R. SCHILLAK

OZNACZANIE *pH* W GLEBACH

(Instytut Melioracji i Użytków Zielonych — Bydgoszcz)

WSTĘP

Wielkość *pH* zaproponował Sörensen w 1909 r. i określił ją jako „potentia hydrogenii". Jest to wielkość wykładnicza, odnosząca się do stężenia jonów wodorowych w rozcieńczonych roztworach wodnych. Jeżeli stężenie jonów wodorowych (mole w litrze) oznaczymy przez C_{H+}, to

$$pH = -\log C_{H+} \tag{1}$$

(*pH* — ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia jonów wodorowych).

Przedstawienie stężenia jonów wodorowych w formie *pH* jest z wielu względów bardzo dogodne. Daje przejrzysty obraz stanu kwasoty roztworu, gdyż zgodnie z równaniem:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \qquad \text{(obecnie } 10^{-14,14}\text{)} \tag{2}$$

pH 7,0 oznacza odczyn obojętny, niższe wartości — odczyn kwaśny, a wyższe — odczyn zasadowy. Oddziaływanie jonów wodorowych, np. na szybkość reakcji enzymatycznych (Sörensen) stopniuje się potęgowo, daje się więc lepiej wyrazić przez *pH*, często w formie zależności liniowej. Również w odniesieniu do *pH* występuje prosta funkcja liniowa mierzonej SEB (siły elektrobodźczej) odpowiednio skonstruowanego ogniwa, za pomocą którego mierzy się stężenie jonów wodorowych w badanych roztworach.

NOWOCZESNE POGLĄDY NA *pH* I JEGO POMIAR

Aktywność jonów wodorowych. Już w 1912 r. Lewis, a później Bierrum i wielu innych wykazało, że w roztworach wodnych nie wszystkie jony są zupełnie swobodne i nie mogą przejawiać właściwe-

go sobie działania. Część ich jest związana wzajemnie siłami elektrostatycznymi. Stężenie jonów czynnych, mniejsze od ogólnego stężenia, określa się jako aktywność jonów. Odnosi się to także do jonów wodorowych, które posiadają określoną aktywność a_{H+}. Kwasota roztworów wodnych nie jest związana ze stężeniem jonów wodorowych, lecz z ich aktywnością, a potencjały służące do pomiaru *pH* są wynikiem oddziaływania nie stężenia, lecz aktywności jonów wodorowych. I stąd zamiast

$$pH = -\log C_{H+} \text{ jest } pH = -\log a_{H+} \quad (3)$$

Zależność między stężeniem a aktywnością jonów przedstawia się za pomocą współczynnika (średniej) aktywności f i wtedy:

$$pH = -\log a_{H+} = -\log C_{H+} \cdot f \quad (4)$$

Oznaczenie współczynnika f jest zadaniem trudnym. Jest to bowiem wartość zmienna, zależna od temperatury, stężenia, wartościowości jonu (ładunku), jego objętości i od obecności innych jonów. Według Brittona (1942) dla wodnych roztworów HCl o różnej molarności w temperaturze 25° f jest następujące: dla 0,005-m 0,93; dla 0,01-m 0,90; dla 0,1-m 0,80; dla 1,0-m 0,81. Dla takich samych stężeń H_2SO_4 f wynosi: 0,64; 0,54; 0,27; i 0,13. Liczby te obrazują wpływ wartościowości i stężenia na aktywność jonu wodorowego. W miarę rozcieńczania $a_{H+} \rightarrow C_{H+}$.

Trudności ujęcia *pH* jako wielkości rzeczywistej. Zastąpienie pojęcia „stężenie jonów wodorowych" przez „aktywność" nie jest tylko sprawą formalną. Zmienia bowiem podstawy teoretycznego ujęcia *pH*, co pociąga za sobą zmianę potencjału zerowego, a tym samym innych wartości potencjometrycznych, jak np. potencjałów elektrod kalomelowych. Dochodzą do tego trudności wyznaczenia współczynnika f, poprawki związane z przyjęciem wartości $10^{-14,14}$ dla iloczynu $[H^+] \cdot [OH^-]$, co przesuwa punkt zobojętnienia do *pH* 7,07. Niemały zawsze kłopot w dokładnym wyznaczeniu potencjałów i *pH* stanowi potencjał dyfuzyjny powstający między roztworem a złączem elektrolitycznym z elektrodą porównawczą. Dlatego oznaczenie wartości *pH* tak, by zgodne było z równaniem: $pH = -\log a_{H+}$ jest możliwe tylko w roztworach wodnych, które spełniają określone warunki, a mianowicie: stężenie roztworu nie może przekraczać 0,1-m, *pH* mieści się w granicach 3—11, w roztworze znajdują się tylko jony jednowartościowe, a temperatura mieścić się będzie w granicach 0—60°.

Tymczasem w praktyce mierzy się *pH* daleko poza tymi wąskimi granicami, bo także w stężonych roztworach, i o krańcowych wartościach *pH*, w środowiskach częściowo lub zupełnie bezwodnych, w zawiesinach koloidowych i w ciałach stałych. A pomiary te mają dużą wartość praktyczną, gdyż informują o kwasocie i pozwalają na porównywanie kwa-

soty zwłaszcza w podobnych materiałach. W tych wypadkach jednak nie można wartościom *pH* przypisać dokładnie zdefiniowanego znaczenia teoretycznego. Ale też zwykle nie jest to potrzebne, wystarcza, że *pH* pozwala na porównywanie kwasoty.

W z o r c e *pH*. Zagadnienie właściwego zdefiniowania *pH* i jego pomiaru stało się tematem dyskusji, trwającej już od kilkudziesięciu lat i do tej pory nie zakończonej. W dyskusji przeważa pogląd, że należy zrezygnować z próby oparcia *pH* na ściśle zdefiniowanych podstawach teoretycznych, a podejść do tej wielkości od strony praktycznej, mianowicie wyznaczać *pH* przez porównanie z wzorcem przy zastosowaniu skali Sörensena. Jednostkę *pH* w tej skali wyznacza $B = 2{,}30 \frac{RT}{F}$. Przy takim podejściu *pH* jest liczbą albo może lepiej wskaźnikiem kwasoty otrzymanym przez porównanie ze wzorcem przy zastosowaniu skali Sörensena. Określa to wzór:

$$pH = pH_{wz} + \frac{E - E_{wz}}{B} \tag{5}$$

Ten sam wzór charakteryzuje elektrodę szklaną. Ma on jednak ogólne znaczenie, gdyż obowiązuje również przy oznaczaniu *pH* za pomocą elektrody wodorowej lub chinhydronowej.

Wartości *pH* otrzymane przez porównanie ze wzorcem nie posiadają znaczenia absolutnego, lecz względne, są jednak niezależne od interpretacji teoretycznej *pH*. Na pomiar nie wpływa wartość potencjału elektrod porównawczych (kalomelowych), a w wielu wypadakch zostaje wyeliminowany choćby częściowo wpływ potencjału dyfuzyjnego.

Przy takim zdefiniowaniu *pH* najważniejszym zgadnieniem jest wybór wzorca i wyznaczenie jego *pH* oraz szeregu innych jego właściwości. Jest to sprawa umowna, ale stawia się warunek, by roztwór wzorcowy możliwie odpowiadał równaniu:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

W 1950 r. instytuty normalizacyjne jednocześnie w Wielkiej Brytanii (British Standards Institution) oraz w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej (National Bureau of Standards) ogłosiły obowiązujące wzorce na *pH*. W Wielkiej Brytanii przyjęto za wzorzec 0,05-m roztwór kwaśnego ftalanu potasu o *pH* 4,00 (15°) oraz zalecono kilka wzorców pomocniczych. W USA przyjęto 8 wzorców obejmujących główną część skali na *pH*, między nimi również kwaśny ftalan potasu, określony podobnie jak wzorzec brytyjski.

D o k ł a d n o ś ć · p o m i a r u *pH*. Dokładność pomiarów *pH* nie może być większa od dokładności, z jaką wyznacza się *pH* wzorców. Ścisłe ba-

dania, zwłaszcza angielskie, wykazały, że tylko dla kilku roztworów *pH* można wyznaczyć z dokładnością do ± 0,005. Dla wzorców brytyjskich czy amerykańskich przyjęto praktyczną dokładność do ± 0,02. Podawane często w literaturze dawnej, a nieraz i obecne wartości *pH* do 0,001 należy oceniać wobec tego bardzo sceptycznie.

pH W GLEBIE I JEGO POMIAR

Kompleks sorpcyjny gleb a *pH*. *pH* gleb nie zależy tylko od *pH* roztworu glebowego, lecz decydujący wpływ na nie wywiera zawiesina glebowa. Jest ona siedliskiem tzw. kompleksu sorpcyjnego, a ten jest zasadniczym regulatorem *pH* gleby. Składa się on z dwóch części: nieorganicznej — minerały ilaste (glinokrzemiany) i z organicznej — kwasy próchniczne. Obie składowe części występują w formie koloidowych makrocząsteczek o znacznej ilości grup kwaśnych, częściowo wysyconych zasadami (kationami), szczególnie wapniem. Wysycenie kompleksu jest duże i sięga co najmniej 50% pojemności, jednak pozostaje mniejsza lub większa ilość grup kwaśnych związanych z jonami wodorowymi o pewnej aktywności. Glebowy kompleks sorpcyjny przypomina więc żywicę kationitową, która też może służyć za jego model.

Podobieństwo żywicy kationitowej do gleby (kompleksu sorpcyjnego) ilustruje następujący przykład: nie obsadzoną żywicę kationitową, dobrze wymytą, moczymy dłuższy czas w czystej wodzie. Następnie w wodzie stojącej nad osadem żywicy za pomocą elektrody szklannej i kalomelowej mierzymy *pH*. Wyniesie ono ~ 6. Gdy obniżymy elektrody tak, iż zagłębią się w osadzie żywicy, *pH* spadnie do ~ 2. Gdy podobne doświadczenie przeprowadzimy z glebą, otrzymamy również różnice między pomiarem w roztworze glebowym a zawiesiną, lecz znacznie mniejsze, gdyż kompleks sorpcyjny gleby jest częściowo wysycony zasadami i jego grupy kwaśne są słabsze (mniej zdysocjowane) jak żywicy.

Wynika stąd, że nie jest wszystko jedno, czy *pH* mierzy się w oddzielonym od gleby roztworze czy też w zawiesinęż *pH* roztworów glebowych wykazuje dla różnych gleb stosunkowo nieduże różnice, gdy tymczasem w zawiesinie mogą być znaczne.

Kwaśne własności zawiesiny są niewątpliwie wynikiem obecności w niej aktywnych jonów wodorowych. Obdarzona licznymi ujemnymi ładunkami makrocząsteczka przyciąga dodatnie kationy, ograniczając swobodę ich działania tylko do cienkiej warstewki wodnej, otaczającej makrocząsteczkę. Dopiero gdy elektroda będzie w kontakcie z tą warstewką, może wykazać obecność aktywnych jonów wodorowych.

Wpływ obojętych soli na *pH* gleby. W opisanym poprzednio doświadczeniu z żywicą kationitową dodajemy pewną ilość jakiejkolwiek soli i roztwór dobrze wymieszamy z żywicą. Wtedy roztwór ulegnie zakwaszeniu, jego *pH* spadnie, a jednocześnie *pH* osadu żywicy się podniesie, tak że praktyczne różnice między roztworem a osadem (zawiesiną) znikną. To samo zjawisko, lecz na mniejszą skalę, wystąpi w doświadczeniu z glebą. W obu wypadkach przyczyną zakwaszającego działania soli jest pobranie przez makrocząsteczkę kationów soli i oddanie do roztworu równoważnej ilości jonów wodorowych (wymiana jonów).

Między kwaśną makrocząsteczką KH a solą MeR następuje reakcja, którą w stanie równowagi można przedstawić następującym schematem:

$$KH + Me^+ + R^- \rightleftharpoons KMe + HR + H^+ + R^-. \qquad (6)$$

Gdy sól MeR będzie solą mocnego kwasu jak np. KCl, wtedy do roztworu przejdzie mocny kwas (HCl) i wywoła dużą aktywność jonów wodorowych, co się przejawi w dużym spadku *pH*. Ilość kwasu, którą w roztworze można oznaczyć przez miareczkowanie, będzie jednak stosunkowo niewielka. Gdy użyjemy soli słabego kwasu, np. octanu wapnia, wtedy w roztworze powstanie słabo zdysocjowany kwas octowy. Wywoła on w tych samych warunkach w stanie równowagi mniejszy spadek *pH*, lecz miareczkowana kwasowość roztworu będzie większa.

Do oznaczenia potrzeb wapnowania gleb sporządza się wyciąg za pomocą roztworu soli i miareczkuje go. Ponieważ, jak z równania (6) wynika, nie wszystkie jony wodorowe makrocząsteczki przechodzą do roztworu, otrzymany wynik mnoży się przez określony współczynnik. Przy użyciu roztworu KCl współczynnik ten musi być większy niż przy użyciu octanu wapnia. Różnica między *pH* zawiesiny glebowej w roztworze KCl, a w roztworze octanu wapnia zależy od ilości wymienionego wodoru w glebie i dlatego wyzyskuje się te wartości w metodzie Schachtschabela również do oznaczenia potrzeb wapnowania.

pH gleby powietrznie suchej i naturalnej. *pH* jest kluczem do poznania własności gleb. Najczęściej traktuje się je jako pewną charakterystyczną stałą glebową. Na tej podstawie można sądzić o żyzności gleb oraz o potrzebie wapnowania jako zabiegu melioracyjnym, podnoszącym żyzność gleb. Aby uzyskać takie wartości *pH*, próbkę gleby przesusza się na powietrzu i przesiewa, po czym po dłuższym lub krótszym okresie od pobrania próby przeprowadza się w niej pomiar *pH*.

W glebie naturalnej *pH* bynajmniej nie jest wielkością stałą, lecz podlega ustawicznym zmianom, pierwszą przyczyną tego jest lotny CO_2,

stały, lecz ilościowo zmienny składnik gleby. Zmiany wywołane obecnością CO_2 w naturalnej glebie nierzadko przekraczają 0,5 *pH*.

CO_2 w glebie jest produktem aktywności mikrobiologicznej oraz działalności korzeni roślinnych. Ocenia się jego zawartość w glebie na 0,25%, ale znaleziono np. na ugorze przed deszczem 0,58% CO_2, po deszczu 0,95%, a w pobliżu korzeni roślin (kukurydzy) 9%, w glebie zaś po zielonym nawożeniu 12%.

Śledzenie zmian *pH* w glebie naturalnej jest zadaniem trudnym, dlatego dotąd mało przebadanym. Zmienne oddziaływanie CO_2 na *pH* gleby wywiera decydujący wpływ na ustalenie się równowagi między roztworem glebowym a fazą stałą, a więc np. na przechodzenie do roztworu H_2PO_4 pobieranego przez rośliny.

Przygotowanie próby glebowej do pomiaru *pH*. Powietrznie suchą próbkę gleby, by zmierzyć w niej *pH*, trzeba rozcieńczyć wodą lub roztworem soli. Rozcieńczenie jednak powinno być ograniczone do rozmiarów koniecznych dla przeprowadzenia pomiaru, gdyż przesuwa ono *pH* do punktu zobojętnienia. Stopień rozcieńczenia wywiera większy wpływ przy użyciu roztworów soli niż wody, gdyż w wodzie o *pH* decyduje zawiesina mało zależna od stężenia soli w roztworze glebowym.

Najwięcej przyjął się stosunek gleby do wody lub roztworu soli jak 1 : 2,5 zalecany jeszcze w 1926 r. przez Międzynarodowe Towarzystwo Gleboznawcze. Stosuje się jednak również inne stosunki, zwykle węższe jak np. 1 : 2, szczególnie w krajach anglosaskich 1 : 1. Wybór stosunku zależy w dużej mierze od sposobu pomiaru. Przy elektrodzie chinhydronowej, by szybko i dobrze wymieszać próbę z chinhydronem, rozcieńczenie musi być większe (1 : 2,5) niż przy użyciu elektrody szklannej, gdzie wystarcza 1 : 1.

Nie jest dotąd należycie jasne, w jakim stopniu rozcieńczenie gleby przesuwa jej *pH*. Będzie to oczywiście głównie zależało od rodzaju i właściwości gleby. Różnica między rozcieńczeniem 1 : 1 a 1 : 2,5 prawdopodobnie nie przesuwa *pH* więcej niż o 0,2.

pH gleby w roztworze soli ma wartość niższą niż *pH* w zawiesinie wodnej. Pomiary w roztworze soli są łatwiejsze i pewniejsze, zwłaszcza przy stosowaniu elektrody chinhydronowej, gdyż są niezależne od kontaktu elektrody z zawiesiną jak przy pomiarach w wodzie. Można pomiary w roztworze soli także przeprowadzać kolorymetrycznie (*pH*-metr Helliga) i porównywać się z potencjometrycznym. Jednak wartości *pH* w roztworze soli nie mają określonego znaczenia rzeczywistego, nie odpowiadają naturalnym warunkom glebowym, zależą od rodzaju i stężenia soli, mają więc wartość czysto umowną, wystarczającą do klasyfikacyjnego scharakteryzowania gleby.

Zgodnie z zaleceniem Międzynarodowego Towarzystwa Gleboznawczego z 1926 r. stosuje się, zwłaszcza w Niemczech, 1-n roztwór KCl w stosunku 1 : 2,5. Zastosowanie innej soli, nawet tak podobnej jak NaCl, w tym samym stężeniu prowadzi do innych wyników (NaCl nieco zwiększa wartość *pH*, jednak bardzo nieznacznie — Zezschwitz). Zastosowanie 0,1-n KCl zamiast 1-n KCl może podnieść *pH* o 0,15.

Prawidłowy pomiar w rozcieńczonej próbie glebowej można przeprowadzić wtedy, gdy nastąpi równowaga pomiędzy roztworem a fazą stałą. Szybkość ustalania się równowagi zależy od własności gleby, temperatury i mieszania. Zwykle przy częstym mieszaniu ustala się ona już po kilkunastu minutach (w praktyce zazwyczaj wystarcza 1 godzina), przeważnie jednak rozcieńczone próbki glebowe zostawia się aż do następnego dnia celem dokonania pomiaru.

Gleb organicznych (błotnych, torfowych) o dużej i zmiennej pojemności wodnej nie można przygotować do pomiarów *pH* tak jak gleby mineralne. Przede wszystkim nie doprowadza się ich do stanu powietrznie suchego, gdyż nie tylko trwa to długo i stan ten trudny jest do określenia, lecz także dlatego, że powoduje to nieodwracalne zmiany we własnościach i *pH* gleby. Nie można najczęściej w glebach ogranicznych oznaczyć prawidłowo *pH* za pomocą elektrody chinhydronowej. Nie ma też większego sensu mierzyć *pH* w roztworze soli (KCl). Należy więc w takich glebach pomiar *pH* przeprowadzić za pomocą elektrody szklannej bezpośrednio w mokrej próbce, dodając w razie potrzeby tyle wody, ile koniecznie potrzeba.

Elektrody do pomiarów *pH* w glebie. Elektroda wodorowa nie odegrała nigdy większej roli w pomiarach *pH* gleby. Rozległe seryjne pomiary umożliwiła elektroda chinhydronowa, wprowadzona w 1924 r., a już w 1926 r. zalecona przez Międzynarodowe Towarzystwo Gleboznawcze do pomiarów *pH* w glebie. Obecnie jest ona coraz skuteczniej wypierana przez elektrodę szklanną. Próby rozpowszechnienia elektrody antymonowej, zwłaszcza w Niemczech, nie dały zadowalających rezultatów.

Elektroda chinhydronowa. Za pomocą elektrody chinhydronowej pomiary *pH* w glebie przeprowadza się łatwo i szybko, dzięki temu ta elektroda znalazła powszechne zastosowanie. Jednak wyniki pomiaru nie zawsze są pewne. Niekiedy obserwuje się stałą zmianę potencjału, co utrudnia odczyt, a porównanie wyników z otrzymanymi za pomocą elektrody szklannej nieraz daje różnice przekraczające 0,5 *pH*.

Główną przyczyną nieścisłości pomiarów *pH* elektrodą chinhydronową jest niestałość potencjału oksydo-redukcyjnego. A przecież stałość tego potencjału albo odpowiadającego mu *rH* (24,4) jest podstawowym warunkiem prawidłowego pomiaru. W glebie *rH*, którego istotnym źród-

łem jest próchnica, jej jakość i ilość, ma często wartości niższe od 24,4, nieraz spadające poniżej 20. Jeżeli pojemność redukcyjna takich gleb jest dostatecznie wielka, wtedy chinhydron nie jest w stanie utrzymać *rH* na stałym poziomie 24,4. Obniżenie zaś *rH* i odpowiadającego mu potencjału oksydo-redukcyjnego *C* wywołuje obniżenie wartości *E* mierzonej SEB, a wówczas otrzymamy pozorne *pH* wyższe od *pH* rzeczywistego.

Zjawisko ma jednak przebieg bardziej złożony. Jednocześnie bowiem z reakcjami oksydo-redukcyjnymi mogą zachodzić zmiany w kwasowości, zwłaszcza w układach organicznych. Utlenianie gleby przez chinhydron powinno prowadzić do powstania kwasów; rzeczywiście obserwowano zakwaszenie gleby przez chinhydron. A więc gdy z jednej strony zmiana *rH* będzie podnosiła *pH*, to z drugiej strony powstałe zakwaszenie obniży je. Oba więc działania mogą się częściowo kompensować.

Wpływ *rH* gleby na pomiar *pH* elektrodą chinhydronową, przesunięcia potencjału oksydo-redukcyjnego i zakwaszenia są dotąd mało poznane i raczej oparte na przypuszczeniach. Byłoby rzeczą pożądaną bliższe przebadanie tych zjawisk, dałoby to bowiem podstawę do właściwej oceny przydatności elektrody chinhydronowej do pomiarów *pH* w glebie.

Zakładając, że wysycenie zawiesiny glebowej chinhydronem zachodzi szybko, gdy tymczasem reakcja oksydo-redukcyjna znacznie wolniej, zaleca się przeprowadzać odczyty już po 1 minucie od wymieszania zawiesiny z chinhydronem, a w wypadkach wyraźnego przesuwania się potencjału uwzględnić odczyty dokonane już po 20—30 sekundach. Czas ustalania się potencjału trwa zwykle około 5 minut, można się jednak zgodzić na 1 minutę, gdyż różnice nie są wielkie i nie mają wpływu na i tak ograniczoną dokładność pomiaru *pH* w glebie. Podaje się jednak w wątpliwość, czy w wypadkach niestałości potencjału odczyt uzyskany po krótszym czasie jest wystarczająco pewny.

Były próby poprawienia elektrody chinhydronowej, zwłaszcza w wypadkach niestałego potencjału, przez dodanie do niej hydrochinonu (elektroda hydrochinhydronowa). W ten sposób potencjał (18°) obniża się do 0,6179 V, a *rH* do 21,4, co eliminuje redukujący wpływ gleby. Hydrochinon jest jednak stosunkowo dobrze rozpuszczalny w wodzie ($\sim$ 6%), co utrudnia uzyskanie nasycenia i powoduje duże zużycie odczynnika. Zapewne z tych względów nie znalazła ta elektroda szerszego zastosowania.

Elektroda szklanna. Najpewniejsze i najdokładniejsze wartości *pH*, jak dotąd, uzyskuje się za pomocą elektrody szklannej. Jednak i ona ma swoje strony ujemne, które jednak można wyeliminować przez właściwe stosowanie elektrody.

Jedną z ujemnych stron elektrody szklannej może zobrazować przykład z własnej praktyki. Nowo nabyta elektroda szklanna, prawidłowo namoczona i przechowywana w wodzie, w pomiarach *pH* gleby w zawiesinie wodnej i w 1-n roztworze KCl dawała zawsze wartości odwrotne od spodziewanych, w zawiesinie wodnej niższe, a w roztworze KCl wyższe. Dopiero po wypłukaniu elektrody 1-n HCl zmieniła swój potencjał wobec wzorców i w tych samych glebach dawała prawidłowe wartości, wyższe w zawiesinie wodnej, niższe w roztworze KCl.

Tego rodzaju anomalie wywołują delikatne, niewidoczne naloty lub osady na zewnętrznej stronie powierzchni szkła. Mogą one łatwo tworzyć się w zetknięciu z glebą. Dlatego zaleca się staranne opłukiwanie elektrody szklannej, zwłaszcza po wyjęciu jej z fosforanowych roztworów wzorcowych. Poza tym należy ją od czasu do czasu przemyć 1-n HCl, szczególnie nową elektrodę, po jej wymoczeniu oraz po dłuższej serii oznaczeń, a już koniecznie po każdej dziennej serii. Nie należy oczywiście dopuszczać do przesuszenia elektrody, lecz przechowywać ją stale w czystej wodzie, by utrzymać ważny dla prawidłowego pomiaru jej stan napęcznienia wodą.

Inną słabą stroną szklannej elektrody jest jej mała odporność mechaniczna. Szczególnie dotkliwie odczuwa się to przy pomiarach w zawiesinach glebowych. Do tego celu zaleca się elektrody ze specjalną ochroną. Wydaje się, że lepszym rozwiązaniem jest zastosowanie specjalnych naczyń pomiarowych. Składają się one z dwóch komór, jednej dla elektrody szklannej, drugiej dla kalomelowej, połączonych ze sobą elektrolitycznie. Elektrody umieszczone są w naczyniu na stałe, a zawiesinę glebową wlewa się od góry do komory z elektrodą szklanną, a po pomiarze wylewa u dołu. Bez tego rodzaju naczyń szybkie, seryjne pomiary *pH* w glebie elektrodą szklanną są praktycznie niemożliwe.

Przy pomiarze elektrodą szklanną równowaga ustala się nieco dłużej niż przy elektrodzie chinhydronowej, zwłaszcza gdy są duże różnice między dwoma kolejno po sobie następującymi pomiarami. Gdy *pH* gleb różni się stosunkowo niewiele, wówczas w pomiarach seryjnych można dokonywać odczytów w czasie często krótszym od 1 minuty.

Dokładność pomiarów *pH* w glebie. Jest ona dużo mniejsza niż dokładność *pH* wzorców użytych do kontrolowania aparatu. Zwykle nie jest ona większa niż 0,1 *pH*. Składa się na to wiele czynników, których nie można dokładnie kontrolować, jak wpływ suszenia próby, jej rozcieńczenie, stężenie i jakość soli, niezupełna równowaga między glebą a roztworem, niedostateczny kontakt zawiesiny z elektrodą itp. Oznaczenia elektrodą chinhydronową mogą dawać wyniki mniej dokładne niż elektrodą szklanną. Miarą dokładności jest reproduktywność wyni-

ków. Dlatego należy od czasu do czasu powtarzać pomiary na tych samych próbkach, aby zorientować się w ich dokładności.

Elektroda antymonowa. Wciąż jeszcze nie szczędzi się wysiłków, by do pomiarów *pH* w glebie przystosować elektrody korozyjne, zwłaszcza antymonową. Zestaw dwóch takich elektrod w formie drucików można wbić w każde dowolne miejsce gleby i przy ich pomocy — śledzić zachodzące tam zmiany *pH*. W Niemczech propaguje się taki zestaw, złożony z elektrody antymonowej i srebrowej. Ich stroną ujemną jest niejednakowa zmiana potencjału do *pH* oraz niestałość tych zmian, co zmusza do częstego i dokładnego kalibrowania ogniwa.

UJEDNOLICENIE OZNACZANIA *pH* W GLEBACH

Ten krótki przegląd zagadnień związanych z oznaczaniem *pH* w glebach wskazuje na zależność wartości *pH* od szczegółów metodycznych, z których wiele ma charakter umowny, jak np. rozcieńczanie próby, zastosowanie soli, ich jakość, stężenie itd. Toteż Międzynarodowe Towarzystwo Gleboznawcze już w 1926 r. uzgodniło sposób postępowania. Od tego czasu jednak nastąpiły zmiany tak w interpretacji *pH*, jak i w technice jego pomiaru, zwłaszcza przez zastosowanie elektrody szklannej. Dlatego na czasie jest rewizja tych przepisów, nie zawsze zresztą i nie wszędzie przestrzeganych.

U nas odczuwa się brak jednolitego sposobu pomiaru *pH* w glebach. Jak wykazały wyniki ankiety przeprowadzonej na początku 1955 r. przez Zarząd Główny PTG, istnieje w praktyce duża różnorodność w szczegółach pomiaru.

Ujednolicenie sposobu oznaczania *pH* w glebie stało się tym bardziej koniecznym i pilnym, że od pewnego czasu przeprowadza się duże ilości pomiarów w Wojewódzkich Stacjach Chemiczno-Rolniczych.

Poprawność pomiaru, jego powtarzalność i wartość porównawcza zależy od przestrzegania jednolitej instrukcji, która uwzględnia wszystkie czynniki wpływające na wynik.

Zagadnienie ujednolicenia, a także usprawnienia metody pomiaru można streścić w trzech punktach:

1. Roztwory wzorcowe. Jeżeli pomiar *pH* polega na porównaniu ze wzorcem za pomocą skali Sörensena, to podstawą jednolitego pomiaru są jednolite wzorce. Należy więc najpierw dokonać wyboru wzorców, szczegółowo je scharakteryzować i udostępnić. Najwłaściwiej jest wybrać wzorce z angielskich i amerykańskich materiałów standaryzacyjnych, gdyż są one w nich dokładnie scharakteryzowane. Proponuję wybrać trzy roztwory wzorcowe o wartościach *pH* mieszczących się

w zakresie *pH* gleby, a mianowicie: roztwór kwaśnego ftalanu potasu o *pH* 4,00, roztwór bursztynianowy o *pH* ∾ 5,4 oraz fosforanowy o *pH* ∾ 6,8. Na zlecenie Zarządu Głównego PTG zająłem się przebadaniem tych wzorców i opracowaniem szczegółowej instrukcji do ich dokładnego sporządzania.

Dokładne i jednolite przygotowanie roztworów wzorcowych przez poszczególne pracownie może być związane z trudnościami albo nawet niewykonalne. Dlatego uważam, że należy powołać Centralny Ośrodek, który zaopatrzony w potrzebne chemikalia i aparaty pomiarowe mógłby produkować i rozprowadzać roztwory wzorcowe o gwarantowanej dokładności.

2. Elektrody pomiarowe. Ponieważ elektroda chinhydronowa nie zawsze daje poprawne wyniki, należy ją stopniowo zastępować elektrodą szklanną. Jest to tym bardziej możliwe, że są aparaty i elektrody produkcji krajowej zwykle jakością nie ustępujące zagranicznym. Jednak zagłębianie elektrody szklannej w zawiesinę glebową jest uciążliwe i łatwo powoduje jej uszkodzenie i dlatego przy takim stosowaniu nie nadaje się do oznaczeń seryjnych. Do tych celów można stosować elektrodę szklanną tylko po wbudowaniu jej do specjalnych naczyń pomiarowych. Wobec braku takich naczyń w handlu krajowym, korzystając z poparcia PTG, będziemy dążyli do skonstruowania ich w oparciu o odnośną literaturę. Po uzyskaniu pomyślnych wyników w przeprowadzonych pracach przedstawimy szczegółowy opis budowy i sposobu stosowania wraz z propozycją podjęcia produkcji, zalecając jednocześnie przeprowadzenie pomiarów elektrodą szklanną.

Przy pomiarach elektrodą chinhydronową nie należy uwzględniać wyników otrzymanych przy stale zmieniającym się potencjale. Nawet wtedy, gdy odczyt dokonany jest szybko (po 20 sek), otrzymana wartość *pH* może być obarczona dużym błędem. Należy przebadać możliwość zastosowania w takich wypadkach elektrody hydrochinhydronowej. Poza tym jest wskazane przebadać te zjawiska i mechanizm reakcji chinhydronu z glebą, celem krytycznego ujęcia wartości elektrody chinhydronowej do pomiarów *pH* gleby.

3. Przygotowanie prób glebowych do pomiaru *pH*. Stosownie do zalecenia Międzynarodowego Towarzystwa Gleboznawczego z 1926 r. przesuszoną na powietrzu i przesianą próbkę gleby rozcieńcza się 1-n roztworem KCl w stosunku 1 : 2,5 a następnego dnia przeprowadza się w niej pomiar *pH*. Do tej pory przeważnie jest to stosowane w Niemczech, u nas zaś ten sposób postępowania przyjęły Wojewódzkie Stacje Chemiczno-Rolnicze. Należy zatem zalecić wszystkim placówkom stosowanie tymczasowo tego przepisu, przy tym konieczne jest jednak poddanie krytycznej ocenie i przebadaniu, czy przy powsze-

chnym zastosowaniu elektrody szklannej w specjalnych naczyniach za przykładem przepisów anglosaskich nie zwęzić rozcieńczenia do 1 : 1, oraz czy w takim wypadku ma sens rozcieńczanie rotworem soli, szczególnie 1-n KCl.

Przeprowadzenie pomiarów następnego dnia po rozcieńczeniu próby jest wygodne i dlatego będzie zapewne nadal praktykowane. Należy jednak w specjalnych wypadkach określić minimalny czas i sposób mierzenia, które by zapewniły miarodajny wynik pomiaru.

Oznaczanie *pH* w glebach organicznych powinno przeprowadzać się według osobnej instrukcji, która uwzględniałaby specjalne własności tych gleb.

Kontrola dokładności oznaczeń seryjnych. Na zakończenie jeszcze kilka uwag dotyczących dokładności seryjnych pomiarów *pH*, przeprowadzanych przez Wojewódzkie Stacje Chemiczno-Rolnicze. Na podstawie tych pomiarów przeprowadza się klasyfikację zakwaszenia gleb według ustalonego stopniowania. Przy krytyczym podejściu do takiej klasyfikacji należy uwzględnić dwa źródła błędów: pierwszym i zapewne głównym źródłem błędów jest niedostateczne odtworzenie charakteru badanego terenu przez pobrane próby glebowe. Omówienie metod związanych z wyznaczaniem wielkości tych błędów wykracza poza zakres referatu. Drugie źródło błędów powodują usterki w technice laboratoryjnej oznaczania *pH*.

Najprostszy sposób wyznaczenia tego błędu i kontroli dokładności pomiarów wydaje się następujący: w regularnych odstępach czasu (co miesiąc) wszystkie stacje otrzymują kilka tych samych próbek glebowych i przeprowadzają w nich oznaczenia. Wyniki przesyłają do centralnego ośrodka, który wpisuje je na arkusze zbiorcze i rozsyła wszystkim stacjom do wiadomości. Przygotowaniem i rozesłaniem próbek zajmuje się kolejno inna stacja według z góry ustalonego porządku i w terminie z góry określonym. Rozrzuty wyników, początkowo zapewne większe, sprowadziłyby się do pewnego minimum, które byłyby miarą dokładności, a szczególnie odtwarzalności wyników.

LITERATURA

1. Bates R. G., Electrometric *pH* determination-Theory and practice. Chapman and Hall Ldt. London i J. Wiley and Sons Inc. New York (1954).
2. Bates R. G., A fundamental approach to the establishment of *ph* standards. I Międzynar. Kongres Chem. Analitycznej, Sekcja elekrometrii. Oksford Analyst., **77**, 655—660 (1952).
3. Bates R. G., Measurement of the effect of dilution upon *pH*. Anal. Chem., 26, 871—874 (1954).

4. Bower V.E., Bates R.G., *pH* values of the Clark and Lubs buffer solutions at 25 °C. J. Res. Nat. Bur. Standards, **55**, 197—200 (1955) wdg. Anal. Abstr. (1956), **3** (1958).
5. British Standard Institution, BS 1647 (1950).
6. Cmall J., Modern aspects of *pH* with special reference to plants and soils. Bailliere, Tindall and Cox. London (1954).
7. Davis L.E., Rible J.M., The electrometric measurement of soil *pH*, J. Ass. off. agric. Chem. **36**, 1146—1150 (1953).
8. Handbuch der Landw. Versuch- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch) **1**. Die Untersuchung von Böden. R. Thun, R. Herrmann i E. Kickmann, III Ausgabe, Neuman Verlag, Berlin-Radebenl (1955).
9. Engelbrech R.M., Precise *pH* measurements with the high resistance glass electrode. Dorrent Abstr., **14**, 925—926 (1954; wdg Anal. Abstr., **1**, 3187 (1954).
10. Jackson L.J., Metallic electrodes for *pH* measurements Lab. Practice, **3**, 454—458 (1954); wgd Anal. Abstr., **2**, 1417 (1955).
11. Kratz L., Die Glasselektrode und ihre Anwendungem. Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, **59**; D. Steinkopff, Frankfurt/Main (1950).
12. National Bureau of Standards, Letter Circular 993 (1950).
13. Raupach M., The errors involved in *pH* determination in soils, Anstr. J. Agric. Res., **5**, 716—729 (1954); wdg. Anal. Abstr., **2**, 1071 (1955).
14. Schillak R., Oznaczanie *pH* w glebach przez polskie naukowe zakłady rolnicze. Opracowano na podstawie ankiety Zarządu Głównego PTG z 1955 r., złożone w Zarządzie Głównym PTG 20. III. 1955 r. — tam dalsza literatura — 25 poz.
15. Tourky A.R., Issa I.M., Awad S.A., Chim. Anal., **37**, 367—371 (1955); wdg. Anal. Abstr., **3** 1599 (1956).
16. Trinder N., Handley F.W., Drummond E.M., The determination of soil *pH* with the glass electrode and an improment type of Morton cell., Analyst, **79**, 242—243 (1954).
17. v. Zezschwitz E., Praktische Erfahrungen bei der *pH*-Messung mit der Antimonelektrode zwecks Vereinfachung der Kalkbedarfsbestimmung im Boden, Z. Pfl. Ernähr. Düng., **58**, 231—244 (1952).

Р. ШИЛЛАК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЧВЕННОГО *pH*

(Лаборатория удобрения Института Возделывания, Удобрения и Почвоведения — Быдгощь)

Резюме

Во вступлении дается краткое, классическое определение *pH* по Сёренсену и излагаются основы потенциометрического определения *pH* (закон Нернста).

В первой части рассматриваются водородные и хингидронные электроды, измеряющие оксидоредукционный потенциал, стеклянные и коррозионные элек-

троды, в частности общеизвестный сурьмяной электрод. Даются новые теоретические положения относительно *pH*, активности ионов и затруднений в получении истинного значения величины *pH*. На практике измеряемые величины сравнивают с определенным стандартом, пользуясь единицами Сёренсена.

Во второй части разработан вопрос измерения *pH* в почве. На резиновом картионите в качестве модели почвы, показан поглощающий комплекс как источник *pH*, а также показана зависимость измеряемых величин от почвенной суспензии и от добавленных нейтральных солей.

При естественном состоянии почвы *pH* изменяется, особенно в зависимости от содержания CO_2. В воздушно сухом состоянии *pH* почвы более постоянно.

Приготовление почвы для анализа условно: например, разбавляют почву в отношении 1 : 2,5, применяя 1 N раствор KCl.

Обсуждаются преимущества и недостатки хингидронного и стеклянного электродов, применяемых для измерения *pH* почвы.

Автор рекомендует:

1) применять гарантированные буферные стандарты, приготовленные по указаниям англо-американского Института Стандартов;

2) применять стеклянный электрод в приспособленном стеклянном сосуде без стеклянного крана.

В связи с этими соображениями необходимо пересмотреть и проверить общепринятый метод разбавления образцов почвы и применение 1 N KCl. Необходимо выяснить мало изученную реакцию хингидрона с почвой.

В заключение предложен проект контроля точности измерения *pH* почвы при серийных анализах в агрохимических лабораториях.

R. SCHILLAK

pH DETERMINATION IN SOILS

(Soil Fertilizing Establishment of the Institute of Soil Culture, Fertilizing and Soil Science — Bydgoszcz)

Summary

The first introductory part of the paper is a brief formulation of the recent views on *pH*, the activity of ions and difficulties in interpretation of the true meaning of *pH* value. The practical measurement of *pH* is described as a comparison with a definite standard by help of Sörensen's units.

Problems of soil *pH* determination are considered in the second part. The sorption complex as a source of soil *pH*, as well as the influence of suspension and neutral salts on *pH* value are demonstrated on a cationic exchange resin as a soil pattern. In the natural state the soil shows variable *pH* values which is mostly due to a variable CO_2 content. In

the air dried state *pH* is less variable and is a soil characteristic. The preparation of soil samples depends upon arbitrarily fixed operations as the dilution ratio (1 : 2,5) and application of 1-n KCl. The measurement of *pH* in soils is made with the quinhydrone or glass electrode. The advantages and shortcomings of these electrodes for soil *pH* measurement are discussed.

For greater uniformity, accuracy and ease in measurement of soil *pH* it is recommended: to use the glass electrode in a special vessel free from any glass stop-cocks and to produce guaranteed standard buffor solutions based upon the scientific work of British and American Standard Institutions. When considering the new possibilities of *pH* determination it would be useful to check the former recommendations, particularly with regards to the ratio of sample dilution and application of 1-n KCl. It is also desirable to study the reaction of quinhydrone with soil which sofar is little elucidated. Finally it is proposed to investigate the accuracy of soil *pH* determination as made in long series by agricultural stations.