

A talajok sav-bázis titrálási görbéinek és pufferkapacitásának új értékelési módszere

FILEP GYÖRGY

Agrártudományi Egyetem, Debrecen

A talajok sav- és bázispufferoló képességét legegyszerűbben a talajszuszpenzió potenciometriás titrálásával nyert görbékkel jellemezhetjük. A vizsgálati eredményeket és a levonható következtetéseket azonban lényegesen befolyásolja

- a szuszpenzió készítésének módja /milyen a talaj:oldat arány, desztillált vízzel vagy sóoldattal készült-e a szuszpenzió, ill. a CO_2 -ot eltávolítottuk-e a rendszerből, stb./,
- a titrálás kivitele /a mérési pontok száma, az egyensúly kialakulásához biztosított idő/, és
- a görbék értékelésének módszere. Ezért a legalkalmasabb kísérleti feltételek megállapítása és az értékelési elvek továbbfejlesztése különösen fontos feladat.

A pufferkapacitást, ez idő szerint, általában a talajszuszpenzió titrálási görbéje és a talaj nélküli oldat görbéje által bezárt területtel, vagy az egységnyi pH-változást okozó sav, ill. bázis mennyiségével veszik egyenlőnek. A talaj sav- és lúgérzékenysége /a titrálási görbe menete/ azonban a különböző pH-tartományokban jelentősen változik, így a pH egységnyi csökkentéséhez vagy növeléséhez szükséges H^+ , illetve OH^- mennyisége - és a görbék által határolt terület nagysága - attól is függ, hogy melyik görbeszakaszt vesszük figyelembe. A fenti megoldások ezért - véleményünk szerint - csak a pufferhatás kvalitatív becslését teszik lehetővé.

Közleményünkben olyan értékelési elveket és egyenleteket ismertetünk, amelyekkel kifejezhető a pH-változás sebessége, s bármely pH-nál vagy sav/bázis adagnál számítható a talaj pufferkapacitása.

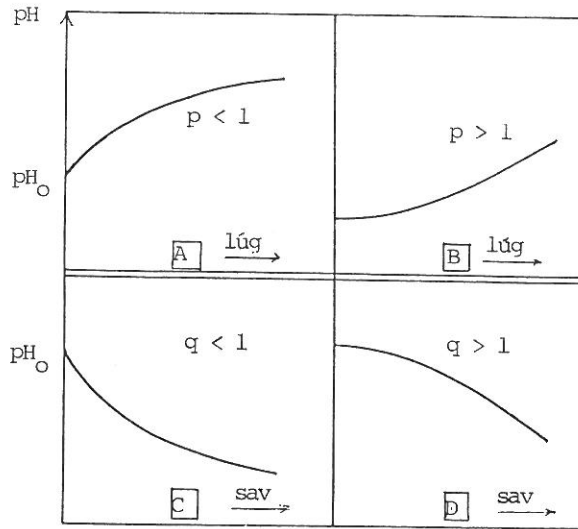
Anyag és módszer

A javasolt matematikai összefüggések megfogalmazásához az irodalomban közölt titrálási görbéket és saját vizsgálatainkat vettük alapul. Külön kezeltük a néhány /6-8/ mért adatról szerkesztett - s nagyjából szabályos lefutásúnak feltételezett - savas vagy lúgos titrálási görbéket /REMEZOV, 1957; VOZBUCKAJA, 1964; ZUSEVICH, 1980; FEDERER és HORNBECK 1985; HARTIKAI-NEN, 1986; MURÁNYI és RÓDLYNÉ, 1986; MOWBRAY és SCHLESINGER, 1988/ és a

több /z 18/ mérési pontból kapott, nem szabályos, összetett görbét /FILEP és RÉDLYNÉ, 1988/. Előbbiek ugyanis csak az általános tendenciák kifejezésére alkalmasak, utóbbiak viszont a részjelenségek tanulmányozásához is alapul szolgálhatnak.

Vizsgálati eredmények, következtetések

1. A tendenciagörbéknek négy alaptípusát különböztettük meg /1. ábra/. Lúgos titráláskor A vagy B, savas kezeléskor pedig C vagy D típusú görbével közelíthető adatokat kapunk.



1. ábra

A sav-bázis titrálások tendenciagörbéinek alaptípusai

Az A és B típusú görbék leírására a

$$pH_x = pH_0 + k (m_b)^p \quad /1/$$

egyenletet javasoljuk, ahol pH_x = a talajszuszpenzió egyensúlyi pH-ja meghatározott mennyiségű bázis m_b hozzáadása után; pH_0 = a szuszpenzió kezdeti pH-ja /a titrálás zérus pontja/; k és p pedig a talajtulajdonságoktól függő paraméterek. Az A-alakú görbékénél $p < 1$, a B-jellegetű /felfelé ívelő henger/ görbékénél pedig $p > 1$.

A k és a p értékének meghatározása legegyszerűbben az /1/ egyenlet lineárizált formájából kiindulva történhet. Mivel

$$\log (pH_x - pH_0) = \log k + p \log (m_b) \quad /2/$$

a $(pH_x - pH_0)$ értékeit a megfelelő m_b függvényében log-log papíron ábrázolva, olyan egyenes mentén elhelyezkedő pontsorhoz jutunk, melynek a függőleges

tenge lyre vetített metszőpontja a k , meredeksége /iránytanansene/ pedig a p értékét adja. Ha $m_b = 1$, akkor $\log(m_b) = 0$, ezért a $\log(pH_x - pH_0) = \log k$. A k tehát egységnyi tömegű bázis által előidézett kezdeti pH -változást mutatja, a p pedig a pH -változás sebességét jellemző konstans. Minél közelebb van a p számértéke az egységhez, annál kisebb a talaj bázispufferoló képessége.

a A savas titrálás C vagy D típusú tendenciagörkéinek jellemzésére pedig

$$pH_x = pH_0 - k' (m_s)^q \quad /3/$$

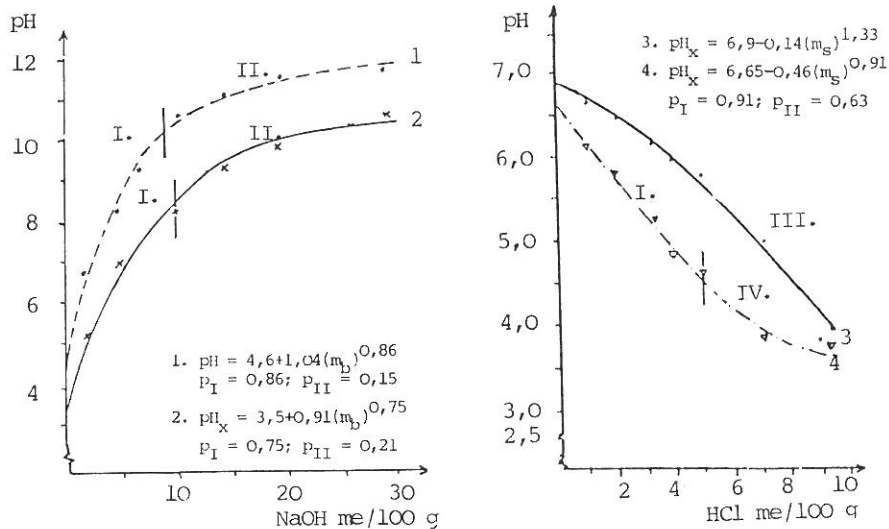
illetve a

$$\log(pH_0 - pH_x) = \log k' + q \log(m_s) \quad /4/$$

összefüggés alkalmas, ahol m_s a talajhoz adott sav mennyisége. Az értékelés módja, a változók és a konstansok k' , q jelentése ugyanaz, mint az /1/ és /2/ egyenletnél.

Az erősen lúgos vagy az erősen savanyú tartományban ellaposodó görbékét - mivel ez a pufferképesség lényeges változását, növekedését jelzi - célszerű két /I. és II./ szakaszra bontva értékelni, vagy csak a meredekebb első görberészt figyelembe venni.

Néhány talajminta kiegyenlített titrálási görbéje /tendencia-görbéje/ és a pufferhatást jellemző k , k' , p , q paraméterek értéke a 2. ábrán látható. Az 1. jelzésű görbe egy kis szervesanyag-tartalmú savanyú homok /Nyirtelek/, a 2. számú egy savanyú vályog talaj /Kádkápolna/ lúgos kezelésével, a 3. és 4. számú pedig két semleges kémhatású vályog talaj /Rábakécöl/ savas titrálásával kapott eredményeket mutatja. A 2. ábra szerint a folyamat előrehaladtával, ha a rendszer kémhatása egy pH -küszöböt túllép, a talajok sav-, illetve bázispufferoló képessége lényegesen megnő. Ez az I. és II. görke-



2. ábra

Az 1.-4. számú talajminta lúgos, illetve savas titrálási görbéje és a pH -változást leíró egyenletek

szakaszra kiszámított p , illetve q paraméter segítségével számszerűen is kifejezhető. A pufferképesség nagymértékű változása az 1. jelzésű talajnál csak a $\text{pH} > 10$ esetén, a 2. számúnál viszont $\text{pH} \sim 8,3$ -nál következett be. A 4. sz. minta savtompító képessége pedig $\text{pH} = 4,5$ alatt lett jelentősen nagyobb. A 3. számú talaj savérzékenysége a vizsgált pH -tartományban nem változott lényegesen/.

2. A nem szabályos /részletes/ titrálási görbék laposabb/merevedekebb szakaszokból, illetve A és B vagy C és D típusú görbékkel közelíthető részekből állnak /3. ábra/. Így ezek értékelését a javasolt módszerrel, csak szakaszonként végezhetjük. A 3. ábrától kitűnik, hogy bármelyik szakasz végpontját /ill. az arra jellemző pH és m_b vagy m_s értékét/ a következő görbe-rész kiinduló pontjának is tekinthetjük, azaz lúgos kezelésnél

$$\text{pH}_{x1}/\text{max}/ = \text{pH}_{\text{O}2}; \quad \text{pH}_{x2}/\text{max}/ = \text{pH}_{\text{O}3}; \quad \text{pH}_{x/n-1}/\text{max}/ = \text{pH}_{\text{O}n}$$

savas titrálásnál:

$$\text{pH}_{x1}/\text{min}/ = \text{pH}_{\text{O}2}; \quad \text{pH}_{x2}/\text{min}/ = \text{pH}_{\text{O}3}; \quad \text{pH}_{x/n-1}/\text{min}/ = \text{pH}_{\text{O}n}$$

Az egyes görberészekre érvényes egyenleteket pedig:

$$\text{pH}_{x1} = \text{pH}_{\text{O}1} \pm k_1 (m_1)^{p_1} \quad /5a/$$

$$\text{pH}_{x2} = \text{pH}_{\text{O}2} \pm k_2 (m_2)^{p_2} \quad /5b/$$

$$\text{pH}_{xn} = \text{pH}_{\text{O}n} \pm k_n (m_n)^{p_n}$$

formában írhatjuk. A p_1, p_2, p_n és a q_1, q_2 és q_n az adott talaj sav-, ill. bázisérzékenységét szakaszonként / pH -tartományonként/ jellemzi.

Az alapegyenletek /1/ és /3/ egyenlet) felhasználásával a rendszer pufferkapacitása / β / is kifejezhető.

Mivel a pufferkapacitás VAN SLYKE /1922/ szerint:

$$\beta = \frac{d m_b}{d \text{pH}} = - \frac{d m_s}{d \text{pH}} \quad /6/$$

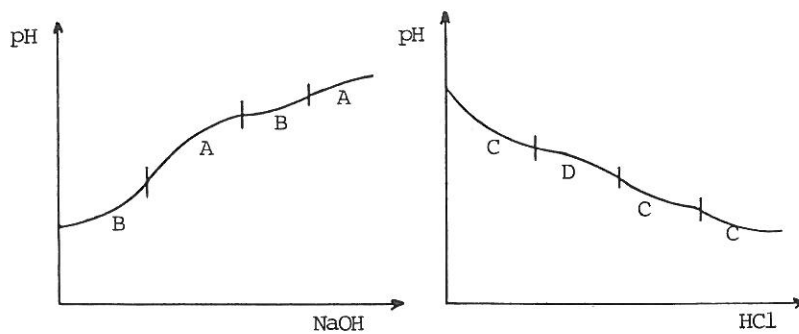
az /1/ és /3/ összefüggés differenciálásával az $1/\beta$ értékét definiáló egyenletekhez juthatunk. Ennek megfelelően

$$\frac{d \text{pH}}{d m_b} = 1/\beta = k \cdot p \cdot (m_b)^{p-1} \quad /7/$$

illetve

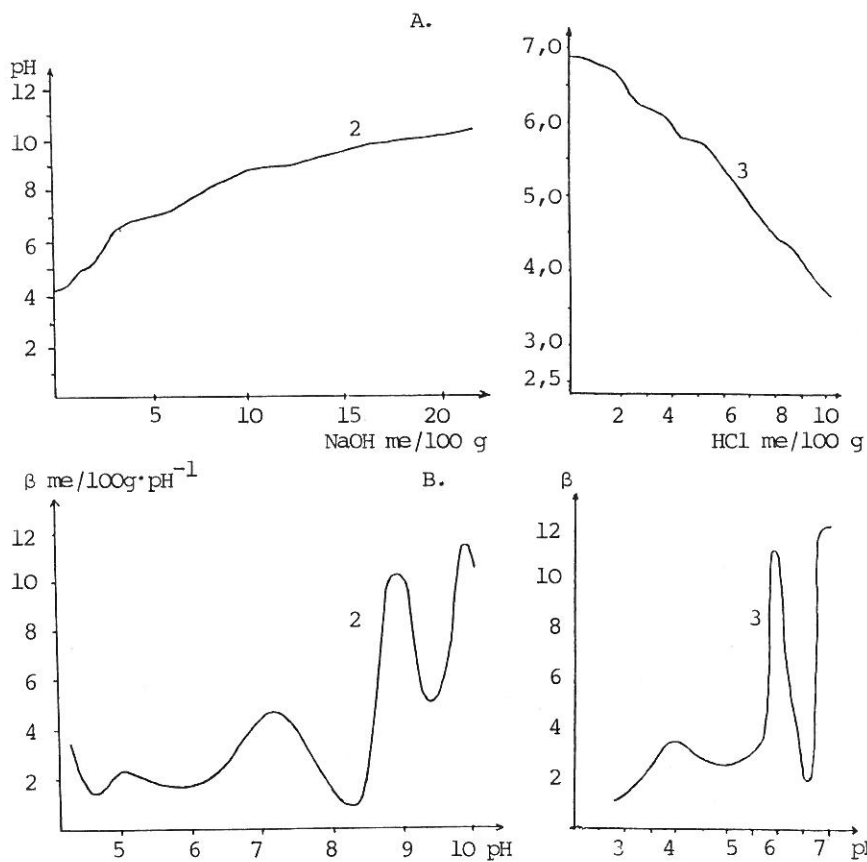
$$\frac{d \text{pH}}{d m_s} = 1/\beta = k' \cdot q \cdot (m_s)^{q-1} \quad /8/$$

Így a pufferkapacitás és annak változása /az egyes görbeszakaszokra érvényes k, p , illetve k', q ismeretében/ különböző sav-, illetve lúgterhelések esetén egyszerűen számítható. Mivel a talajoknál mind a lúgos, mind a



3. ábra

A nem egyenletes lefutású titrálási görbék szakaszokra bontásának elve



4. ábra

A 2. és 3. számú talaj sokpontú /részletes/ titrálási görbéje /A/, s a pufferekéesség pH-szerinti változását kifejező puffergörbék /B/

savas tartományban általában több puffermaximum jelentkezik, a puffersajátosságok részletesebb elemzése csak a $\beta = f(\text{pH})$ függvény ismeretében lehetséges /FILEP és RÉDLYNÉ, 1988/. A $\beta = f(\text{pH})$ puffergörbék szerkesztése az egyes görbeszakaszokra a /7/ és /8/ egyenlettel kiszámított $\beta - m_p$, ill. $\beta - m_p$ adatsor segítségével /az összetartozó pH-m értékek figyelembevételével/ történhet. A puffergörbék információtartalma - adott kísérleti feltételek mellett - nagymértékben függ a titrálási görbe mérési pontjainak számától, a görbeszakaszok kijelölésénél elkövetett hibáktól és a felhasznált $\beta - m_p$, illetve a pH-m adatpárok számától.

A 4. ábrán a 2. és 3. számú talajminta részletes /sokpontú/ titrálási görbléjét és a számított $\beta = f(\text{pH})$ puffergörbét közöljük. A grafikonok egy részét a titrálási és a puffergörbék szoros kapcsolatát mutatják, másrészt a javasolt számítási elvek alkalmazhatóságát bizonyítják. A puffergörbék értelmezésének módszerét és gondolatmenetét korábbi közleményünkben /FILEP és RÉDLYNÉ, 1988/ ismertettük.

Amint az előzőekből is kitűnik, a néhány mérési pontból kapott tendenciagörbék p, illetve q paramétereit

- a különböző talajok sav- és lúgérzékenységének összehasonlítására, s a savanyú talajok meszes érlelésével kapott pH-változás/mészadózis görbék FILEP és CSUBÁK, 1990/ kvantitatív értékelésére,
- az egyes körzetekre, országrészekre készített savérzékenységi talaj-térképek pontosításához, illetve
- a mértékadó talajjellemzők /agyagtartalom, agyagásványok minősége, szervesanyag-tartalom, kationcsere kapacitás, stb./ és a mért pufferhatás közötti összefüggések számszerűsítéséhez lehet előnyösen használni. A részletes, sokpontú titrálási görbék és a $\beta = f(\text{pH})$ puffergörbék viszont a pufferképesség pH szerinti változásának, a domináns pufferrendszerek szerepének, működési tartományainak és hatásmechanizmusának kutatásánál szükségesek.

Összefoglalás

Új paramétereket ismertettünk a talajok sav- és lúgérzékenységének kifejezésére. A néhány mérési adatból szerkesztett - szabályos lefutásúnak feltételezett - titrálási görbék /jelleggörbék/ leírására az /1/ és /3/ egyenletet javasoljuk, ahol a p és q a pH-változás sebességére jellemző, a k pedig a kezdeti pH változást mutató konstans.

A nem szabályos /részletes/ titrálási görbék értékelése ugyanezen az elven, de csak /jellemző szakaszokra bontva/ szakaszonként történhet. A pufferkapacitás új kifejezése (/7/ és /8/ egyenlet) ezen kívül lehetővé teszi a különböző sav- és lúgterhelés melletti β -értékek, ill. a $\beta = f(\text{pH})$ függvénygörbe számítását is.

Irodalom

- FEDERER, C. A. and HORNBECK, J., 1985. The buffer capacity of forest soils in New England. *Water, Air and Soil Pollution*. 26. 163-173.
- FILEP, Gy. és RÉDLY L.-né, 1988. A talajsavanyúság formáinak és a talaj savbázis pufferoló hatásának értelmezése. *Agrokémia és Talajtan* 36-37. 79-96.
- FILEP, Gy. és CSUBÁK, M., 1990. A savanyú talajok javításához szükséges mészadag becslésére alkalmas módszerek értékelése. *Agrokémia és Talajtan*. 39. 127-137.
- HARTIKAINEN, H., 1986. Acid- and base-titration behaviour of Finnish mineral soils. *Z. Pflanzenemähr. Bodenkunde*. 149. 522-532.

- MOWBRAY, T. and SCHLESINGER, W. H., 1988. The buffer capacity of organic soils.... North Carolina. Soil Sci. 146. 73-79.
- MURÁNYI A. és RÉDLY L-NÉ, 1986. Titrálási görbék felhasználása a talajt érő savterhelések hatásának összehasonlító jellemzésére. Agrokémia és Talajtan. 35. 49-59.
- REMEZOV, N. P., 1957. Pochvennue kolloidni i poqлотitel'naja szposzobnoszty pocsv. Izd. Akad. Nauk. Moszkva.
- VAN SLYKE, D. D., 1922. On the measurement of buffer values and relationships of buffer value to the dissociation constant of the buffer. J. Biol. Chem. 52. 525-570.
- VOZBUCKAJA, A. E., 1964. Himija pocsvü. Izd. Vüzsaja Skola. Moszkva.
- ZUSEVICH, J. A. 1980. Relationships between buffer capacity and some properties of light tropical soils. Commun. Soil Sci. Plant Nutr. 11. 405-416.

Érkezett: 1990. december 12.

New Method for Evaluating the Acid-Base Titration Curves and Buffering Capacities of Soils

G. FILEP

University of Agricultural Sciences, Debrecen /HUNGARY/

Summary

The paper presents equations suitable for the evaluation of the acid-base titration curves of soil suspensions and for the calculation of changes in the buffering ability with changing pH.

The shapes of the titration curves /tendency curves/ constructed from only a few /6-8/ measured data resemble types A and B in Fig. 1 in the case of alkaline titration and types C and D after acid treatment. The equation:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_O + k(m_b)^p$$

can be used to describe curves of types A and B, while equation

$$\text{pH}_x = \text{pH}_O - k' (m_s)^q$$

describes types C and D, where: pH_x is the equilibrium pH of the soil suspension after the addition of a specific quantity of acid / m_s / or base / m_b /; pH_O is the initial pH of the suspension; k and p or q are parameters depending on the soil properties / p and q are constants characterising the rate of change of pH/. The values of k , p and q can be determined using the linearized form of the equations /eq. 2/. Starting out from the basic equations the buffer intensity / β / can also be expressed as shown in equation /7/ and /8/. The detailed titration curves constructed using many data /Fig. 4/ consist of sections resembling both curves A and B and curves C and D /Fig. 3/, so they can only be evaluated if they are split into sections.

Fig. 1. Basic types of titration curves for acid-base titrations.

Fig. 2. Alkaline and acidic titration curves for soil samples Nos. 1-4 and the equations describing the pH changes.

Fig. 3. Division into sections for titration curves with irregular shapes.

Fig. 4. Detailed titration curves for soils Nos. 2 and 4 /A/ and the buffer curves demonstrating the correlation buffering ability and pH /B/.