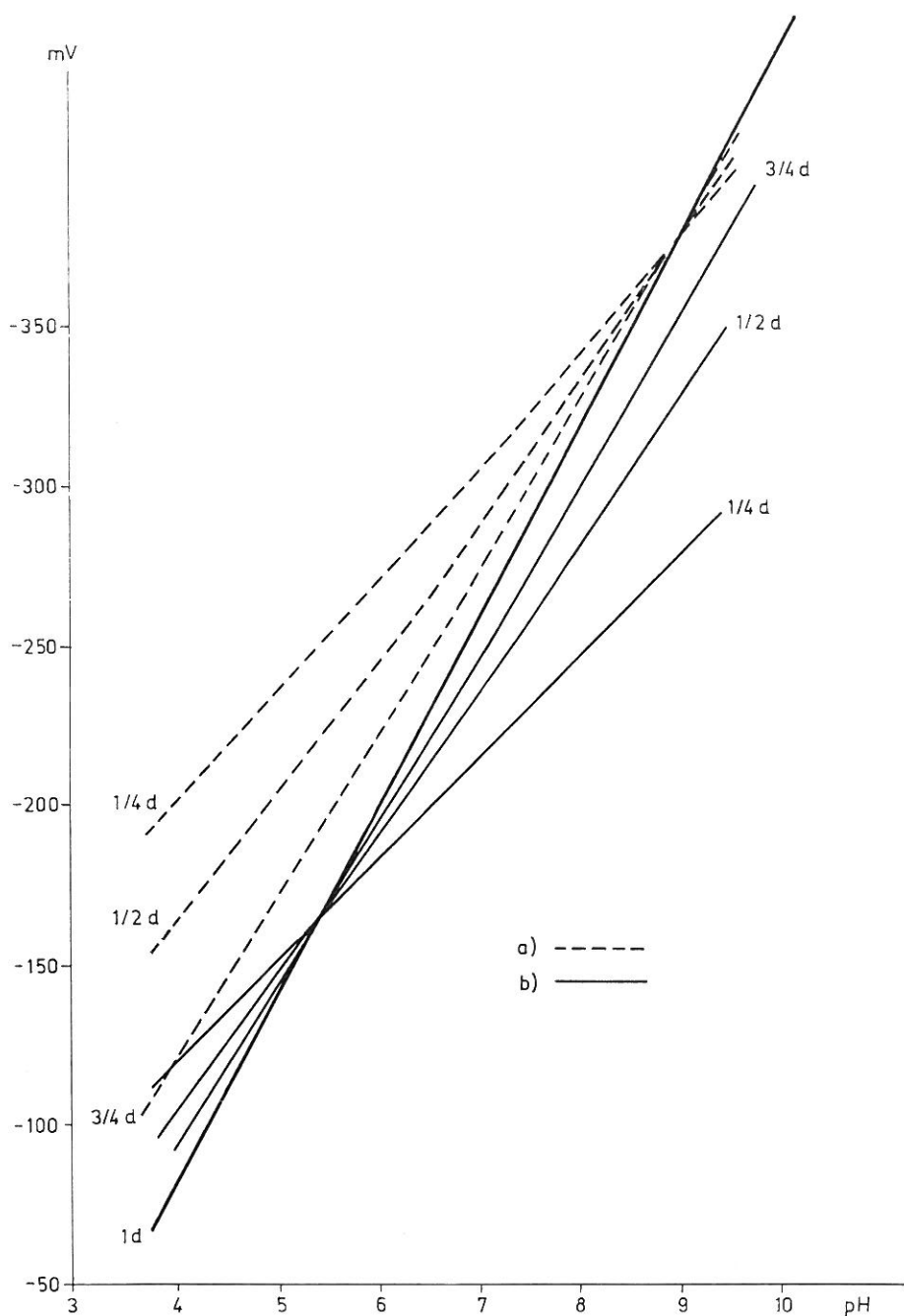
A pH-mérő műszeren regisztrált egyazon értékű elektromotoros erő azonos merülési mélységnél különböző pH-értéknek felel meg, attól függően, hogy melyik izotermát használjuk az értékelésre. Abban az esetben, ha a teljesen oldatba merülő elektróddal kapott izotermát használjuk (K* = hajlásszöggel), azt az értéket kapjuk, melyet a pH-mérő az oldattal való kalibrálásakor mutatott. A továbbiakban ezt a „műszeres pH”-értéket jelöljük (pH*).

Ha a valódi kalibrációs görbét használjuk (K-hajlásszöggel), úgy a tényleges pH_i-értéket kapjuk. Az (1) egyenletből tetszőleges nagyságú „K” értékére a következő kifejezést kapjuk:

$$K^* (\text{pH}^* - \text{pH}_0) = K (\text{pH}_i - \text{pH}_0)$$

Ebből a valódi (pH_i) és a műszeres (pH*) pH-értékek közötti összefüggést a következő egyenlet fejezi ki:

$$\frac{\text{pH}^* - \text{pH}_0}{\text{pH}_i - \text{pH}_0} = \frac{K}{K^*} = \alpha$$



2. ábra

A ESZL41G-04 elektród kalibrációs görbéi különböző pH-értékű oldatokkal való leöblítés után különböző mélységig merítve a standard oldatba (az elektródgömb átmérőjének arányaiban). Lemosó oldatok pH-értéke: a) 4,0; b) 9,22. d = az elektródgömb átmérője

ahol: K^* = a meredekség NERNST-féle értéke

α = a tényleges kalibrációs görbének és a NERNST-féle függvénynek eltérésére jellemző mutató

α a „tényleges” és „műszeres” kalibrációs görbe viszonyát adja meg. Ez az érték az előzőek szerint a kalibrációs függvény lineáris szakaszán nem függ a pH_0 , pH_1 -értékektől, független az elektród lemosására használt és a vizsgálandó oldat pH -értékeitől, értékét csupán az elektróda merülési mélysége befolyásolja. Az α értéke ha az elektród membránjának 3/4-e érintkezik az oldattal, 0,91; ha a fele, akkor 0,72 és ha a negyed része akkor 0,59. Érdekes itt megjegyezni, hogy a membránnak az oldattal érintkező felülete csökkenésével az α értéke nem közeledik a nullához. Ez arra mutat, hogy ha az elektród nem teljesen merül az oldatba, a szabad felület nem teljes egészében hat a nedves membránfelület potenciáljának mérésére. Ez más szóval jelenti, hogy a folyadékkal nem teljesen fedett membránnak nem a teljes felülete vesz részt ilyen, vagy olyan módon a meghatározásban. Ennek az eredménye az, hogy ESZL41G-04 típusú elektródnál pl. még abban az esetben is, ha a felületnek csupán 2–3 mm²-e nedves, az α értéke 0,3-nál nagyobb.

A pH_0 értéke a különböző lemosó oldatoknál az oldatok pH -értékéhez viszonyítva a desztillált víz pH -értékével (5,6–5,9) van eltolva (1. táblázat).

1. táblázat

Az ESZL41G-04 elektród pH_0 -értéke különböző pH -értékű oldatokkal való lemosás után

a) A lemosó oldat pH -ja	1,68	4,00	6,86	9,22
pH_0	3,00	5,40	6,60	8,85

Ezt az eltolódást azzal lehet magyarázni, hogy az elektród membránjának azon a részén, amelyet nem fed a mérendő oldat, a levegő nedvességtartalma kondenzálódik és a lecsapódott nedvesség pH -értéke közel van a desztillált vízéhez. Ez a kondenzátum hígítja az elektród lemosásához használt pufferoldatnak a membránon visszamaradt részét.

Meg kell jegyezni, hogy folyamatos mérésnél a pH -értéke nem marad állandó, hanem a mérő állása lassan eltolódik, ha az elektród nem teljesen merül a mérendő oldatba. Kísérleteinkben a mérő állásának ez eltolódása 50–60 órán át tartott. A mutató „csúszásának” sebessége időben csökkent 2–3 mV/óra értéktől nulláig. Ezt a jelenséget részletesen nem tanulmányoztuk. Az elektromotoros erő a 2. ábrán bemutatott kalibrációs görbe mérésénél 7–10 perc után nem változott, s az értékeket az elektród oldatba merítése után 15–20 perccel olvastuk le.

A talajban és más, vízzel nem telített porózus közegben a membránnak az a része, amely a porósvízzel nem érintkezik, a mérési görbén szakadást okoz. A kísérletek következő sorozatában vizsgáltuk a szabad membránfelület szakadásosságának hatását a kalibrációs görbe jellegére. A méréseket tiszta kvarchomokkal végeztük. Így egyidejűleg módunkban volt értékelni a membrán és szilárd fázis érintkezésének hatását is.

Száraz homokhoz adagoltunk 4,00; 6,88; és 9,22 pH_1 értékű pufferoldatokat olyan mennyiségben, hogy a nedvességtartalom a száraz homok tömegére

vonatkoztatva 0,1; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10; 20 százalék legyen. Egy mintához pedig a teljes vízkapacitásnak megfelelő térfogatú oldatot adagoltunk. A homokot az oldattal gondosan összekevertük mindaddig, amíg az külsőleg egyöntetű lett, majd a desztillált vízzel lemosott elektródot a mintába helyeztük és regisztráltuk a beállt értéket. A mért adatokat az 1. ábrán a kalibrációs görbékre vittük fel, s a nyíl hegye mutatja értéküket. Látható, hogy a kalibrációs függvények, éppen úgy mint az előző kísérletekben, majdnem teljesen lineárisak és közös metszéspontjuk van. A kalibrációs görbe hajlása az $I = I(\text{pH})$ függvény-nél a homok nedvességtartalmának növekedésével teljesen analóg, mint az elektródnak az oldatba történő fokozatos bemerülése esetén. Fontos megjegyezni, hogy már a homok 2%-os nedvességtartalmánál közel azonos értéket kapunk, mint amikor az elektród félig merül a kalibráló oldatba és a 20%-os nedvességtartalom az elektród teljes oldatba merülésének felel meg. A homok 10—20% közötti nedvességtartalmánál a minta oldattal még nem telített, de az elektród szabad felülete lényeges szerepet nem játszik. Ezt részben magyarázza az elektród szabad felületének oldattal történő nedvesedése az elektród homokba helyezésekor (a pH_0 -érték közelít a pH_f -értékhez), másrészt lehet, hogy a membrán felületén egyenletesen eloszló nedves részecskék hatékonyan növelik az α értékét akkor is, ha a teljes felületük nem jelentős. A mérés reprodukálhatósága meglehetősen jó volt. A párhuzamos mérések közötti eltérés még 0,1% nedvességtartalomnál is csak 2—3 mV (0,05 pH-egység), annak ellenére, hogy a kalibrációs görbe az 1. ábra szerint már lényegében nem lineáris. A teljes vízkapacitásig telített homok kalibrációs értékei megegyeznek az oldatba teljesen bemerülő elektród kalibrációs értékeivel. Ugyancsak azonosak a háromfázisú homokmintákban és az oldatba csak részben bemerülő elektróddal mért kalibrációs görbék metszéspontjai.

Az előzőekből következik, hogy az elektród és a szilárd részecskék között a hidrogénionok közvetlen cseréje erősen megnehezíti, esetleg lehetetlenné teszi az oldat pH-értékének mérését, de a közvetlen érintkezési felület nagyságának hatása elhanyagolhatóan csekély. A homokkal végzett kísérletekben a „maradék csatlakozási potenciál” hatása csekély, s ez az összehasonlító elektród és a standard oldat, valamint az összehasonlító elektród és a mérendő oldat közötti potenciálkülönbségek eltéréseiből adódik. Mint már említettük, a csatlakozási potenciál és részben a maradék potenciál értékére a vizsgálandó oldat összetételén kívül két tényező hat: az összehasonlító elektród oldatának szivárgása [1], valamint a kolloidfrakció jelenléte a pórusok oldatában [1, 19]. Homokmintában mind a két tényező elhanyagolható, a pórusok oldatából a kolloidfrakció hiányzik s az elektrolit szivárgása az összehasonlító elektródból a szűrőn keresztül gyakorlatilag a minta minden nedvességtartalmánál azonos. Az atmoszférában és oldatban történő szivárgáskor a nyomáskülönbségek eltérése nem több, mint 2—3 cm víz/nap. A homokkal végzett kísérletekben az elektrolit szivárgása nagyobb nedvességtartalomnál az oldatba, kisebb nedvességtartalomnál a levegőbe történő szivárgással analóg.

Ez a megállapítás a homok ismert kapilláris tulajdonságaiból következik [16]. Abban az esetben, ha túalakú referenciaelektródot használunk, és az finom kapillárisokkal érintkezik, úgy alacsony nedvességtartalomnál nagy szívónyomás jellemző. Ilyenkor a vonatkozó elektródból az elektrolit szivárgásának sebessége lényegesen különbözhet száraz talajban és oldatban. Ez a hatás, ha a talajoldatban a kolloidkoncentráció nagy, jelentős maradék csatlakozási potenciál képződéséhez vezethet. Ennek a potenciálnak elméleti szá-

mítása talajban történő méréseknél aligha megvalósítható. Kísérletet tettünk arra, hogy a nevezett faktorok hatását három talajminta példáján kísérletileg értékeljük (2. táblázat). A kísérletekben összehasonlítottuk a pH-mérő állását akkor, ha az elektródot tiszta pufferoldatba, és ha ugyanolyan pH-értékű, de

2. táblázat

A vizsgált talajok fizikai és kémiai jellemzői

(1) Vizsgált talaj	(2) Mechanikai összetétel		(3) Kation- kioserélő kapacitás, mgé/100 g talaj	(4) Humusz, %
	fizikai			
	agyag	homok		
	%			
A) Kaukázusi csernozjom (Rosztovi körzet)	52,88	47,12	40,2	3,96
B) Szürke erdőtalaj (Moszkvai körzet)	37,04	62,96	12,6	1,55
C) Krasznojzjom (Adzserszkaja Örmény SzSzR)	58,52	41,48	50,1	10,73

különböző nedvességtartalmú talajba helyeztük. Vizsgálataink során a TROFIMOV [18] által javasolt módszert alkalmaztuk. Az irodalomban közölt [3] és alapvetően a talajminták pufferoldatokkal történő tartós átmosásán alapuló módszerekkel szemben TROFIMOV módszerének előnye, hogy gyorsan kaphatunk kívánt pH-értékű és tetszőleges nedvességtartalmú mintát anélkül, hogy a kolloid-frakció összetételében lényeges változás menne végbe. Légszáraz, átszítált talajmintát Mg-bifitalát és ftálsav-pufferrel (arány = 2 : 1; pH = 3,32) gondosan összekevertünk. A talaj : pufferoldat aránya 6 : 1 volt. A kapott mintákat ezután Mg-bifitalát-oldattal nedvesítettük, úgy, hogy azok nedvességtartalma 5, 10, 15, 20, 30, 50 és 100% legyen. A kívánt nedvességtartalomra a mintákat úgy állítottuk be, hogy csiszolatos fedelű üvegedénybe öntöttük a kívánt térfogatú oldatot és ebbe adagoltuk a pufferoldattal összekevert talajmintát. Miután a minta az oldatot teljesen felszívta, gondosan összekevertük és egy napig állni hagytuk zárt térben. Minden egyes mérés előtt a mintát újílag gondosan összekevertük. A mérési adatok szerint a pufferkeverék pH-értéke (pH₂) és a mért pH-érték (pH*) között eltérés volt.

$$\Delta pH = pH^* - pH_i$$

A 3. ábrán a ΔpH és az elektrolitoldatot tartalmazó minta nedvességtartalma közötti összefüggést ábrázoltuk, ha az elektróda lemosására 1,68 pH-értékű oldatot, valamint desztillált vizet használtunk. A függvény jellege lényegesen eltérő karakterű kis és nagy nedvességtartalmú mintáknál.

Nagy nedvességtartalmú mintáknál a mért érték eltérését nyilvánvalóan csak a maradék diffúziós potenciál okozta. Éppen ezért a függvény értékei a különböző pH-értékű lemosó oldatoknál nem különböznek. Az állandó ΔpH -érték azt mutatja, hogy a vonatkoztató elektród működésének feltételei nem különböznek lényegesen a kalibrálásakor és a mérésakor, és hogy ilyen feltételek mellett a csatlakozási potenciál alakulásában ezek a feltételek kisebb szerepet

játszanak, mint az összehasonlító elektród belső és külső oldatának összetétele. A mi kísérleteinkben ilyen feltételek mellett a Δ pH értéke $-0,14$ és 0 között változott és nem függött a lemosó oldat pH-értékétől.

Alacsony nedvességtartalomnál az érintkezési potenciál alakulásának mechanizmusában uralkodni kezdenek azok a feltételek, melyek az összehasonlító elektród oldatának következményei.

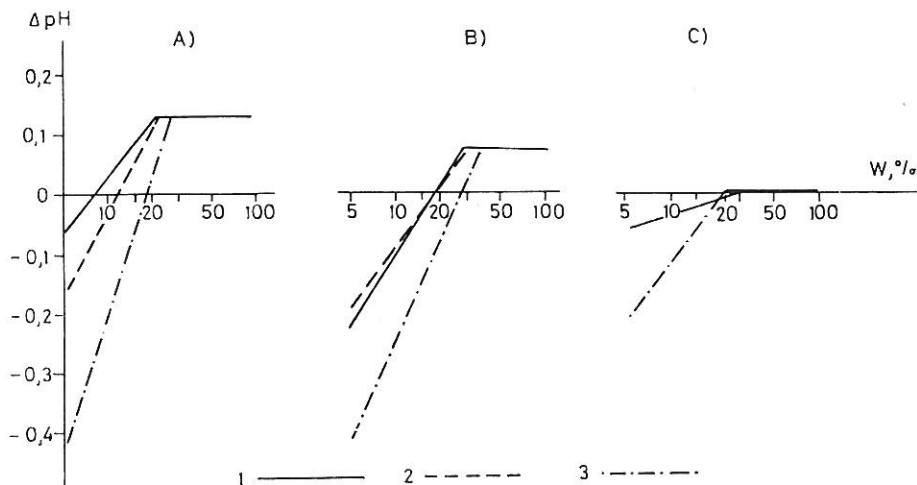
A maradék csatlakozási potenciál értéke nő a nedvességtartalom csökkenésével, s ezáltal a mért és tényleges pH-értékek közötti különbség nő. A szabad elektródfelület megjelenésével azok a különbségek, melyeket az elektród előzetes kezeléséhez használt oldatok eltérő pH-értékei okoztak, jelentkeznek, és a Δ pH értéke elérheti a $-0,4$ pH-egységet is.

Ismerve a $pH_1 = pH_1^* - pH_i$ és $pH_2 = pH_2^* - pH_i$ értékeket akkor, ha mérés előtt az elektródot két különböző oldattal öblítettük le, lehetőségünk van a K együttható megadására, s ezzel a mérőberendezés tényleges kalibrációs görbéjének és az I_{sz} maradék csatlakozási potenciál értékének megadására, ha oldatból talajban történő mérésre térünk át. A csatlakozási potenciál változása az I_{sz} értékére egyenlő értékű a kalibrációs görbe kezdetétől kiindulva s az elektromotoros erő tengelyének irányában haladva. A kalibrációs görbe izotermáinak egyenlete (1) ezért talajban történő mérés esetén a következőképpen módosul:

$$I - I_0 = K(pH_i - pH_0) + I_{sz} \tag{2}$$

ahol: I_0 = a kalibrációs görbe inflexiós pontjának ordinátája

I_{sz} = a különbség az összehasonlító elektród – kalibráló oldat potenciálja, valamint az összehasonlító elektród és talajoldat potenciálja között.



3. ábra

A mért (pH^*) és a tényleges (pH_i) pH-érték különbsége az A—B—C talajminták nedvességtartalmának függvényében. 1. A mérőelektród desztillált vízzel öblítve; 2. 4 pH-értékű és 3. 1,68 pH-értékű oldattal leöblítve

Ismert pH_i -értékű pufferolt minták mérésekor, ha az elektródokat különböző oldatokkal kezeltük előzőleg (pH_{01} és pH_{02}), de a minta nedvességtartalma azonos volt ($K_1 = K_2 = K$ és $I_{sz} = I_{sz1} = I_{sz2}$) két I -értéket kapunk (I_1 és I_2). Behelyettesítve az I_1 és pH_{01} valamint az I_2 és pH_{02} értékeket a (2) egyenletbe, két egyenletből álló egyenletrendszert kapunk, ahol a K és I_{sz} ismeretlen.

Az egyenletrendszer megoldásakor az ismeretleneket a kísérletből ismert I_1 és I_2 értékekkel fejezzük ki. Amennyiben a méréseket olyan pH-mérővel mérjük, melyet oldattal kalibráltunk, a megfelelő formula — (1) egyenlet — szerint felírható:

$$I_1 - I_0 = K^*(\text{pH}_1^* - \text{pH}_{01})$$

és

$$I_2 - I_0 = K^*(\text{pH}_2^* - \text{pH}_{02})$$

A fenti összefüggéseket figyelembe véve a K és I_{sz} számítható a műszeres pH-mérés adataiból.

$$K = K^* \left(1 - \frac{\text{pH}_1^* - \text{pH}_2^*}{\text{pH}_{01} - \text{pH}_{02}} \right) \quad (3)$$

$$I_{sz} = K^* \frac{\text{pH}_{02}(\text{pH}_i - \text{pH}_1^*) - \text{pH}_{02}(\text{pH}_i - \text{pH}_2^*) - \text{pH}_i(\text{pH}_1^* - \text{pH}_2^*)}{\text{pH}_{01} - \text{pH}_{02}} \quad (4)$$

Ezekből az összefüggésekből adott pH-mérőműszerre a műszeres mérés és a tényleges érték közötti abszolút eltérések összege megadható:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}^* - \text{pH}_i = \left(\frac{K}{K^*} - 1 \right) (\text{pH}_i - \text{pH}_0) + \frac{I_{sz}}{K^*} \quad (5)$$

A fenti egyenlet szerint a pH értéke függ az $\alpha = \frac{K}{K^*}$; I_{sz} és $\text{pH}_i - \text{pH}_0$ értékektől. Az eltérés a mért és valós érték között annál kisebb, minél kisebb a $(\text{pH}_i - \text{pH}_0)$, minél közelebb van egymáshoz a K és K^* értéke és minél kisebb az I_{sz} értéke. A számítások eredményei azt mutatták, hogy homokban és talajban azonos nedvességtartalomnál (nem kevesebb mint 5%) az értékek egymástól kevéssé különböztek (gyakorlatilag egybe estek), ezért az α értéke közel 1 volt (3. táblázat).

3. táblázat

Az α együttható értékei a háromféle talaj, valamint homok esetében, különböző nedvességtartalomnál

(1) Vizsgált talaj	(2) Nedvességtartalom, %		
	5	10	15
A) Csernozjom	0,90	0,91	0,94
B) Szürke erdőtalaj	0,93	0,94	0,96
C) Krasznोजjom	—	—	0,91
D) Homok	0,93	0,97	—

Alacsony nedvességtartalomnál az elektród—talaj érintkezés ellenállása kedvezőtlenebb, mint az elektród—homok érintkezés ellenállása. Alacsony nedvességtartalomnál az elektród—talaj kontaktusnak (és magának a talajnak) az ellenállása megengedhetetlenül megnő és lehetetlenné teszi a mérést. Krasznोजom talaj mintáinál pl. a mérő áramkör már 6—7%-nál kisebb nedvességtartalom esetén nem jött létre.

A homokban az I_{sz} értéke gyakorlatilag nulla, amit mutat a homok és az oldatba nem teljesen bemerülő elektródok kalibrációs görbeserege metszéspontjainak egybeesése. A talajban már az összehasonlító elektródból az oldat szivárgási feltételeinek megváltozása viszonylag nagy I_{sz} -érték fellépéséhez vezet. A vizsgált puffertolt pórusoldatot tartalmazó talajmintáknál a (4) egyenlet alapján kiszámoltuk mV-ban a „maradék csatlakozási potenciál” értékeit, s ezeket a 4. táblázatban közöljük. Látható, hogy a nedvességtartalom csökke-

1. táblázat

Az I_{sz} értéke a három vizsgált talaj esetében különböző nedvességtartalomnál

(1) Vizsgált talaj	(2) Nedvességtartalom, %			
	5	10	15	100
A) Csernozjom	-23	-8	-3	-8
B) Szürke erdőtalaj	-20	-14	-6	-4,5
C) Krasznोजom	-	-	-11	0

nésével a maradék csatlakozási potenciál abszolút értékben nő, ami a mérés hibájának növekedéséhez vezet. Az összegezett értékek ellenkező előjelűek is lehetnek [10], ahogy ezt kísérleteinkben is megfigyeltük. Néhány talajnedvességnél az összegeződés még nulla összes eltérést is eredményezhet (3. ábra). Az elektród membránjának a pórusoldattal való teljes benedvesedése esetén (ha a nedvességtartalom nagyobb mint 30—40%):

$$pH_1^* = pH_2^* = pH^*$$

Ebben az esetben, mint ahogy az a (3) és (4) egyenletből következik, $K = K^*$, valamint I_{sz} értékét teljesen meghatározzák saját diffundáló összetevői a különböző kalibráló és vizsgálandó oldatokban [19]:

$$I_{sz} = K^*(pH_i - pH^*)$$

Az I_{sz} értéke akkor nem függ a pH_0 értékétől.

A nedvességtartalom csökkenésével a csatlakozási potenciál lényegesen nem változik, ami az (5) egyenletben megadott hibaösszeg változásához vezet.

Ha az elektród szabad felülete nem érzékeny a gázfázissal való érintkezésre, mint pl. a nátrium szelektív elektród membránja, akkor a mérés hibáját a pH-mérésnél észlelteknél nagyobb mértékben határozza meg az I_{sz} értéke, és ez nő a nedvességtartalom csökkenésével. Nátrium szelektív elektróddal való mérésnél ilyen típusú hibaváltozásokat leírtak már mások is az irodalomban [6].

Tekintsünk át néhány lehetőséget a mérés szisztematikus hibáját előidéző, fent leírt tényezők hatásának csökkentésére és számítására. Az I_{sz} értéke nyilvánvalóan csökkenthető, ha „szilárd” összehasonlító elektródot használunk [2].

Ilyen elektródból nem szivárog elektrolit az oldatba, s ezért az I_{sz} -érték (mely ebben az esetben csak diffúziós összetevőkből áll) függése a nedvesség-tartalomtól csökkenthető. A másik az (5) egyenletben szereplő ellenőrizhető érték a pH. Ez meglehetősen széles tartományban változhat, megfelelő puffer-oldat kiválasztásával. A pH_0 -érték változásának értelmét az (5) egyenlet első tagjának csökkentésére a következő példával lehet illusztrálni. Az elektródokat 5,5-ös pH-értékű desztillált vízzel leöblítve, a $pH_i - pH_0$ értéke a különböző talajoknál 2–4 pH-egység, ami az adott formula szerint 0,2–0,3 pH-egység hibát okozhat.

A nátrium üvegelektrod esetén, ha az elektród gömbje nem fedett teljesen oldattal, ez a NERNST-féle kalibrációs görbe kismértékű, az asszimetria potenciál maradék értékének megfelelő (3–5 mV-os) párhuzamos eltolódással jár, de nem vezet a görbén inflexiós pont kialakulásához. Ez a maradék feszültség különböző előjelű, ami szintén az összes hiba valamelyes csökkenéséhez vezet. Ilyen eltolódás nyilvánvalóan észlelhető a hidrogénelektrodnál is, de elhanyagolható más, adott esetben jelentősebb hatások mellett. A pH-mérés esetében a desztillált vizes meghatározást követő mérésnél azonban, ha az elektródot az első mérésnél mért értéknek megfelelő pH-értékű oldattal öblítjük le, azaz $pH_0 = pH_1^*$ úgy a $pH_i - pH_0$ értéke csekély lesz, és a mérés hibája közel a megengedettre csökken. Abban az esetben, ha a mérés hibája a szabad elektródfelülettel kapcsolatos, számításba vehető az a jelenség, ami fellép a levegő nedvességének ezen a felületen való kondenzációjakor.

Szabadföldön a membrán szabad felülete a hőmérséklet kis mértékű ingadozása miatt a levegőből kicsapódott páratartalomtól finom nedvességréteggel fedett. Ez a kondenzált nedvesség nem rendelkezik pufferképességgel, s ezért pH-értéke reagál a talajlevegő széndioxidja parciális nyomásának változására. A pH_0 értéke akkor lesz pontosan egyenlő a kicsapódott levegőnedvesség pH-értékével, ha a következő összefüggés fennáll:

$$pH_{kond} = -\frac{1}{2} \lg P_{CO_2} + 3,91 \quad (6)$$

ahol: $P_{CO_2}^-$ = a széndioxid levegőben megadott parciális nyomásának negatív logaritmus

Ez az összefüggés pH 3 és pH 9 közötti tartományban érvényes [15]. A talajban a levegő széndioxidjának parciális nyomása elérheti a 0,1 atm. is, ekkor $pH_{kond} = 4,41$. Kimutatható az, hogy a kondenzált réteg ellenállása elhanyagolható a membrán ellenállásához viszonyítva, valamint az, hogy ilyen kondenzátumréteg jelenlétében az α értéke egyenlő a membrán szabad és oldatba merülő felületeinek arányával. Az ismertetett feltételek mellett a szisztematikus hiba napi változása kapcsolatos a CO_2 parciális nyomásának napi ingadozásával és észlelni lehet, mint a pH-érték napi ingadozását. Speciális laboratóriumi kísérletekben, ahol a CO_2 nyomása nagymértékben változott, ilyen hatást szintén megfigyeltünk. Ezért a talajtani folyamatok helyszíni tanulmányozása során, a pH-értéknek üvegelektrodokkal történő mérésével párhuzamosan szükséges a CO_2 nyomását, és a hőmérséklet ingadozását — ami a levegő nedvességének kondenzálódását előidézi — regisztrálni. A kondenzátum kicsapódása gyorsan változtathatja a mérőműszer állását, ugyanakkor a talajoldat pH-értéke nem képes ilyen gyorsan változni [4].

Ebből kiindulva, amennyiben a kapott eltérések jelentősek voltak, mérjük a kiszáritott talajminták talajjoldatának pH*-értékeit különböző, a 3. táblázatban megadott nedvességtartalmaknál, majd a kapott pH-értékeket a 3. ábrának megfelelően korrigáltuk. A 2 mm-es szitán átengedett légszáraz talajminták kezdeti nedvességtartalma 8,16; 5,12 és 2,1% volt. Ezek ismeretében végeztük el a további nedvesítést úgy, hogy üvegtálba öntöttük a számított térfogatú desztillált vizet, s azután 60 g száraz talajt adagoltunk hozzá. A talajminta teljes átnedvesedése után a nedves mintát gondosan összekevertük, és 15—20 órán keresztül állni hagytuk (ha a kívánt nedvességtartalom 30%, vagy ennél kevesebb volt). Ilyen módon készítettünk két-két párhuzamos mintát 5, 10, 15, 20, 30, 50, 100% nedvességtartalommal, valamint a kontroll szuszpenziót a standard 250%-os víztartalommal. Az elektród behelyezését és az elektromotoros erő mérését minden mintánál 10-szer ismételtük meg, miközben az elektród minden újabb behelyezése előtt a mintákat újjalag összekevertük. Az oldatba történő teljes bemeerülésnél kapott kalibrációs görbe és a beállt elektromotoros erők alapján számítottuk a pH* értékét.

Az adatok az adott mintára kapott összes pH*-érték számtani közepét jelentik. A mérések egyezését és reprodukálhatóságát a leírt módszerrel a már ismertetett talajminták közül kettővel végeztük el és eredményeinket az 5. táblázatban adjuk meg. A variációs együttható általában nem nagy, és csökken a nedvességtartalom növekedésével. Ugyanez mondható el a $\text{pH}^*_{\text{max}} - \text{pH}^*_{\text{min}}$ érték ingadozásáról. A mért érték stabilizálódásának ideje exponenciálisan csökken a nedvességtartalom növekedésével. A stabilizálódás ideje a minta 5%-os nedvességtartalmánál 25—30 perc, és 20%-os nedvességtartalomnál 10—15 percre csökken. Ezek az adatok minőségileg megegyeznek a korábbi irodalmi adatokkal [3, 5] noha a jelzett munkákban a minta előkészítésének módszere eltérő volt.

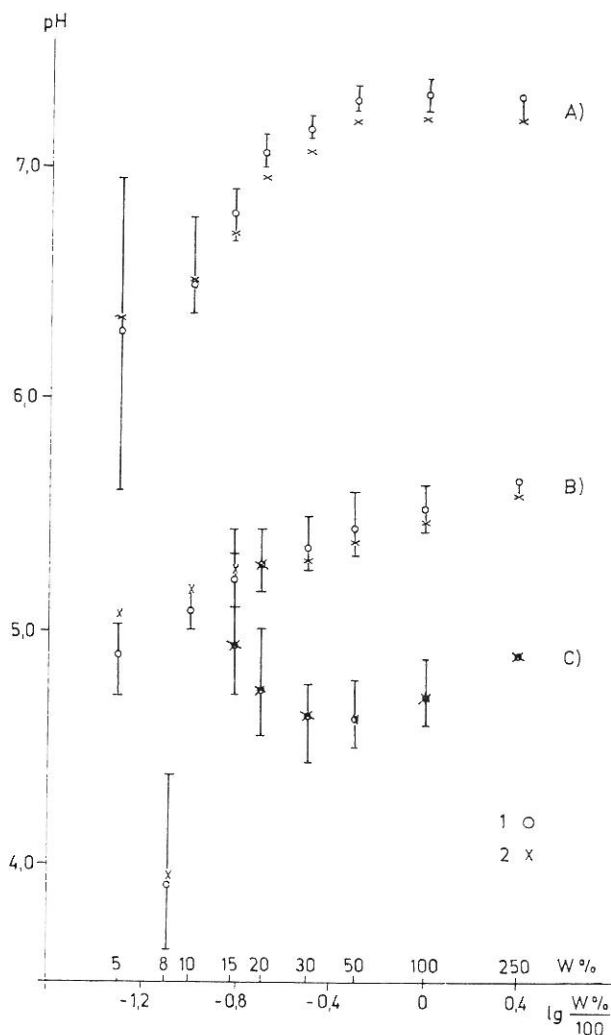
A 4. ábrán a talajjoldatok műszeres és korrigált pH-értékeit adtuk meg különböző nedvességtartalmaknál, két-két párhuzamos minta mérési eredményei alapján. Az intervallumok két vége mind a két sorozatban műszeresen a mért értékek maximális és minimális értékeinek felel meg. Látható, hogy a korrigált pH-értékek a szürke erdőtalaj és a krasznozjom mintáiban belesznek a $\text{pH}_{\text{max}} - \text{pH}_{\text{min}}$ intervallumba, mint ahogy az várható is. A csernozjom talajnál a korrigált pH-érték néhány esetben a fent jelzett intervallumon kívül van, bár az eltérés nem jelentős. Ezek alapján feltehetjük, hogy a talajjoldat pH-mérésére elterjedt üvegelektrodos módszer az esetek jelentős részében, még kis nedvességtartalomnál is, a ténylegestől nem lényegesen eltérő értéket ad. Az eltérések különböző előjelűek és értékűek lehetnek. Ezért, ha előzetesen az adott talajon nem végeztük el a fent részletesen leírt vizsgálatokat, akkor a talajban mért pH*-értéket mint a pórusoldat pH-értékére vonatkozó tájékoztató adatot tekinthetjük.

A 4. ábrából az is kitűnik, hogy szürke erdőtalajnál a talajjoldat pH-értéke lineárisan függ a nedvességtartalom logaritmusától és nem hajlik el, mint a műszeresen mért pH-értékeknél. Ugyanilyen jellegű görbét kapunk csernozjom talaj esetén, mely függvény 15%-os nedvességtartalomnál hajlik el a lineáristól. Krasznozjomnál a függvénynek jól kifejezett maximuma van. Ez utóbbi arról tanúskodik, hogy krasznozjom talajban a nedvességtartalom változásával két ellentétes folyamat megy végbe:

a) a talaj savanyodása a nedvességtartalom csökkenésével, ami a legtöbb talajnál kísérője a talajjoldat-koncentráció növekedésének;

b) a talaj lúgosodása, amiben feltehetően a krasznojzomokban nagy mennyiségben előforduló amorf vas- és alumínium-oxidok játszanak szerepet. A magyarázat abban is kereshető, hogy más talajokhoz viszonyítva a krasznojzomban a kicserélhető hidrogén mozgékonyága igen nagy [8].

Végezetül meg kell jegyezni, hogy a talajoldat pH-értékének közvetlen mérésénél a mérés alkalmazása során fellépő hibák milyensége, sőt nagysága alátámasztja ilyen meghatározások lehetőségét. Az eltérések olyan nagyságúak, hogy a pórúsoldat pH-értékének egyedi meghatározásakor fellépő szórásan belül vannak, még azonos minta esetén is. Alacsony nedvességtartalomnál azonban a kísérletekben a pórúsoldat pH-értékét közel 0,1 pH-egység pontos-



4. ábra

A talajoldat pH-értéke az A—B—C talajminták nedvességtartalmának függvényében. 1. Műszerrel mért érték; 2. A 3. ábrának megfelelően korrigált értékek. W = nedvesség %

sággal mérjük, és itt joggal felmerül a kiegészítő kísérletek végzésének szükségessége. Jelenleg azonban a pH-mérés pontossága még talajszuszpenzióban sem jobb 0,1 pH-egységnél.

5. táblázat

A pH-érték statisztikai jellemzői 10 párhuzamos mérés esetén, különböző nedvességtartalmú szürke erdőtalaj és krasznojom talaj talajoldatában

(1) Nedvesség, %	(2) Minta száma	(3) 10 mérés középpértéke	(4) A mért értékek szórása	(5) Variációs koefficiens	(6) A sorozatban mért	
					minimális	maximális
					érték	
B) Szürke erdőtalaj						
5	1	4,92	0,08	1,58	4,72	5,00
	2	4,91	0,06	1,16	4,86	5,04
10	1	5,05	0,02	0,31	5,01	5,07
	2	5,13	0,04	0,87	5,05	5,21
15	1	5,28	0,10	1,85	5,10	5,44
	2	5,17	0,06	1,21	5,09	5,28
20	1	5,18	0,02	0,44	5,16	5,22
	2	5,39	0,04	0,69	5,34	5,45
30	1	5,37	0,07	1,32	5,25	5,50
	2	5,37	0,11	2,03	5,23	5,55
50	1	5,43	0,09	1,72	5,32	5,60
	2	5,46	0,05	0,98	5,34	5,52
100	1	5,57	0,03	0,60	5,52	5,64
	2	5,46	0,05	0,98	5,34	5,52
C) Krasznojom talaj						
8	1	3,77	0,35	9,24	3,60	4,27
	2	4,02	0,30	7,34	3,80	4,36
15	1	4,84	0,09	1,79	4,72	5,02
	2	5,05	0,16	3,11	4,83	5,32
20	1	4,72	0,14	3,02	4,54	5,01
	2	4,76	0,14	2,89	4,53	5,01
30	1	4,69	0,09	1,84	4,68	4,62
	2	4,61	0,12	2,65	4,42	4,77
50	1	4,61	0,08	1,70	4,52	4,77
	2	4,63	0,01	2,06	4,49	4,79
100	1	4,80	0,07	1,45	4,65	4,88
	2	4,64	0,03	0,67	4,59	4,68

Következtetések

1. Vízrel nem telített talajokban végzett méréseknél a tiszta pufferoldatokra kalibrált pH-mérő állása és a talajoldat tényleges hidrogénion-aktivitása közötti eltérést a pH-mérő kalibrációs görbéjének a pH—elektromotoros erő koordinátákban való eltolódása idézi elő.

2. Amennyiben az elektród felületének egy részét a vizsgálandó oldat nem nedvesíti, de a felület érzékeny az ezen adszorbeált nedvesség hidrogénionjaira, akkor ez a kalibrációs görbe megfordulását jelenti egy adott pont körül (pH₀; I₀).

A pH_0 és I_0 koordinátái annak az oldatnak a pH-értékétől függenek, mellyel az elektródot a mérés előtt lemostuk. Ez a megfordulás csökkenti a kalibrációs görbe meredekségét, míg az elfordulás szöge a membránnak az oldattal nem fedett felülete és a vizsgálandó oldattal fedett felülete arányától függ, és így természetesen a talaj nedvességtartalmának függvénye.

3. A talaj szilárd fázisának hatása a mérő elektród működésére nem bizonyított.

4. A különböző tulajdonságú kalibráló és talajoldatok, sőt kolloidrészek jelenléte az összehasonlító elektród potenciálját változtatja meg, ezekre az oldatokra vonatkoztatva olyan nagyságban, ami a talajok egyedi tulajdonságaitól függ. Ezek a hatások a pH-mérő kalibrációs görbéjének 7–8 mV-os vagy még nagyobb, az ordinátával párhuzamos eltolódását idézik elő.

5. Azon kívül, hogy a talajoldat és a kalibráló oldat összetétele különböző, az összehasonlító elektród oldata is jelentősen eltérő körülmények között szivárog a kalibráló oldatba vagy a talajba. Ennek a faktornak a hatása a talaj nedvességtartalmának csökkenésével nő, a csatlakozási potenciál 20 mV-os, vagy még nagyobb változását is előidézhetheti. Ennek eredményeként a pH-mérő kalibrációs görbéje még inkább eltolódik az ordinátával párhuzamosan.

6. A talajoldat pH-értékének mérésekor a szisztematikus hibák összege alacsony nedvességtartalomnál a vizsgált talajminták esetében elérte a 0,2–0,3 pH-egységet is. Ennek a hibának a nagysága függ a talaj nedvességtartalmától, szerkezetétől, a mérés előtt az elektród leöblítésére használt oldat összetételétől és (amennyiben a membrán felületén kondenzátor van) a talajlevegő CO_2 -jének parciális nyomásától. A mérések ennek ellenére jól elvégezhetőek, ha azonos minta esetén legalább 5–10 meghatározás középértékét vesszük. Az eredmények egyezése a nedvességtartalom növekedésével egészében véve nő.

7. A talajnedvesség és ezzel együtt a talajoldat pH-értékének növekedését ábrázoló függvények lefutása eltérő a vizsgált talajoknál. Szürke erdőtalajnál a pH-értéknek a talajnedvesség logaritmusától való függése közel lineáris, a kaukázusi csernozjomnál 15%-os nedvességtartalom körül hajlik el, és a krasznojom esetében a függvénynek 15%-os nedvességtartalomnál maximuma van. A szisztematikus hibák számításba vétele a mérés eredményében a függvény jellegét nem változtatja meg.

Összefoglalás

Vizsgáltuk vízzel nem telített talajokban a talajoldat pH-értéke potenciometriás meghatározásának hibáját. A pufferoldatokkal kalibrált pH-mérő állása és a talajoldat hidrogénion-aktivitása közötti eltérést az idézi elő, hogy a kalibrációs görbék mérőrendszere (pH-mérő — üvegelektrod — összehasonlító elektród) között különbség áll fenn akkor, ha az elektródok tiszta oldatban ill. talajban vannak.

Ha a mérőelektrod membránja nem teljesen nedvesedik az elektrolittal, akkor a szabad felületre megkötött víz hidrogénionjaira érzékeny lesz és a kalibrációs görbén inflexiós pontot hoz létre (pH_0 , I_0). A pH_0 és I_0 értékei annak az oldatnak a tulajdonságaitól függenek, mellyel az elektródot mérés előtt lemostuk. A hajlaspont csökkenti a kalibrációs görbe meredekségét, míg a hajlás szöge a vizsgálandó oldattal nedvesített és nem nedvesített membránfelületek

arányától, következésképpen a talaj nedvességtartalmától függ. (1. és 2. ábra, és 3. táblázat.)

Ebben az esetben a szilárd fázis hatása a mérőelektród működésére nem kimutatható.

A fent említett eltéréseket a kalibrációs görbétől előidézhetheti az összehasonlító elektród potenciáljának különbözősége a kalibráló oldatban és a talaj-oldatban. Az összehasonlító elektród megfelelő potenciálértékei 7—8 mV-tal, esetleg ennél többel is különbözhetnek egymástól (3. ábra, vízszintes rész). Az összehasonlító elektródból az oldat más és más körülmények között szivárog a talajba vagy a standard oldatba, és ez szintén kiváltja a potenciál megváltozását. Ez a faktor a falhatás növekedtével a talajnedvesség csökkenésekor szintén előidézhetheti az ellenpotenciál változását 20 mV-tal vagy még ennél nagyobb értékkel is (4. táblázat).

Az ellenpotenciál változása a kalibrációs görbének az ordinátával párhuzamos eltolódásához vezet.

A mérőrendszer kalibrációs görbéje elhajlásának és eltolódásának együttes hatása eredményezheti azt is, hogy néhány talajnedvességnél a pH-mérés hibáinak összege 0-val egyenlő (3. ábra). A vizsgált talajoknál (kaukázusi csernozjom, szürke erdőtalaj, krasznoszjom) azonban kis nedvességtartalomnál a hiba 0,2—0,3 pH-egység. A hiba nagysága függ a talaj nedvességtartalmától, a mechanikai összetételétől, a szerkezetétől, a talajoldat összetételétől és (amennyiben a membrán felületén a levegőből kondenzált nedvesség van) a talajlevegő széndioxidjának parciális nyomásától.

A mérések eredményei jól reprodukálhatóak, ha ugyanazon mintánál nem kevesebb mint 5—10 párhuzamos mérés középértékét vesszük. Az eredmények egyezése egészében javul a talajnedvesség növekedésével (5. táblázat).

Irodalom

- [1] BEJTSZ, R.: Opređenje pH. Teorija i praktika. Izd. Himija. Leningrad. 1968.
- [2] BOUND, G. P. & FLEET, B.: The development of a solid state reference electrode for use in soil measurements. *J. Sci. Food Agric.* **28**. 431—435. 1977.
- [3] DMITRIENKO, O. I. & ZSUPANINA, E. Sz.: K metodike izmerenija pH pocsv i gruntov pri esztesztvennoj vlaznoszti sz primeneniem neb'jusegoszja sztekljannogo elektroda. *Pocsvovedenie.* (1). 111—123. 1957.
- [4] GALICKIJ, V. V., MELESKO, D. P. & OSZMACSKO, P. N.: Avtomatizacija v laboratornom pocsvennom ekszperimente. In: *Pervaja Vszeszozjuz. Konf. Primenenie matematiceszkih metodov i EVM v pocsvovedenii.* 105—107. Moszkva. 1976.
- [5] GONCSAR-ZAJKIN, P. P.: K metodike opredelenija kiszlotnoszti pri ee vlaznoszti, nabljudaevoj v polevüh uszlovijah. *Naucs.-tehn. bjul. po agron. fizike* No. 19. 26—31. *Ágrofiz. NII VSZHNIL.* Leningrad. 1974.
- [6] GORBUNOVA, R. G.: Iszpol'zovanie potenciométriceszkih i konduktométriceszkih metodov pri pocsvennüh iszszledovanijah v Tadzszikisztane. *Avtoref. kand. disz.* Dusanbe. 1977.
- [7] GOSZT 16263-70. *Metrologija. Terminü i opredelenija.* GKSZ. SZM SzSzSzR. Moszkva. 1970.
- [8] JARUSZOV, Sz. Sz.: Podviznoszt' pogloscsennüh kationov v pocsvah. *Trudü VIUA. Fiziko-himija pocsv.* No. 2. 129—144. 1935.
- [9] KERZUM, P. A. et al.: Izmerenie pH v nenarusennoj pocsve. *Pocsvovedenie.* (10). 105—112. 1970.
- [10] KRUPSZKIJ, N. K., ALEKSZANDROVA, A. M. & GUBAREVA, D. N.: K voproszu ob opredelenii (pH) pocsv. *Pocsvovedenie.* (4). 142—150. 1969.
- [11] McGEORGE, W. T.: The determination of soil reaction under field conditions by means of the spear type glass electrode. *J. Amer. Soc. Agron.* **29**. 841—844. 1937.

- [12] NIKOL'SZKIJ, B. P.: Perspektivü fiziko-himicseszkgó izuesenija poesv. Himizacija szocialiszticeszkgó zemledelija. (6). 61—64. 1934.
- [13] ORLOV, D. E.: Aktivnoszti ionov i szolej v poesvah i ih znaesenie dlja teorii poesvo-obrazovaniija i plodorodija poesv. Nauesn. dokl. vüszsej skolü. Biolog. nauki No. 10. 95—106. 1967.
- [14] ORLOV, D. Sz.: Metodü opredelenija pH i okiszlitel'no-voszsztanovitel'nogo potenciala poesv. In: Agrohimicseszkie metodü iszszledovaniija poesv. 245—289. Izd. Nauka. Moskva. 1975.
- [15] PACHEPSKY, YA. A. et al.: Mathematical models of soil salinization and alkalization processes. In: Modelling of Soil Salinization and Alkalization (Eds.: KOVDA, V. A. & SZABOLCS, I.) Agrokémia és Talajtan. 28. (Suppl.) 121—162. 1979.
- [16] RODE, A. A.: Poesvennaja vlaga. Izd. AN SzSzSzR. Moskva. 1952.
- [17] SVABE, K.: Osznovü tehnikü izmerenija pH. Izd. Inoszt. Lit. Moskva. 1962.
- [18] TROFIMOV, A. V.: Reakcija poesv (pH) kak funkciija vlaznoszti i koncentracii poesvennogo rasztvora. Poesvovedenie. (2). 5—45. 1931.
- [19] TSCHAPEK, M., SANTAMARIA, R. & CARLSON, R. M.: Junction potentials and pH determinations in heterogeneous systems. Agrochimica. 10. 230—243. 1966.

Érkezett: 1980. december 3.

Evaluation of the Error of Potentiometric Determinations of the pH Value in Solutions of Unsaturated Soils

D. P. MELESHKO and YA. A. PACHEPSKY

Institute of Agricultural Chemistry and Soil Science of the Academy of Sciences of the USSR, Pushchino

Summary

The error of potentiometric determinations of the pH value of soil solutions was studied in unsaturated soils. The deviation between the value shown by a pH meter calibrated with buffer solutions and the hydrogen ion activity of the soil solution is caused by the fact that the measuring system of the calibration curves (pH meter — glass electrode — reference electrode) is affected by whether the electrodes are immersed in clear solution or in soil.

If the membrane of the measuring electrode is not completely moistened by the electrolyte, it will be sensitive only to H^+ ions in the water adsorbed on the free surface and will produce a point of inflexion on the calibration curve (pH_0 , I_0). The values of pH_0 and I_0 depend on the characteristics of the solution with which the electrode was washed prior to measurement. The point of inflexion reduces the steepness of the calibration curve, while the angle of inflexion depends on the ratio of membrane surfaces moistened and not moistened by the solution under examination, and consequently on the moisture content of the soil (Figs. 1 and 2, Table 3).

In this case the effect of the solid phase on the measuring electrode cannot be observed.

These deviations from the calibration curves can be induced by differences in the potential of the reference electrode in the calibrating solution and in the soil solution. The relevant potential values for the reference electrode may differ from each other by as much as 7—8 mV or even more (Fig. 3, horizontal part). The different conditions under which solution leaks from the reference electrode in the soil and in the standard solution also cause changes in the potential. This factor, combined with an increase in the wall effect when the soil moisture content decreases, can also induce a change in the contrapotential of 20 mV or even more (Table 4).

A change in the contrapotential results in a shift in the calibration curve parallel to the ordinate.

For certain soil moisture contents the combined effect of the inflexion and shifting of the calibration curve for the measuring system may result in the sum of the errors in the pH measurement equalling 0 (Fig. 3). For the soils studied (Caucasian chernozem,

grey forest soil and krasnozem soil), however, the error at low moisture contents is 0.2—0.3 pH units. The size of the error depends on the moisture content, mechanical composition and structure of the soil, the composition of the soil solution and (if there is moisture condensed from the air on the membrane surface) the partial pressure of the carbon dioxide in the soil air.

The results of the measurements can be accurately reproduced if the mean value of no less than 5—10 parallel measurements is taken for each sample. The agreement between the results improves on the whole as the soil moisture content increases (Table 5).

Table 1. The pH_0 value of the ESZL41G-04 electrode after being washed with solutions having various pH values. a) pH of the washing solution.

Table 2. Physical and chemical characteristics of the soils studied. (1) Soil studied: A) Caucasian chernozem (Rostov district); B) Grey forest soil (Moscow district); Krasnozem soil (Ajerskaya, Armenian SSR). (2) Mechanical composition, physical clay and sand, %. (3) C.E.C., me/100 g soil. (4) Humus, %.

Table 3. Values of α coefficient for the three soils and sand at different moisture contents. (1) Soils examined (see Table 2). D) Sand. (2) Moisture content, %.

Table 4. Value of I_{32} (residual junction potential) for the three soils examined at different moisture contents. (1) Soil examined (see Table 2). (2) Moisture content, %.

Table 5. Statistical characteristics of the pH value in the case of 10 parallel measurements in soil solutions obtained at various moisture contents from grey forest soil and krasnozem soil. (1) Moisture content, %. (2) Sample number. (3) Mean value of 10 measurements. (4) Standard deviation of the values measured. (5) Coefficient of variance. (6) Minimum and maximum values measured in the series. For soil types B) and C), see Table 2.

Fig. 1. Calibration curves for the ESZL41G-04 electrode rinsed with distilled water and immersed to various depths in standard solution (as a ratio of the diameter of the electrode sphere), and calibration in pure sand, moistened to various extents with the same standard solution (the latter values are shown by the arrowheads). d = diameter of the electrode sphere.

Fig. 2. Calibration curves for the ESZL41G-04 electrode rinsed with solutions having various pH values and immersed to various depths in the standard solution (as a ratio of the diameter of the electrode sphere). pH values of the rinsing solution: a) 4.0; b) 9.22. d = diameter of the electrode sphere.

Fig. 3. Difference in the measured (pH^*) and actual (pH_i) pH values as a function of the moisture content of the A—B—C soil samples. 1. Measuring electrode rinsed with distilled water; 2. rinsed with a solution of pH 4.0; 3. rinsed with a solution of pH 1.68.

Fig. 4. pH value of the soil solution as a function of the moisture contents of the A—B—C soil samples. 1. Value measured with instrument; 2. Values corrected in accordance with Fig. 3. W = moisture content, %.

Ermittlung des Bestimmungsfehlers bei den potentiometrischen Messungen des pH-Wertes von Bodenlösungen von mit Wasser nicht gesättigten Böden

D. P. MELESCHKO und JA. A. PATSCHEPSKIJ

Institut für Agrochemie und Bodenkunde der Akademie der Wissenschaften der Sowjetunion, Puschtschino

Zusammenfassung

Der Bestimmungsfehler bei den potentiometrischen Messungen des pH-Wertes in Bodenlösungen von mit Wasser nicht gesättigten Böden wurde untersucht. Die Abweichung zwischen dem Stand des mit Pufferlösungen kalibrierten pH-Meters und der Hydrogenionen-Aktivität der Bodenlösung wird dadurch hervorgerufen, dass das Messsystem (Glaselektrode—Vergleichselektrode) anders arbeitet, wenn die Elektroden mit einer reinen Lösung oder mit dem Boden in Berührung sind.

Wenn das Elektrolyt die Membrane der Messelektrode nicht vollkommen befeuchtet, wird diese den H-Ionen des auf freier Oberfläche gebundenen Wassers gegenüber empfindlich und dies verursacht das Erscheinen eines Inflexionspunktes auf der Kalibrationskurve (pH_0 , I_0). Die Werte pH_0 und I_0 hängen von den Eigenschaften jener Lösung ab, mit welcher die Elektrode vor dem Messen abgewaschen wurde. Der Inflexionspunkt vermindert den Anstieg der Kalibrationskurve während der Inflexionswinkel von dem

Verhältnis der mit der zu untersuchenden Lösung befeuchteten und nicht befeuchteten Membranoberflächen, demzufolge vom Feuchtigkeitsgehalt des Bodens abhängt (Abb. 1. und 2., Tab. 3.).

In diesem Falle ist der Einfluss der festen Phase auf das Funktionieren der Messelektrode nicht zu beweisen.

Oben erwähnte Abweichungen von den Kalibrationskurven können durch die Verschiedenheit des Potentials der Vergleichselektrode in der Kalibrationslösung und in der Bodenlösung hervorgerufen werden. Die entsprechenden Potentialwerte der Vergleichselektrode können mit 7—8 mV, eventuell auch mit einem höheren Wert von einander abweichen (Abb. 3., horizontaler Teil). Die unterschiedlichen Bedingungen des Auswickelns der Lösung aus der Vergleichselektrode im Boden bzw. in der Standardlösung verursachen ebenfalls eine Änderung des Potentials. Auch dieser Faktor kann bei Zunahme der Wandwirkung im Falle einer Abnahme der Bodenfeuchtigkeit eine Änderung des Gegenpotentials um 20 mV oder noch mehr zur Folge haben (Tab. 4.).

Die Änderung des Gegenpotentials führt zu einer mit der Ordinate parallelen Verschiebung der Kalibrationskurve.

Die gemeinsame Wirkung des Abbiegens und der Verschiebung der Kalibrationskurve des Messsystems kann auch das zur Folge haben, dass die Summe der Fehler der pH-Messung bei einigen Bodenfeuchtigkeitsgehalten gleich 0 sein kann (Abb. 3.). Bei den untersuchten Böden (Tschernosem aus dem Kaukasus, grauer Waldboden, Krasnosemboden) betrug der Fehler bei geringen Feuchtigkeitsgehalten 0,2—0,3 pH-Einheiten. Die Grösse des Fehlers hängt vom Feuchtigkeitsgehalt des Bodens, von der Bodenstruktur, von der Zusammensetzung der Bodenlösung und (insofern sich auf der Membranoberfläche aus der Luft kondensierte Feuchtigkeit befindet) vom partiellen Druck des Kohlendioxids der Bodenluft ab.

Die Messresultate sind gut reproduzierbar, wenn bei der gleichen Probe der Mittelwert von nicht weniger als 5—10 parallelen Messungen in Betracht genommen wird. Mit der Zunahme der Bodenfeuchtigkeit verbessert sich die Übereinstimmung der Resultate (Tab. 5.).

Tab. 1. pH₀-Wert der «ESZL41G-04»-Elektrode nach dem Abwaschen mit Lösungen von unterschiedlichem pH-Wert. a) pH der Waschlösung.

Tab. 2. Physikalische und chemische Kennwerte der untersuchten Böden. (1) Untersucher Boden: A) Tschernosemboden aus dem Kaukasus (Bezirk Rostow); B) Grauer Waldboden (Bezirk Moskau); C) Krasnosemboden (Adscherskaja, Armenische SSR). (2) Körnung, physikalischer Ton und Sand, %. (3) Kationenaustauschkapazität, mval/100 g. (4) Humus %.

Tab. 3. Werte des α -Koeffizienten im Falle der drei Bodenarten und von Sand bei verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten. (1) Untersuchte Böden: s. Tab. 2. D) Sand. (2) Feuchtigkeitsgehalt, %.

Tab. 4. Werte des I_{sz} im Falle der drei untersuchten Bodenarten bei unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalten. (1) Untersuchte Böden: s. Tab. 2. (2) Feuchtigkeitsgehalt, %.

Tab. 5. Statistische Kennwerte des pH-Wertes im Falle von 10 parallelen Bestimmungen in Bodenlösungen von grauem Waldboden und Krasnosemboden mit unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalten. (1) Feuchtigkeitsgehalt, %. (2) No. der Probe. (3) Mittelwert von 10 Bestimmungen. (4) Streuung der gemessenen Werte. (5) Variationskoeffizient. (6) Minimale und maximale Werte der Serienbestimmungen. B) und C) Bodentyp: s. Tab. 2.

Abb. 1. Kalibrationskurven der Elektrode «ESZL41G-04» nach Spülung mit destilliertem Wasser, im Verhältnis zum Durchmesser der Elektrodenkugel verschieden tief in die Standardlösung getaucht, sowie Kalibration in reinem Sand, der mit der gleichen Standardlösung in unterschiedlichem Ausmass befeuchtet wurde (Werte der letzteren Kalibration zeigt die Spitze des Pfeils an). d = Durchmesser der Elektrodenkugel.

Abb. 2. Kalibrationskurven der Elektrode «ESZL41G-04» nach Abspülen mit Lösungen von verschiedenem pH-Wert, im Verhältnis zum Durchmesser der Elektrodenkugel verschieden tief in die Standardlösung eingetaucht. pH-Werte der Spül-Lösungen: a) 4,0; b) 9,22. d = Durchmesser der Elektrodenkugel.

Abb. 3. Unterschied des gemessenen (pH*) und des tatsächlichen (pH_i) pH-Wertes als Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes der Bodenproben A—B—C. 1. Messelektroden mit destilliertem Wasser gespült; 2. mit einer Lösung von 4,0 pH.; 3. mit einer Lösung von 1,68 pH gespült.

Abb. 4. pH-Wert der Bodenlösung als Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes der Bodenproben A), B) und C). 1. Gemessene Werte; 2. Der Abb. 3. entsprechend korrigierte Werte. W = Feuchtigkeitsgehalt, %.

К оценке погрешности потенциметрического определения величины рН порового раствора влагонасыщенных почв

Д. П. МЕЛЕШКО и Я. А. ПАЧЕПСКИЙ

Научно-исследовательский институт Агрохимии и Почвоведения Академии Наук СССР, Пушкино (СССР)

Резюме

Изучалась погрешность потенциметрического определения величины рН почвенного раствора влагонасыщенной почвы.

Несоответствие между показаниями рН-метра, градуированного по стандартным растворам и активностям у водородных ионов в почвенном растворе вызвано различиями между градуировочными кривыми (в координатах рН—ЭДС) измерительной системы (рН-метр — стеклянный электрод — электрод сравнения) при помещении электродов в чистые растворы и непосредственно в почву. Неполное смачивание мембраны измерительного электрода, чувствительной к водородным — ионам в водяном сорбенте, вызывает поворот градуировки вокруг точки (рН₀, U₀). Значения рН₀, U₀ зависят от величины рН того раствора, которым обмывали электрод перед измерением. Поворот уменьшает крутизну градуировки, причем угол поворота зависит от соотношения площадей смоченной и несмоченной исследуемым раствором частей мембраны, то есть в конечном счете от влажности почвы (Рис. 1., 2.), (Табл. 3). При этом влияние твердой фазы на работу измерительного электрода не обнаружено.

Упомянутое выше различие градуировок обусловлено также несовпадением значений потенциала электрода сравнения относительно градуировочного и почвенного раствора. Соответствующие значения потенциала электрода сравнения различаются на 7—8 и более милливольт (Рис. 3. горизонтальные участки). Отличие условий вытекания раствора из электрода сравнения в почву от условий вытекания в градуировочный раствор также вызывает изменение опорного потенциала. Этот факт, связанный с ростом соудей силы почвы при уменьшении ее влажности, может привести к изменению опорного потенциала на 20 и более милливольт (Табл. 4). Различия в значениях опорного потенциала приводят к параллельному сдвигу градуировки вдоль оси ординат.

Совместное влияние поверхности и сдвига градуировки измерительной системы таково, что при некоторых значениях влажности почвы суммарная погрешность измерения рН может стать равной 0 (Рис. 3). Однако в рассмотренных образцах почвы (чернозем предкавказский, серая лесная почва, краснозем) погрешность при низких влажностях составляла 2—3 десятых единицы рН. Величина этой погрешности зависит от влажности почвы, ее механического и агрегатного состава, состава почвенного раствора и (при наличии на поверхности мембраны конденсата) парциального давления углекислого газа в почвенном воздухе. Результаты измерения хорошо воспроизводимы лишь при усреднении не менее чем 5—10 разовых замеров в одном и том же образце. Сходимость результатов в целом улучшается с ростом влажности (Табл. 5).

Обозначения: рН* — показание рН-метра, градуированного по стандартным растворам, рН₀ — абсцисса точки поворота градуировки, U₀ — ордината точки поворота градуировки, К-тангенс угла наклона градуировки, (К* — нернстовское значение крутизны), α = κ/κ* показатель отклонения истинной градуировки от нернстовской, U₀ — разность значений потенциала электрода сравнения относительно градуировочного и почвенного растворов.

Табл. 1. Значение рН₀ электрода ЭСЛ41Г-04 после обмывания его растворами с различными рН. а) рН раствора для обмывания.

Табл. 2. Компоненты механического состава исследовавшихся почв. (1) Исследовавшиеся почвы: А) Предкавказский чернозем (Ростовская область). В) Серая лесная почва (Московская область). С) Краснозем (Адjarская ССР). (2) Механический состав, физическая глина и физический песок в %. (3) Емкость поглощения, мг/100 г почвы. (4) Гумус в %.

Табл. 3. Значение α для трех указанных типов почвы и песка при разных влажностях. (1) Изученные почвы (смотри в таблице 2). Д) Песок. (2) Влажность в %.

Табл. 4. Значение U₀ для почв А, В, С при разных влажностях. (1) Изученные почвы (смотри в таблице 2). (2) Влажность в %.

Табл. 5. Характеристика серий из 10 измерений величины pH почвенного раствора в двух образцах почвы А и В при разных влажностях. (1) Влажность, вес %. (2) Номер образца. (3) Среднее по 10 измерениям. (4) Среднеквадратичное отклонение. (5) Коэффициент вариации. (6) Минимальная и максимальная величина в серии. В) и С) почвенные типы смотри в таблице 2.

Рис. 1. Градуировочные кривые электрода ЭСЛ41Г-04 обмытого дистиллированной водой, для разных глубин погружения мембраны в стандартные растворы (в долях диаметра шарика d) и при градуировке в чистом песке, увлажненном теми же растворами до различных значения влажности, в вес. % (точки последней градуировки обозначены концами стрелок).

d = диаметр шарика электрода.

Рис. 2. Конгруэнтность градуировочных кривых электрода ЭСЛ41Г-04, предварительно обмытого растворами с pH = 4,00 (пунктир) и pH = 9,22 (сплошная линия) при разной глубине погружения в стандартные растворы (в долях диаметра шарика электрода d). а) 4,0. б) 9,22.

Рис. 3. Регрессионные зависимости разности инструментального (pH*) и истинного (pH) pH забуференного почвенного раствора почв А, В и С. 1. — измерительный электрод обит дистиллятом, 2. — раствором с pH = 4,00, 3. — раствором с pH = 1,68.

Рис. 4. Зависимость pH почвенного раствора от влажности почв А, В и С. 1 — инструментальное значение pH. 2 — скорректированное значение в соответствии с рис. 3. W = влажность в %.