

Talajkémiai laboratóriumi vizsgálatok elérhető és megengedhető pontossága

DARAB KATALIN

Kertészeti Egyetem, Vizgazdálkodási Tanszéki Csoport, Budapest

A talajkémiai vizsgálatok körét, módszereit és az elemzési adatok pontosságával szemben támasztott követelményeket a talajok milyensége, illetve a vizsgálatok célja határozza meg (DARAB és RÉDLYNÉ, 1977). Eltérő módszereket alkalmazunk pl. karbonátos és nem karbonátos talajok kicserélhető kationjainak, oldható sókészleteinek vizsgálatánál (DARAB és FERENCZ, 1969; SZABOLCS, 1969), kloridos és szulfátos, valamint karbonátos szoloncsákok sóösszetételének meghatározásánál (DARAB, 1974; 1976). Kisebb pontosság engedhető meg akkor, ha kisléptékű talajterképezésnél a talajtakarót alkotó talajtípusok kémiai tulajdonságainak jellemzése a cél. A kívánt pontosság a felvételezés léptékének, a szelvények sűrűségének növekedésével nő. Nagy pontosság szükséges ahhoz, hogy valamely természetes folyamat dinamikáját, vagy gyakorlati beavatkozás hatékonyságát a talaj kémiai tulajdonságainak változásával jellemezzük (DARAB, 1976).

A talajelemzések megbízhatóságát, a vizsgálat pontosságát egyrészt a mintavétel, másrészt a talajelemzés módszere és pontossága határozza meg.

A talajtakaró összetétele a talajképződés tényezőinek hatására alakul ki és ezen feltételek térbeli és időbeli változásának függvényében változik (DARAB és FERENCZ, 1969). A minta megbízhatósága attól függ, hogy ezeket az összefüggéseket milyen pontosan ismerjük és a mintavételezésnél hogyan és mennyire vesszük figyelembe.

A laboratóriumi elemzési adatok használhatóságát meghatározza, hogy a vizsgálat módszereinek kiválasztását helyesen, a vizsgálat céljának megfelelően végeztük-e el és az elemzést a kiválasztott módszerrel milyen megbízhatósággal hajtottuk végre (DARAB és FERENCZ, 1969).

A jelenleg használt laboratóriumi talajkémiai elemzési módszerek széles körű elméleti megfontolások és gyakorlati tapasztalatok alapján kerültek bevezetésre és nyertek elfogadást. Jellegükönél fogva e módszerek standardizáltak. A mért érték függ a meghatározás módszerétől és a mérés feltételeitől (DARAB és FERENCZ, 1969; JACKSON, 1958; PEECH, 1965; BALLENEGGER és DI GLÉRIA, 1962).

Az alkalmazott módszerek különbözhetnek egymástól azonos komponens meghatározása esetén is. Eltérhetnek a kivonószer milyenségében, a kivonószerként alkalmazott oldat koncentrációjában, pH-értékében. Azonos kivonószer esetén eltérés lehet a talaj : oldat arányában, az egyensúly feltételeinek beállításában, a szilárd- és folyadékfázis elválasztásának módszerében.

Azonos módszer esetén az elemzés megbízhatóságát befolyásolja a meghatározandó komponens milyensége, koncentrációja, az alkalmazott mérési módszer pontossága és érzékenysége, de ezen túlmenően a laboratórium felszereltsége, a mérést végzők gyakorlottsága, és számos más objektív és szubjektív tényező. Az analízis hibája az adatok normál eloszlásánál érvényes statisztikai módszerekkel értékelhető.

I. táblázat

pH-érték vizsgálata vizes, 1 N KCl- és 0,01 M CaCl₂-oldattal készített talajszuszpenziókban

(1) Talaj : oldat arány	(2) Desztillált vizes	(3) 1 N KCl- oldatos	(4) 0,01 M CaCl ₂ - oldatos
talajszuszpenziókban			
A. Barna erdőtalaj (Miskolc)			
1 : 1	6,30	4,75	5,67
1 : 2	6,25	4,85	5,66
1 : 2,5	6,22	4,89	5,70
1 : 5	6,33	4,91	5,75
1 : 10	6,47	5,43	5,97
1 : 20	6,48	5,54	6,06
a) Átlag	6,34	5,06	5,80
B. Barna erdőtalaj (Kaposvár)			
1 : 1	7,18	6,26	6,85
1 : 2	7,09	6,46	6,84
1 : 2,5	7,09	6,50	6,86
1 : 5	7,14	6,57	6,86
1 : 10	7,30	6,69	6,94
1 : 20	7,21	6,68	6,96
a) Átlag	7,17	6,53	6,88
C. Szolonyec talaj (Mezőtúr)			
1 : 1	8,77	7,76	8,40
1 : 2	9,54	7,97	8,62
1 : 2,5	9,63	8,08	8,63
1 : 5	9,87	8,23	8,48
1 : 10	9,87	8,29	8,15
1 : 20	9,96	8,45	7,96
a) Átlag	9,61	8,13	8,38
D. Szódás-szoloncsák (Apaj)			
1 : 1	9,79	8,00	8,63
1 : 2	10,00	8,31	8,45
1 : 2,5	10,11	8,41	8,16
1 : 5	10,48	8,52	7,92
1 : 10	9,92	8,55	7,73
1 : 20	9,89	8,62	7,68
a) Átlag	10,12	8,40	8,09

2. táblázat

Talajszuszpenziókban mért pH-értékek statisztikai értékelése

(1) Mutatók	(2) Barna erdőtálataj (Miskolc)	(3) Barna erdőtálataj (Kaposvár)	(4) Szolonyec talaj (Mezőtúr)	(5) Szódás szoloncsák (Apaj)
A. Összes mérés				
a) Összes mérés átlaga	5,73	6,86	8,70	8,83
b) Szabadsági fok, f	107	107	107	107
c) Szórás négyzet, s^2	0,3215	0,0913	0,514	0,798
B. pH-értékek átlaga hígításonként				
d) Oldat : talaj arány				
1 : 1	5,57	6,76	8,31	8,81
2 : 1	5,59	6,80	8,71	8,92
2,5 : 1	5,60	6,82	8,78	8,89
5 : 1	5,66	6,86	8,86	8,97
10 : 1	5,96	6,98	8,77	8,73
20 : 1	6,03	6,95	8,79	8,73
b) Szabadsági fok, f	5	5	5	5
c) s^2	0,0414	0,0861	0,0394	0,0121
C. pH-értékek átlaga vizes, 1 N KCl-os és 0,01 M CaCl₂-os szuszpenziókban				
e) Vizes szuszpenzióban	6,34	7,17	9,59	10,12
f) 1 N KCl-os szuszpenzióban	5,06	6,63	8,13	8,40
g) 0,01 M CaCl ₂ -os szuszpenzióban	5,80	6,88	8,37	8,09
b) Szabadsági fok, f	2	2	2	2
c) s^2	0,412	0,103	0,611	1,061
D. pH-értékek átlaga analízálónként				
h) Analizálók				
a	5,719	6,88	8,71	8,79
b	5,716	6,73	8,72	8,87
c	5,774	6,80	8,69	8,85
b) Szabadsági fok, f	2	2	2	2
c) s^2	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$0,23 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$
E. pH-értékek átlaga a két párhuzamos mérésben				
i) Ismétlések				
a	5,74	6,84	8,69	8,83
b	5,73	6,88	8,71	8,84
b) Szabadsági fok, f	1	1	1	1
c) s^2	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
F. A pH-meghatározás véletlen hibája				
j) pH-mérés hibája	0,9212	1,227	7,458	8,007
b) Szabadsági fok, f	97	97	97	97
c) s^2	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$1,265 \cdot 10^{-2}$	$7,69 \cdot 10^{-2}$	$8,26 \cdot 10^{-2}$

Anyag és módszer

Néhány, a talajtani laboratóriumokban általánosan használt módszernél vizsgáltuk a mérés, a kivonatkészítés hibáját, valamint az eltérő módszerekkel azonos mutatókra kapott értékek összehasonlíthatóságát. Ilyen vizsgált mutatók voltak: a talaj pH-értéke, vízben oldódó sóinak, mozgékony és kicserélhető nátriumvegyületeinek mennyisége (DARAB és FERENCZ, 1969).

A talaj pH-értékének meghatározása egyike a leggyakrabban használt talajkémiai vizsgálatoknak. A meghatározás módszerében azonban számos eltérés van. Az irodalomban találunk vizsgálati adatokat vízzel, 1 N KCl-oldattal és 0,01 M CaCl₂-oldattal készített talajszuszpenziók pH-értékére (JACKSON, 1958; PEECH, 1965). Gyakran eltérő a talajszuszpenzió készítésénél a szilárd: folyadékfázis aránya.

3. táblázat

H⁺-, Na⁺- és Cl⁻-ionaktivitás egy szolonyec talaj vizes szuszpenzióiban és kivonataiban

(1) Víz : talaj arány	pH		Δ pH	pNa		Δ pNa	pCl		Δ pCl
	(2) szusz- penzió- ban	(3) kivo- natban		(2) szusz- penzió- ban	(3) kivo- natban		(2) szusz- penzió- ban	(3) kivonat- ban	
0,75 : 1	8,34	8,16	0,18	1,66	1,56	0,10	1,78	1,73	0,05
1 : 1	8,48	8,36	0,12	1,77	1,72	0,05	2,04	1,94	0,10
2 : 1	8,83	8,52	0,31	1,98	1,90	0,08	2,21	2,17	0,04
2,5 : 1	8,93	8,54	0,39	2,06	1,94	0,12	2,29	2,26	0,03
5 : 1	8,95	8,85	0,10	2,28	2,14	0,14	2,59	2,57	0,02
10 : 1	9,06	9,13	-0,07	2,49	2,37	0,12	2,91	2,85	0,06
20 : 1	9,08	9,32	-0,24	2,71	2,58	0,13	3,14	3,14	0,00
50 : 1	9,10	9,42	-0,32	3,05	2,88	0,17	3,32	3,45	-0,13
\overline{px}	8,846	8,787	$5,88 \cdot 10^{-2}$	2,25	2,14	0,11	2,535	2,51	0,025
$\Delta \overline{px}$			$5,9 \cdot 10^{-2}$			0,114			$2,5 \cdot 10^{-2}$
$\overline{s_d}$			0,1931			0,2102			0,2871
t			0,3045			0,5423			0,0871

A meghatározási és mérési feltételek eltéréséből adódó pH-érték változást vizsgáltuk négy talajmintán, melyeket a barna erdőtalajok felső szintjéből (Miskolc, Kaposvár), a szolonyec talaj B-szintjéből (Mezőtúr) és a szódás-szoloncás talaj felső szintjéből (Apaj) vettük. A talajmintákból vízzel, 1 N KCl-oldattal és 0,01 M CaCl₂-oldattal, hat különböző talaj:oldat arány mellett készítettünk szuszpenziót. A talajszuszpenziót egyensúlyba hoztuk a levegő CO₂-jával úgy, hogy a szuszpenziót tartalmazó reakcióedényeket egy éjszaka ledugaszolatlanul állni hagytuk. Az azonos mintából azonos közegben és talaj : víz arány mellett készített hat párhuzamos minta közül kettőt-kettőt három analizáló mérte azonos berendezésen és azonos feltételek mellett elektrometriásan (1. és 2. táblázat).

Az oldatok hidrogén- és fémionjainak látszólagos aktivitásértéke függ attól, hogy a méréseket szuszpenzióban, vagy kivonatban végezzük, továbbá a víz : talaj aránytól és a telítő kation milyenségétől. Egy szolonyec talaj B-szintjéből vett talajminta vizes szuszpenzióiban és kivonataiban mértük a hidrogén-, nátrium- és kloridionok aktivitását növekvő víz : talaj arány esetében (3. táblázat).

4. táblázat

A Na⁺-ionok mennyisége a szódás-szoloncák talaj telítési és 1 : 5 vizes kivonataiban

(1) Mintavétel mélysége, cm	(2) Minták száma	(3) Szabad- sági fok	Na ⁺ , me/100 g		s _d	t	(6) Konfidencia- határok, me/100 g
			(4) telítési kivonatban	(5) 1 : 5 vizes kivonatban			
0 – 3	12	22	6,33	7,02	1,15	0,57	2,38
3 – 10	12	22	4,54	6,35	0,52	3,48	1,07
10 – 20	12	22	3,97	5,88	0,66	2,91	1,36
20 – 30	12	22	2,32	4,25	0,51	3,81	1,05
30 – 50	12	11	0,88	2,77	0,20	9,24	0,44
50 – 70	7	12	0,71	2,06	0,10	14,10	0,21
70 – 90	6	10	0,67	1,77	0,16	6,73	0,36

Vizsgáltuk a nátriumion-koncentráció meghatározásának hibáját a szódás-szoloncák talaj mintáinak telítési és vizes kivonataiban (4. táblázat). Meghatároztuk NH₄-acetátos módszerrel (pH=7, 1 N), valamint izotóphígításos módszerrel a

5. táblázat

A meghatározás (A) és a minta hibája (B) a mozgékony és kicserélhető nátrium NH₄⁺-acetátos és izotóphígításos módszerrel való meghatározásánál

(1) Minta- vétel mély- sége, cm	(2) Pár- huzam- osok száma	(3) Szabad- sági fok	(4) Mozgékony Na ⁺ , me/100 g				(7) Kicserélhető Na ⁺ , me/100 g			
			(5) NH ₄ ⁺ - acetátos módszer	(6) Izotóp- hígításos módszer	s _d	t	(5) NH ₄ ⁺ - acetátos módszer	(6) Izotóp- hígításos módszer	s _d	t
A										
0 – 3	6	10	10,60	11,98	0,23	6,0	7,15	8,53	0,37	3,73
3 – 10	6	5	11,05	13,58	0,52	4,9	7,82	10,35	0,58	4,26
10 – 20	6	5	13,92	15,85	0,31	6,2	10,02	11,95	0,56	3,45
20 – 30	6	5	9,28	12,38	0,41	7,6	7,51	10,61	0,41	7,55
30 – 50	6	5	6,25	7,03	0,19	4,1	4,73	5,51	0,24	3,25
B										
0 – 3	12	22	13,91	12,62	1,31	0,99	7,37	6,30	1,12	1,15
3 – 10	12	22	14,20	16,61	1,41	1,67	9,64	12,04	1,27	1,90
10 – 20	12	22	16,52	18,04	1,26	1,06	12,56	14,07	0,99	1,53
20 – 30	12	22	11,05	12,12	0,94	1,12	8,75	9,80	0,79	1,33
30 – 50	12	22	7,33	7,48	1,18	0,13	6,45	6,60	1,17	0,13

mozgékony Na^+ mennyiségét, továbbá a mozgékony és oldható Na^+ különbségéből számított kicserélhető nátrium értékekből a különbségek szórását és szignifikanciáját (5. táblázat). Végül ugyanezen mintákból meghatároztuk a hazai gyakorlatban használt alapvizsgálatok optimális és megengedhető hibáját (6. táblázat).

6. táblázat

A meghatározás hibája néhány laboratóriumi talajvizsgálatnál hat párhuzamos bemérésből a szódás-szoloncsák szelvény mintáiból

(1) Minta- vétel mélysége, cm	(2) Telítési százalék			CaCO_3			(5) Szóda lúgosság			pH		
	(3) Mért érték	CV %	(4) Konfi- dencia- határ, %	(3) Mért érték	CV %	(4) Konfi- dencia- határ, %	(3) Mért érték	CV %	(4) Konfi- dencia- határ, %	(6) Teli- tési kivo- nat	s	(4) Konfi- dencia- határ, %
0 – 3	33,1	2,4	6,20	7,4	3,0	7,7	3,48	4,0	10,3	9,95	0,10	0,26
3 – 10	39,2	0,8	1,95	12,1	5,2	13,4	3,72	4,0	10,4	9,95	0,10	0,26
10 – 20	57,7	2,2	5,80	16,0	2,9	7,5	3,89	3,6	9,3	9,59	0,15	0,39
20 – 30	54,1	2,3	8,55	22,7	1,3	3,4	3,67	0,5	1,4	9,46	0,02	0,05
30 – 50	35,6	2,5	6,50	33,4	2,1	5,5	2,31	10,8	27,8	7,96	0,27	0,64

Az adatok értékelése

A talajsuszpenziók vizsgálata során a legmagasabb pH-értéket minden esetben a tiszta vizes közegben mértük. Ezután következtek a barna erdőtalajokból a 0,01 M CaCl_2 -oldattal készített szuszpenziók pH-értékei. Majd végül az 1 N KCl-oldatos szuszpenziók pH-értékei voltak a legalacsonyabbak.

A vizes szuszpenzióban gyengén savas kémhatást mutató barna erdőtalaj (Miskolc) esetében az átlagértékek különbsége a vizes és KCl-os szuszpenziók között 1,3 volt. Ennél a talajmintánál az oldat : talaj arány növekedésével a szuszpenzió pH-értéke nőtt minden közegben. A KCl-os szuszpenziókban volt legnagyobb a növekedés, azt követték a CaCl_2 -oldattal, majd a desztillált vízzel készített rendszerek.

A kaposvári barna erdőtalaj mintája tiszta vizes közegben közel semleges pH-értéket mutatott. A CaCl_2 -os talajsuszpenziók pH-értékének átlaga 0,29-dal, a KCl-os rendszereké 0,64-dal volt alacsonyabb, mint a tiszta vizes szuszpenziók átlagos pH-értéke. Az oldat : talaj arány növekedésével a KCl-os közegben a szuszpenzió pH-értéke egyértelműen nőtt. A CaCl_2 -oldatos és tiszta vizes rendszerek esetében a hígítás növekedésével a közeg gyengén lúgosabbá vált, a változás azonban nem egyértelmű.

A szolonyec szelvény B-szintjéből vett minta pH-értékeinek átlaga legnagyobb a vizes szuszpenzióban, ezt követik a CaCl_2 -oldattal, majd a KCl-oldattal készített szuszpenziók átlagértékei. Az eltérés – 1,23, illetve – 1,48 a vizes szuszpenziók pH-értékének átlagától. A vizes és KCl-os szuszpenziókban az oldat : talaj arány növekedésével a pH-érték egyértelműen nő. A növekedés erősebb a vizes, mint a KCl-

os szuszpenziókban. A CaCl_2 -ot tartalmazó talajszuszpenziók pH-értéke kezdetben a hígítással nő, majd 2,5-nél nagyobb oldat : talaj aránynál csökken.

A szoloncsák talaj felső szintjéből készített vizes talajszuszpenziók pH-értéke erősen lúgos és az oldat : talaj arány növekedésével kezdetben nő, majd ötszörösnél nagyobb hígításnál csökken. A különböző hígítású vizes szuszpenziók pH-értékeinek átlaga 10,12. Átlagosan 1,7 pH-értékkal alacsonyabbat mértünk a KCl-os szuszpenziókban. A KCl-ot tartalmazó szuszpenziók pH-értéke a hígítással nőtt, a különbség a vizes és KCl-os pH-érték között csökkent. Ennél a talajnál a CaCl_2 -oldatos talajszuszpenziók pH-értékeinek átlaga volt a legalacsonyabb, több mint 2 pH-értékkal volt kisebb, mint a vizes rendszerek átlaga. A CaCl_2 -ot tartalmazó szuszpenziókban mért értékek a hígítással egyértelműen csökkentek. A matematikai, statisztikai elemzések szerint a tiszta vizes, a KCl-os illetve a CaCl_2 -os rendszerekben mért pH-értékek minden esetben szignifikánsan különböztek egymástól. Az oldat : talaj arány növekedésével a szuszpenziók pH-értéke általában növekedett (2. táblázat). Ez a növekedés szignifikáns volt a vizes szuszpenzióban gyengén savanyú kémhatású barna erdőtalaj esetében. Nőtt, de nem volt szignifikáns a pH-változás a vizes szuszpenzióban közel semleges kémhatást mutató barna erdőtalajból vett minta esetében. A három analizáló és a két ismétlés eredményei között szignifikáns eltérés nem volt.

Az elemzési adatok jól mutatják, hogy a szuszpenzió pH-értékét az oldat : talaj arány és a közeg elektrolitkoncentrációja szabja meg. Az oldat : talaj arány növekedésével, valamint az elektrolitkoncentráció csökkenésével a talajszuszpenzió pH-értéke nő. A hígítás és az elektrolitkoncentráció hatása mellett a talajszuszpenzió pH-értékét számos talajkémiai reakció befolyásolhatja. A Miskolc környékéről származó barna erdőtalaj vizes és KCl-os szuszpenzióban mért pH-értékei és a kettő közötti eltérés arra utal, hogy ez a minta jelentős kicserélődési savanyúsággal rendelkezik. A szolonyec talaj vizes szuszpenziójának lúgosságát és a pH-érték növekedését a hígítás növekedésével fokozza a talaj kicserélhető nátriumionjainak hidrolízise, szóda- és nátrium-hidrokarbonát képződése (SZABOLCS, 1971). A KCl-oldattal készített szuszpenziókban a folyadékfázis jelentős elektrolitkoncentrációja a kicserélhető nátriumionok hidrolízisét visszaszorítja és a hígítás hatása a meghatározó. A CaCl_2 -oldatot tartalmazó rendszerekben a pH-érték változására a nátrium-kalcium ioncsere és az oldat lúgosságának Ca^{2+} -ionokkal való semlegesítése a meghatározó. Lényegében az előbbivel azonos változások, a lúgosan hidrolizáló nátriumsók jelenléte, a hidrolízis és kation-kicserélődés alakítja a szódas szoloncsák talajban különböző feltételek mellett mért pH-értékeket.

Szikes talajok esetében gyakori, hogy nem a vizes talajszuszpenzió, hanem adott víz : talaj arány mellett készített kivonat pH-értékét határozzuk meg (DARAB et al., 1979). Az általunk végzett vizsgálatok azt mutatják, hogy a szolonyec talaj B-szintjéből nyolc különböző hígításnál készített vizes szuszpenzióban és kivonatban a kloridionok aktivitása gyakorlatilag azonos volt. A nátriumionok látszólagos aktivitása minden esetben a szuszpenziókban kisebb volt, mint a vizes kivonatokban. Az átlagos eltérés $\Delta pNa = 0,114$, ami 6,7 mV-nak felel meg. A különbség a hígítással nő és a maximumot 50 : 1 víz : talaj aránynál éri el. Ekkor $\Delta pNa = 0,17$, ami 10,05 mV folyadék kapcsolódási potenciálnak felel meg (PEECH et al., 1953).

A pH-értékek átlaga nagyobb a szuszpenzióban, mint a kivonatokban. Az eltérés előjele azonban változik a hígítással. Úgy tűnik, hogy nagyobb hígításnál a szuszpenzió és kivonat közötti pH-érték különbségét alapvetően a szuszpenzióhatás adja, míg kisebb hígításnál a felületi reakciók a meghatározóak. A középértékek különbsége egyik ion aktivitásánál sem mutat szignifikanciát. Azonos mintából hat párhuzamos bemérésből készített telítési kivonatok pH-értékénél a szórásérték 0,02—0,27 között változik. Ennek megfelelően az egyes mérések pH-értékének konfidenciahatára 0,05—0,64 (6. táblázat). Ezek a vizsgálatok, összevetve az előbbiekkal, megerősítik, hogy a talajok pH-értékének meghatározásánál a közeg elektrolitösszetétele és -koncentrációja meghatározó.

A vízzel, 1 *N* KCl- és 0,01 *M* CaCl₂-oldattal készített szuszpenziók pH-értéke minden esetben különböző, mivel

— a folyadékfázis elektrolitkoncentrációja befolyásolja az ionok aktivitását és így azonos hidrogénion-koncentrációt feltételezve a folyadékfázis pH-értéke csökkenő sorrendben a következő: pH(vizes) > pH(CaCl₂-os) > pH(KCl-os);

— az oldat: talaj arány növekedésével a hidrogénion-koncentráció csökken, a pH-érték nő;

— a szilárd- és folyadékfázis kölcsönhatásával meghatározott határfelületi reakciók (kationcsere, a kicserélhető kationok disszociációja, hidrolízise) mennek végbe. Mivel a határfelületi reakciók egyensúlyát az oldat koncentrációja és kémiai összetétele, valamint a kicserélhető kationok milyensége és aránya szabják meg, a talaj: oldat szuszpenzióba bevitt elektrolitok milyensége és koncentrációja, valamint az oldat: talaj arány növekedése az egyensúlyi rendszer összetételét, ionkoncentrációját és -aktivitását egyaránt befolyásolják.

A vizes szuszpenzióban és kivonatban mért ionaktivitások értékei közötti különbséget a felületi reakciók, és a szuszpenzióhatás befolyásolják. A pH- és pNa-értékek szuszpenzióban és kivonatban mért értékeinek különbsége nem szignifikáns. Miután az egyensúly feltételei szuszpenziókban és kivonatokban eltérőek, kívánatos a meghatározás feltételeinek ismerete. Azonos mintából párhuzamos bemérések esetén az egyes pH-értékek konfidenciahatára 0,05—0,4 között változott.

Ugyanezekből a mintákból hat párhuzamos beméréssel vizsgáltuk a telítési százalék, a CaCO₃-ban kifejezett összes karbonát és szódában kifejezett fenolftalein lúgosság meghatározás hibáját. A minták telítési százaléka (100 g talajban a plaszticitás felső határáig adagolt víz ml-ben mérve) 33—58 között változott. A hat párhuzamos mérés variációs koefficiense 0,8—2,5%, konfidencia-határai pedig 2—8,7% között voltak. A CaCO₃-ban kifejezett összes karbonát viszonylag széles tartományban (7,4—33,4%) változott, a CV%-értékek 1,3—5,2%, a konfidencia-határok 3,4—13,4% között voltak. A szódában kifejezett fenolftalein lúgosság értékei a különböző mintákban 2,3—3,9 mg/100 g között, a hozzájuk tartozó CV%-értékek 0,5—10,6% között változtak.

Mindhárom vizsgálatnál a meghatározás hibáját mértük. Az adatok jól mutatják, hogy a variációs koefficiensek értéke függött a meghatározandó mutató értékétől és a meghatározás jellegétől. A telítési százaléknál — ahol a mérésnél a desztillált víz adagolása pontosan elvégezhető, és az adagolás végpontja viszonylag jól megállapítható — a meghatározás kis eltéréssel ismételtető. A fenolftalein lúgosság meghatározásánál — ahol a titrálás végpontja bizonytalan — a konfidencia-határok is

nagyobbak. Reális, ha azonos módszer esetén azonos mintából két egymást követő meghatározás értéke közötti megengedhető eltérést a módszer jellegetől és a mért értéktől függően 5—10%-nak vesszük.

Amikor azonos talajtani mutatót két különböző módszerrel határozzuk meg, azonos mintából végzett párhuzamos bemérésekkel, a középértékek különbsége az esetek többségében szignifikáns. Vannak azonban olyan esetek, amikor a két módszerrel azonos mutatóra kapott értékek különbsége kisebb, mint a minta hibája és megfelelő megszorításokkal a különböző módszerekkel kapott értékek összehasonlíthatóak. Más esetekben az eltérő módszerekkel kapott értékek közötti eltérés olyan nagy, hogy lehetetlenné teszi az eredmények összehasonlítását. Az előző esetre példa lehet a talaj mozgékony és kicserélhető Na-tartalmának meghatározása NH_4^+ -acetátos és izotóphígításos módszerrel. Mozgékony nátriumionok alatt a kicserélhető és vízben jól oldódó szervesetlen sók nátriumionjait értjük. A kicserélhető kationok NH_4^+ -acetátos módszerrel történő meghatározásakor a minta telítéséhez használt 1 N NH_4^+ -acetát-oldattal készített kivonat a talaj Na-vegyületeinek vízben jól oldódó és kicserélhető részét tartalmazza. Véges idő alatt ugyanezeket a Na-komponenseket mérjük izotóphígítással. Mivel az izotópcseré a talaj különböző mozgékonyaságú Na-vegyületei között különböző sebességgel bíró párhuzamos reakciók összessége, érthető, hogy az izotóphígításos módszerrel kapott mozgékony nátrium mennyisége szignifikánsan nagyobb, mint az azonos mintából NH_4^+ -acetátos módszerrel mért érték (5. táblázat). A különbség azonban a minta hibáján belül van és az 1 ha területről vett 12 szelvény értékeinek átlagában, a szelvények mintáiból az izotóphígítással és NH_4^+ -acetátos módszerekkel mért mobil nátrium mennyiségeinek középértékei közötti eltérés nem szignifikáns. Ugyanez érvényes a mobil Na-mennyiségekből számolt kicserélhető nátriumionok értékeire is. Ugyanezen mintákból készített telítési és 1 : 5 vizes kivonatokban mért Na^+ -ionok mennyiségének különbsége a 0—3 cm-es réteget kivéve minden esetben eltérő volt, és az átlagok különbsége szignifikánsan nagyobb volt, mint a minta szórásának megfelelő érték (4. táblázat). Az eltérést nyilvánvalóan a víz : talaj arány eltérő volta és az 1 : 5 vizes kivonat készítésénél a kicserélhető Na^+ -ionok részbeni hidrolízise okozza. Szolonyc és szódás-szoloncsák talajok esetében ezért a telítési kivonat elemzése mindig kevésbé torzított eredményt ad, mint az 1 : 5 vizes kivonat analízise. Mint arra egy előző közleményünkben rámutattunk, amennyiben a sófelhalmozódás nem szódás jellegű és a talaj mechanikai összetétele könnyű, azaz a vízben jól oldódó nátriumsók és a kicserélhető Na^+ -ionok aránya erősen az előbbieik javára van eltolva, a telítési és vizes kivonatban mért és me/100 g talaj dimenzióban kifejezett Na^+ -ionok mennyisége kevésbé eltérő.

Következtetések

A felsorolt vizsgálatok megerősítik, hogy talajvizsgálati adataink teljes biztonsággal csak akkor hasonlíthatók össze, ha a vizsgálatokat azonos módszerrel végezték.

A vizsgálati adatok értékét minden esetben befolyásolja a talajszuszpenzió, vagy -kivonat készítésére használt oldat összetétele és koncentrációja, a szuszpenzió és kivonat készítésénél alkalmazott oldat: talaj arány, valamint a mérés módszere.

Azonos módszer esetén, a két meghatározás közötti eltérés a meghatározás érzékenységtől és reprodukálhatóságától függően 5—10%.

Eltérő módszerek esetén a mérési adatok egymástól szignifikánsan különböznek, ezért az így kapott adatok rendszerint egymás között nem hasonlíthatók össze. A talaj tulajdonságainak térbeli és időbeli változását csak akkor értékelhetjük, ha a vizsgálatokat azonos módszerekkel és azonos mérési feltételek között végeztük.

Irodalom

- BALLENEGGER R. & DI GLÉRIA J. (Szerk.), 1962. Talaj- és trágyavizsgálati módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- DARAB, K., 1974. Modern aspects of sampling and sodium balance studies in salt affected areas. *Agrokémia és Talajtan*. **23**. Suppl. 45—60.
- DARAB, K., 1976. Methods for investigation of sodium compounds and sodium hazard of soil. In: *Int. Symp. on New Dev. in the Field of Salt-Affected Soils*, Cairo, Dec. 4—9, 1972. 439—446. Min of Agric., Cairo.
- DARAB K. & FERENCZ K., 1969. Öntözött területek talajterképezése. OMMI. Budapest.
- DARAB K. & RÉDLY L-NÉ, 1977. A kationkicszerelő kapacitás és kicszerélhető kationok meghatározása szikes talajokban. *Agrokémia és Talajtan*. **26**. 123—162.
- DARAB K., RÉDLY L-NÉ & CSILLAG J., 1979. Az ionaktivitás mérése és számítása szikes talajok telítési kivonatában. *Agrokémia és Talajtan*. **28**. 399—410.
- JACKSON, M. L., 1958. *Soil chemical analysis*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey.
- PEECH, M., 1965. Hydrogen-ion-activity. In: *Methods of soil analysis*. 2 (Ed.: BLACK, C. A.) 905—919. Am. Soc. Agron., Madison, Wisc.
- PEECH, M., OLSEN, R. A. & BOLT, G. H., 1953. The significance of potentiometric measurements involving liquid junction in clay and soil suspensions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **17**. 214—218.
- SZABOLCS, I., 1969. The influence of sodium carbonate on soil forming processes and on soil properties. *Agrokémia és Talajtan*. **18**. Suppl. 37—68.
- SZABOLCS, I. (Ed.), 1971. *European solonetz soils and their reclamation*. Akadémiai Kiadó. Budapest.

Érkezett: 1986. március 28.

Attainable and permissible precision of laboratory analyses in soil chemistry

K. DARAB

University of Horticulture, Budapest

Summary

The applicability of analytical data obtained in soil science laboratories is determined by whether the analytical method was correctly chosen for the purpose in question and by the reliability with which the analysis was carried out. The present soil chemistry methods are by nature standardized, the value measured depending on the method of analysis and the determination conditions. The reliability and applicability of the data are jointly influenced by the systematic and random errors of soil pretreatment, extract preparation and analysis. Errors of extract preparation and measurement were examined in the case of a number of properties indices generally applied in soil science, as was the comparability of values obtained for identical properties indices using different methods.

In the case of pH determinations the variances in electrolyte composition and concentration, in dilution, and in the measurement of electric potential were examined in soil samples representing four different soils, together with the subjective error caused by the person conducting the analysis. The examinations showed that in every case the pH of the soil suspension was significantly influenced by the chemical composition and electrolyte concentration of the liquid phase and by the order of mean values: $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})} > \text{pH}_{(\text{CaCl}_2)} > \text{pH}_{(\text{KCl})}$.

With an increase in dilution, i.e. in the solution:soil ratio, the pH of the suspension became more alkaline. The only exceptions to this were $\text{pH}_{(\text{CaCl}_2)}$ values of solonchak soils, where the alkaline value measured at low solution: soil ratios decreased by a value of 0.5—1.0 pH as the dilution increased. The trend in the values measured obviously depended on

- the electrostatic interactions of the ions in the liquid phase,
- the electrostatic effects between the ions of the surface and the solution,
- the soil chemical reactions (such as cation exchange, the dissociation of exchangeable cations, the hydrolysis of exchangeable sodium ions, the formation of soda and sodium bicarbonate, the reaction of sodium salts capable of alkaline hydrolysis with the Ca^{2+} ions in the solution, and the precipitation of CaCO_3).

A comparison of the pCl, pNa and pH values of aqueous suspensions and extracts prepared at various dilutions from a solonetz soil sample showed that the activity of the chloride ions was almost identical in the suspensions and extracts, while the apparent activity of sodium ions was always lower in the suspension than in the extract. The mean deviation was $\Delta\text{pNa} = 0.114$, equivalent to 6.7 mV. The difference increased with the dilution, the maximum deviation being $\Delta\text{pNa} = 0.17$, equivalent to a potential of 10.05 mV. The mean pH value was greater in the suspension than in the extract. The sign of the deviation changed with the dilution.

In the course of six parallel measurements in aqueous suspension the standard deviation in the pH value varied between 0.02 and 0.27. Consequently, the confidence interval of the individual pH determinations was 0.05—0.64, equivalent to a potential of 2.6—37.7 mV.

The data of analyses carried out on the same sample using different extractants or different dilutions were significantly different in every case. In some cases the difference was slight (sampling error), while in other cases the difference originating from differences in method was greater than the error caused by soil heterogeneity. An example of the first instance is the determination of the quantity of mobile and exchangeable sodium ions using the NH_4^+ -acetate and isotope dilution methods. The deviation in the quantity of sodium ions measured in

saturation extracts and 1 : 5 aqueous extracts was greater than the difference caused by soil heterogeneity.

Table 1. Analysis of pH values in soil suspension prepared with water, 1 N KCl and 0.01 M CaCl₂ solutions. A. Brown forest soil (Miskolc). B. Brown forest soil (Kaposvár). C. Solonetz soil (Mezőtúr). D. Soda-solonchak (Apaj). (1) Soil : solution ratio. a) Mean. In soil suspensions prepared with (2) distilled water; (3) 1 N KCl solution; (4) 0.01 M CaCl₂ solution.

Table 2. Statistical evaluation of pH values measured in soil suspensions. A. Total measurements. B. Mean pH values at identical dilutions. C. Mean pH values in aqueous, 1 N KCl and 0.01 M CaCl₂ suspensions. D. Mean pH values per person analysing. E. Mean pH values in two parallel measurements. F. Random error of pH determination. (1) Indices. a) Mean of total measurements; b) Degree of freedom, f; c) Variance, s²; d) Solution : soil ratio; e) In aqueous suspension; f) In 1 N KCl suspension; g) In 0.01 M CaCl₂ suspension; h) Persons analysing; i) Replications; j) Error of pH measurements. (2) Brown forest soil (Miskolc). (3) Brown forest soil (Kaposvár). (4) Solonetz soil (Mezőtúr). (5) Soda-solonchak (Apaj).

Table 3. Activity of H⁺, Na⁺ and Cl⁻ ions in aqueous suspensions and extracts of a soil. (1) Water : soil ratio. (2) In suspension. (3) In extract.

Table 4. Quantity of Na⁺ ions in saturation and 1 : 5 aqueous extracts of a soda-solonchak soil. (1) Depth of sampling, cm. (2) No. of samples. (3) Degree of freedom. Na⁺, me/100 g in (4) saturation extract; (5) in 1 : 5 aqueous extract. (6) Confidence limits, me/100 g.

Table 5. Errors of determination (A) and sample (B) when determining mobile and exchangeable sodium using the NH₄⁺ acetate and isotope dilution methods. (1) Depth of sampling, cm. (2) No. of parallel measurements. (3) Degree of freedom. (4) Mobile Na⁺, me/100 g. (5) NH₄⁺ acetate method. (6) Isotope dilution method. (7) Exchangeable Na⁺, me/100 g.

Table 6. Error of determination in a number of laboratory soil analyses for six parallel measurements on samples from a soda-solonchak profile. (1) Depth of sampling, cm. (2) Saturation percentage. (3) Value measured. (4) Confidence limit, %. (5) Soda alkalinity. (6) Saturation extract.

Точность лабораторных химических анализов почвы

К. ДАРАБ

Университет Садоводства, Будапешт

Резюме

Используемость результатов лабораторных анализов почв определяется прежде всего правильностью выбора метода определения соответственно целям исследования и степенью достоверности проведения анализа. Настоящие методы химического анализа почв в сущности стандартизированы, измеренные величины зависят от метода и условий определения. На достоверность, используемость полученных результатов совместно влияют подготовка почвы к анализу, приготовление вытяжки, систематические и случайные ошибки, оценка результатов. Для некоторых показателей, наиболее часто используемых в практике почвоведения, анализировали ошибки, получаемые в процессе приготовления вытяжек и при измерениях, а также сравнили результаты, полученные для одних и тех же показателей различными методами определения.

При определении рН в образцах четырех различных типов почв определили величину субъективной ошибки, вызванной составом и концентрацией электролита, разбавлением, измерением электродвижущей силы, а также самим анализирующим. Результаты показали, что во всех случаях на величину рН оказали достоверное влияние химический состав жидкой фазы и концентрация электролита. Средние величины располагаются в следующей очередности: $pH_{(H_2O)} > pH_{(CaCl_2)} > pH_{(KCl)}$.

При разбавлении, с увеличением соотношения раствор: почва, реакция среды суспензии подщелачивается. Исключение составляют только солонцы и солончаки, в которых щелочность, измеренная при низком соотношении раствор: почва, по мере увеличения разбавления снижалась на 0,5—1,0 рН. На формировании измеренных величин по всей вероятности сказались:

- электростатическое взаимодействие ионов жидкой фазы;
- электростатическое влияние между ионами поверхности и раствора;
- проходящие в почве химические реакции (обмен катионов, диссоциация обменных катионов, гидролиз ионов обменного натрия, образование карбоната и бикарбоната натрия, реакция натриевых солей с ионами кальция и выпадение $CaCO_3$).

Сравнивая величины рСl, рNa и рН в водных суспензиях и вытяжках, притотворенных из солонца при возрастающем разбавлении, сделали следующие выводы: хлоридные ионы в суспензиях и вытяжках имеют примерно одинаковую активность; кажущаяся активность натрия в суспензии всегда меньше, чем в вытяжке. Среднее расхождение $\Delta pNa = 0,114$, что соответствует 6,7 мвольтам. Разница по мере разбавления увеличивается и максимальное расхождение достигает $\Delta pNa = 0,17$, что соответствует потенциалу в 10,05 мвольт. Средняя величина рН выше в суспензии и ниже в вытяжке. Знак перед расхождением меняется с разбавлением.

В водной суспензии при шести параллельных измерениях рассеивание величин рН было в пределах 0,02—0,27. Соответственно этому, интервал конфиденции отдельных измерений рН 0,05—0,64, что соответствует потенциалу 2,6—37,7 мвольт.

Результаты определений при использовании для вытяжек различных средств или при различных разбавлениях всегда достоверно отличались друг от друга. В одних случаях эти расхождения были незначительными (ошибка при взятии образцов), в других случаях они, по причине различия в методах, превышали ошибку, происходящую из неоднородности почв. Примером для первого случая служит определение содержания подвижных и обменных ионов натрия ацетатно-аммонийным методом и методом изотопного разбавления. Расхождение между содержанием ионов натрия в насыщенной вытяжке и 1:5 водной вытяжке выше, чем это могло бы ожидать от гетерогенности почв.

Табл. 1. Исследование величин рН в водной суспензии, в 1 N KCl и 0,01 M CaCl₂ почвенных суспензиях. А. Бурая лесная почва (Мишкольц). В. Бурая лесная почва (Капошвар). С. Солонец (Мезётур). Д. Содовый солончак (Апай). (1) Соотношение почва: раствор. а) Среднее. (2) суспензия дистиллированной водой; (3) В почвенных суспензиях при вытяжке 1 N раствором KCl, (4) 0,01 M раствором CaCl₂.

Табл. 2. Статистический анализ величин рН, измеренных в почвенных суспензиях. А. Все измерения. В. Средние величины рН при одних и тех же разбавлениях. С. Средние величины рН в водных суспензиях и суспензиях, приготовленных с 1 N раствором KCl и 0,01 M раствором CaCl₂. Д. Средние величины рН по отдельным анализирующим. Е. Средние величины рН двух параллельных измерений. Ф. Случайная ошибка при определении рН (1) Показатели. а) Среднее из всех измерений; б) Степень свободы; с) Квадрат рассеивания, s²; d) Соотношение раствор: почва; е) В водной суспензии; f) В суспензии 1 N KCl; g) В суспензии 0,01 M CaCl₂; h) Анализирующие; i) Повторности; j)

Ошибка измерения рН. (2) Бурая лесная почва (Мишкольц). (3) Бурая лесная почва (Капошвар). (4) Солонец (Мезётур). (5) Содовый солончак (Апай).

Табл. 3. Ионная активность H^+ , Na^+ и Cl^- в водных суспензиях и вытяжках из солонца. (1) Соотношение вода : почва. (2) В суспензии. (3) В вытяжке.

Табл. 4. Содержание ионов натрия в насыщенных и водных 1 : 5 вытяжках из содового солончака. (1) Глубина взятия образцов, см. (2) Количество образцов. (3) Степень свободы. Na^+ , мг-экв/100 г почвы (4) В насыщенной вытяжке; (5) В водной 1 : 5 вытяжке. (6) Границы конфиденции, мг-экв/100 г.

Табл. 5. Ошибка при определении (А) и взятии образцов (В) при определении подвижного и обменного натрия аммонийно—ацетатным методом и методом изотопного разбавления. (1) Глубина взятия образцов, см. (2) Количество параллельных определений. (3) Степень свободы. (4) Подвижный натрий, мг-экв/100 г. (5) Аммонийно-ацетатный метод. (6) Метод изотопного разбавления. (7) Ионы обменного натрия, мг-экв/100 г почвы.

Табл. 6. Ошибка определения в лабораторных анализах при шести параллельных навесках из образцов содового солончака. (1) Глубина взятия образцов, см. (2) Процент насыщения. (3) Измеренная величина. (4) Граница конфиденции, %. (5) Щелочность от соды. (6) Насыщенная вытяжка.