

METODA POMIARU pH UKŁADÓW GLEBOWYCH ELIMINUJĄCA EFEKT  
SUSPENSJI\*

J. Stawiński, J. Wierzchoś, G. Józefaciuk

Zakład Agrofizyki PAN w Lublinie

Stosowane obecnie elektrodowe metody pomiaru pH gleb obarczone są błędami pochodzącymi od efektu suspensji. Jest on spowodowany oddziaływaniem cząstek koloidalnych i makrocząstek zawiesiny na elektrodę odniesienia (klucz elektrolityczny elektrody odniesienia); występują również podczas pomiaru pH roztworu nad osadem glebowym, gdyż nie wszystkie cząstki koloidalne ulegają sedymentacji. Efekt suspensji jest więc także źródłem błędu w standardowej metodzie pomiaru pH. Linnet [1] podaje, że w niektórych układach efekt suspensji może osiągać wielkość do kilku jednostek pH. Metoda pomiaru pH w warunkach naturalnych poprzez bezpośrednie umieszczenie elektrod w glebie o wilgotności polowej jest również obciążona błędem efektu suspensji [2, 3]. Przy niższych wilgotnościach gleby (do około 25%) występuje prawdopodobnie dodatkowy efekt związany z bezpośrednim kontaktem ziaren gleby z elektrodą odniesienia, również powodujący zakłócenia pomiarów. Celem niniejszej pracy było

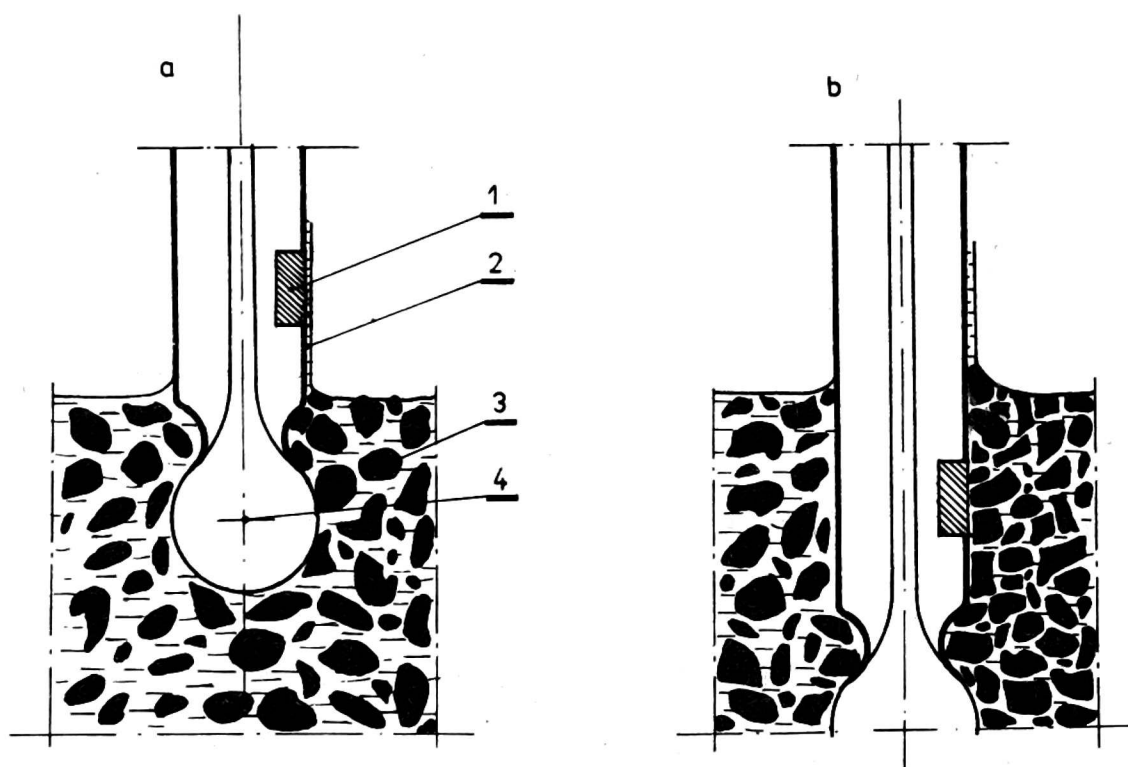
---

\* Pracę wykonano w ramach tematu MR-II-8 w Zakładzie Agrofizyki PAN w Lublinie przy współudziale Komisji Chemii Gleb PT Gleb.

opracowanie metody pomiaru pH układów glebowych, umożliwiającej wyeliminowanie efektu suspensji i wpływu zakłóceń spowodowanych bezpośrednim kontaktem gleby z elektrodą odniesienia.

#### METODYKA

W badaniach zastosowano nową metodę pomiaru pH w glebie za pomocą szklanej elektrody zespolonej. Istota metody polegała na takim umieszczeniu elektrody w układzie, aby złącze elektrolityczne elektrody znajdowało się nieco (około 1 mm) nad powierzchnią badanej próbki (rys. 1a). Takie położenie elektrody uniemożliwia bezpośredni kontakt złącza z suspensją (glebą), a jednocześnie zapewnia kontakt elektryczny badanego układu z elektrodą odniesienia poprzez warstewkę hydratacyjną wytworzoną na powierzchni elektrody.



Rys. 1. Położenie elektrody zespolonej w metodzie proponowanej (a) i dotychczas stosowanej (b), 1 - złącze elektrolityczne elektrody odniesienia, 2 - warstewka hydratacyjna, 3 - cząstki gleby, 4 - bańka szklana elektrody zespolonej

Równocześnie za pomocą tej samej elektrody prowadzono w badanych próbkach pomiary pH z elektrodą umieszczoną w sposób standardowy - złącze elektrolityczne pod powierzchnią układu (rys. 1b). Materiał badawczy stanowiły 4 próbki gleb o różnej kwasowości; gleba lessowa (Zagrody), czarnoziem (Werbkowice), gleba piaszczysta (Kazimierz), gleba gliniasta (Podlipie) pobrane z warstwy ornej 0-20 cm. Próbkę po wysuszeniu rozdrobniono i przesiano przez sito 1 mm. W pomiarach pH stosowano pehametr PHM-64 (Radiometer Copenhagen) oraz szklaną elektrodę zespoloną (Radiometr Electrode GK 2401 C).

W celu wykazania niepoprawności metody standardowej pomiaru pH gleb wykonano pomiary pH układów woda - gleba (2,5:1) w roztworze nad osadem po 24-godzinnej sedymentacji. Następnie w tych samych próbkach oznaczono pH kolejno po 15 minutach wirowania układów glebowych przy 4 000 i 16 000 obrotów na minutę, na tej samej wirowce.

W celu wykazania poprawności wprowadzonej przez autorów metody pomiaru pH w układach glebowych wykonano pomiary pH gleb zbuforowanych dokładnie do określonego pH; 20 g próbki czterech badanych gleb zadano 100 ml roztworów buforowych o pH odpowiednio dla gleby lessowej i piaszczystej 4,00; dla gleby gliniastej i czarnoziemiu 5,68. Po 6-godzinnym wytrząsaniu układu glebę odwirowano, a zużyty roztwór buforowy odlano i zastąpiono świeżym. Proces powtórzono 5-krotnie. W tak przygotowanych próbkach glebowych, po odlaniu ostatniej porcji roztworu buforowego, mierzońo pH obydwoma podanymi metodami. W celu określenia powtarzalności wyników przeprowadzono pomiary pH obydwoma metodami w tej samej próbce gleby lessowej o wilgotności 28%. Została wybrana gleba lessowa, gdyż w tym

przypadku układ gleba - elektroda osiągał równowagę w najkrótszym czasie.

W celu zaobserwowania odchyień wyników pomiarowych (przy standardowym umieszczeniu elektrody) od wyników otrzymanych metodą wprowadzoną przez autorów w szerokim zakresie wilgotności gleby przeprowadzono pomiary pH przy różnych wilgotnościach. Próbkę gleby doprowadzone do wymaganej wilgotności (od 5 do 80%) przez dodanie wody destylowanej umieszczono w szczelnie zamkniętych pojemnikach i po 24 godzinach mierzono ich pH obydwiema metodami.

#### WYNIKI

1. Wyniki pomiarów pH w suspensji woda - gleba (2,5:1) po 24-godzinnej sedymentacji i następujących po niej dwóch kolejnych wirowaniach podano w tabeli 1. Stwierdzono istotne różnice pH gleby pod wpływem wirowania. Zniżenie pH gleby nie wirowanej w stosunku do wirowanej związane jest z występowaniem efektu suspensji, pochodzącego od oddziaływania niezsedymentowanych koloidalnych cząstek glebowych, pozostałych w cieczy nad osadem z elektrodą odniesienia.

2. Wyniki pomiarów pH w glebie zbuforowanej do określonego pH metodą wprowadzoną w niniejszej pracy oraz metodą standardową przedstawiono w tabeli 2. Stwierdzono, że pH gleby zbuforowanej odpowiadało dokładnie pH roztworu buforowego użytego do reakcji z glebą, gdy pH glebowy mierzono metodą wprowadzoną w niniejszej pracy. Przy standardowym umieszczeniu elektrody wartości pH nie pokrywają się. Stanowi to według autorów wystarczający dowód poprawności postulowanej metody. Prawdopodobne jest, że mechanizm ustalania się

T a b e l a 1

pH roztworu nad sedymen-  
tem glebowym  
(stosunek woda - gleba 2,5:1)

	Gleba			
	piaszczysta	gliniasta	lessowa	czarnoziem
Po 24 h sedymentacji	5,67	6,27	4,97	6,84
Po wirowaniu układu 4 tys. obr/min	5,75	6,30	5,04	6,93
Po wirowaniu układu 16 tys. obr/min	5,95	6,61	5,06	7,09

równowagi międzyfazowej w układzie, przy postulowanym przez autorów położeniu elektrody, wygląda następująco (rys. 1a). Między złączem elektrolitycznym elektrody zespolonej a układem glebowym wytwarza się cienka wodna warstewka adhezyjno-adsorpcyjna, stanowiąca jakby przedłużenie klucza elektrolitycznego. Jest ona na tyle cienka, że dyfundują do niej jedynie jony roztworu glebowego, a ruch cząstek koloidalnych jest niemożliwy. Jest to przyczyną niewystępowania efektu suspensji przy pomiarze pH postulowaną metodą.

3. Badanie powtarzalności pomiarów pH dla gleby lessowej o 28% wilgotności (tab. 3) wykazało lepszą powtarzalność pomiarów metodą wypróbowaną w niniejszej pracy. Większy rozrzut wyników w metodzie standardowej spowodowany jest przypuszczalnie niejednorodnoś-

T a b e l a 2

## pH w glebach zbuforowanych

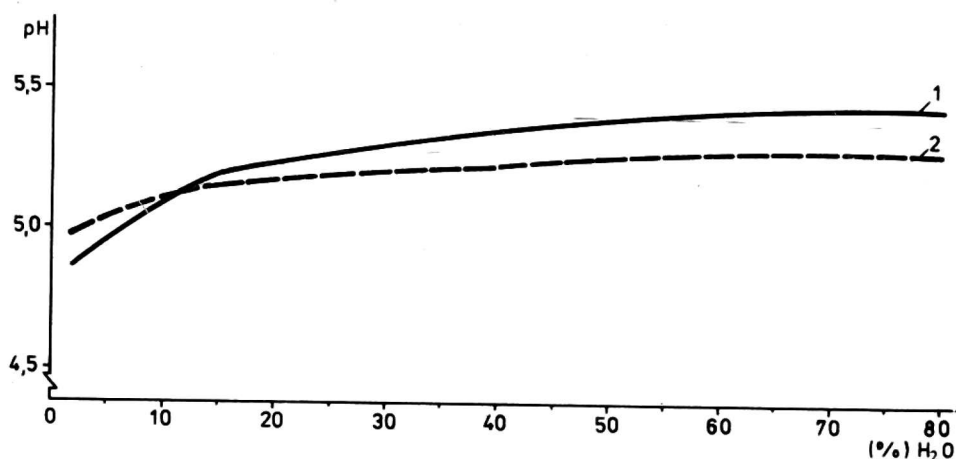
pH	Gleba			
	piaszczysta	gliniasta	lessowa	czarnoziem
Roztworu buforowego użytego do zbuforowania gleby	4,00	5,68	4,00	5,68
Gleby przy standardowym położeniu elektrody	4,08	5,61	4,10	5,79
Gleby przy postulowanym położeniu elektrody	4,00	5,68	4,00	5,68

Procentowe nasycenie gleb roztworem buforowym wynosiło: gleba piaszczysta - 23%, gleba gliniasta - 32%, gleba lessowa - 27%, czarnoziem - 25%.

T a b e l a 3

## Powtarzalność pomiarów pH dla gleby lessowej o 28% wilgotności

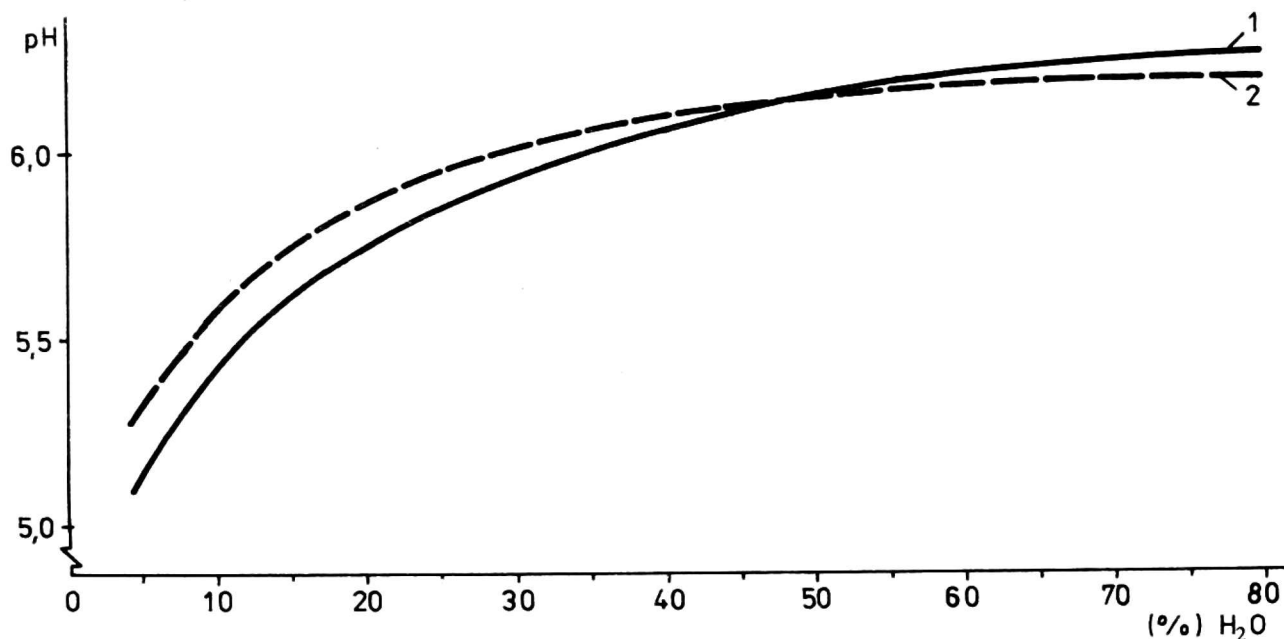
Położenie elektrody	Kolejne wyniki pomiarów pH	Wynik średni	Średni błąd kwadratowy
Standardowe	4,81; 4,91; 4,82; 4,79; 4,85; 4,92; 4,85; 4,92; 4,86; 4,88; 4,89; 4,82; 4,83; 4,84; 4,87	4,86	$10,5 \cdot 10^{-3}$
Postulowane	4,76; 4,74; 4,75; 4,76; 4,78; 4,79; 4,74; 4,77; 4,77; 4,78; 4,76; 4,75; 4,77; 4,76; 4,75	4,76	$3,84 \cdot 10^{-3}$



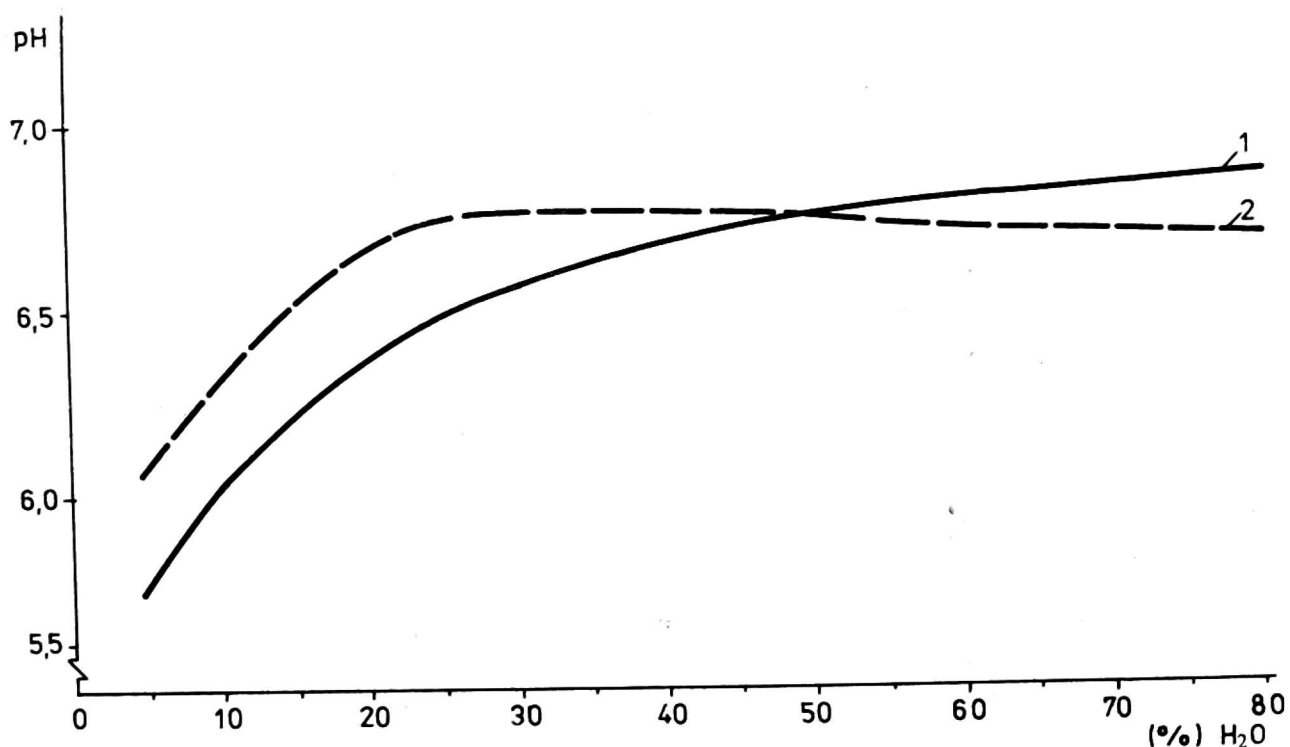
Rys. 2. Zależność pH od wilgotności dla gleby piaszczystej (Kazimierz); 1 - pomiar metodą proponowaną, 2 - pomiar metodą stosowaną

cią ziaren gleby. W metodzie tej do małej powierzchni złącza elektrolitycznego elektrody zespolonej przylegają w kolejnych pomiarach inne (pod względem fizykochemicznym) ziarna gleby, co daje w efekcie występowanie coraz to nowej interfazy o różnym potencjale. Na dużej powierzchni czułej na jony  $H^+$  bańki szklanej elektrody niejednorodności gleby są lepiej uśredniane. Z powodu braku kontaktu złącza elektrolitycznego bezpośrednio z ziarnami gleby tak duży wpływ niejednorodności nie występuje w metodzie wprowadzonej w niniejszej pracy.

4. Zależność pH od wilgotności badanych gleb przedstawiono na rysunkach 2-5. Zauważono różnicę w wartościach pH mierzonych przy postulowanym i standardowym umieszczeniu elektrody. Przy niższych wilgotnościach wskazania pehametru w metodzie standardowej są wyższe niż w metodzie postulowanej, a przy wyższych wilgotnościach - odwrotnie, przebiegi krzywych są dość zbliżone. Prawdopodobnie za odchylenia wartości pH w metodzie standardowej od wartości w metodzie postulowanej odpowiedzialny jest przy wyższych wilgotnościach



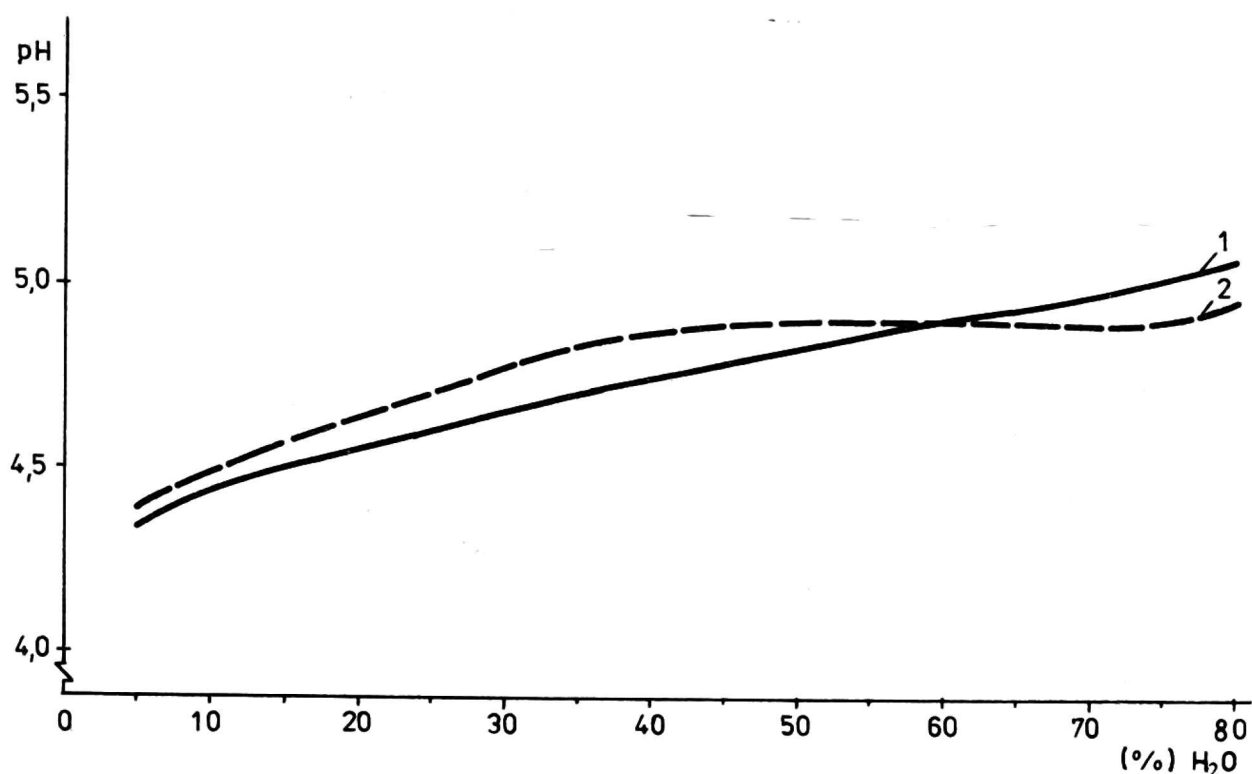
Rys. 3. Zależność pH od wilgotności dla gleby gliniastej (Podlipie); objaśnienia jak do rysunku 2



Rys. 4. Zależność pH od wilgotności dla czarnoziemu (Werbkowice); objaśnienia jak do rysunku 2

gleb efekt suspensji, a przy niższych wilgotnościach dodatkowy wpływ potencjału interfazy: ziarna gleby - złącze elektrolityczne na całkowity potencjał układu: elektroda - gleba.





Rys. 5. Zależność pH od wilgotności dla gleby lessowej (Zagrody); objaśnienia jak do **rysunku 2**

5. W przeprowadzonych badaniach zaobserwowano, że czas ustalania się równowagi elektrodowej w układzie przy postulowanym położeniu elektrody jest 3-5-krotnie dłuższy, niż w metodzie standardowej. Szczególnie długo równowaga międzyfazowa ustala się dla układów glebowych o niskiej wilgotności (dla niektórych gleb nawet do 50 minut).

#### WNIOSKI

1. Zaproponowany nowy sposób pomiaru pH pozwala na wyeliminowanie błędów pochodzących od efektu suspensji i bezpośredniego kontaktu fazy stałej gleby ze złączem elektrolitycznym elektrody odniesienia. Jest on zatem bardziej poprawny od sposobów dotychczas stosowanych.

2. Wprowadzoną metodę można wykorzystywać przy pomiarach pH gleb w warunkach polowych.

## LITERATURA

1. Jaton J.F., Gallusser A.: Étude des profils de pH et de potentiel d'oxydo-reduction de sols hydromorphes calciques. Communication présentée le 4.03.1977. Lausanne, 09.1988. IGR No 135.
2. Linnet N.: pH measurements in theory and practice. Radiometer A/S Copenhagen 1970, 34-36.
3. Mieliészko S.P., Paczepski J.A.: K ocenie pogriesznostiej potencjometriczeskowo opriedielenija wielicziny pH porowowo rastwora włagonienasiszcziennych poczw. *Agrochimia*, 1981, 8, 110-122.

Я. Ставиньски, Я. Вежхось, Г. Юзефацук

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ PH ПОЧВЕННЫХ СИСТЕМ  
ЭЛИМИНИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ СУСПЕНЗИИ

Р е з ю м е

Предложили способ измерения pH почвенных систем, позволяющий элиминировать эффект суспензии и влияние нарушений, вызванных непосредственным контактом воды с электродом отнесения.

J. Stawiński, J. Wierzchoś, G. Józefaciuk

METHOD OF MEASUREMENT OF SOIL pH ELIMINATING SUSPENSION EFFECT

S u m m a r y

The measurement of soil pH eliminating suspension effect and the influence of disturbances caused by direct contact of soil with the reference electrode has been proposed.