

Analiza próbek środowiskowych i przemysłowych (CHC015011L)

Ćwiczenie 2: Oznaczanie kwasowości czynnej i potencjalnej gleby.

1. WSTĘP

Jony wodorowe w glebie wchodzą w różne reakcje, łącznie z reakcją wymiany z innymi jonami w kompleksie sorpcyjnym. W zależności od stopnia związania jonów wodorowych w glebie wyróżnia się dwa rodzaje kwasowości: czynną i potencjalną (kwasowość hydrolityczna i wymienna).

Kwasowość czynna uwarunkowana jest stężeniem jonów wodorowych zawartych w roztworze glebowym, a jej wskaźnikiem jest odczyn roztworu glebowego. Odczyn gleby (pH) jest bardzo ważną cechą gleby decydującą o możliwości wzrostu roślin, przyswajalności przez nie składników pokarmowych oraz szybkości i kierunku procesów biologicznych i fizykochemicznych w glebach, a także o kształtowaniu innych form kwasowości. Ze względu na to, iż odczyn gleby szybko ulega zmianom pod wpływem czynników zewnętrznych, traktuje się go jako wskaźnik zmian różnych właściwości gleb. pH mierzone w wodzie odpowiada stężeniu jonów wodorowych znajdujących się w roztworze glebowym, natomiast pH mierzone w roztworze chlorku potasu (KCl) uwzględnia ponadto jony wodorowe słabo związane ze stałą frakcją gleby.

Zależnie od wartości pH, gleby uprawne i leśne dzielimy na:

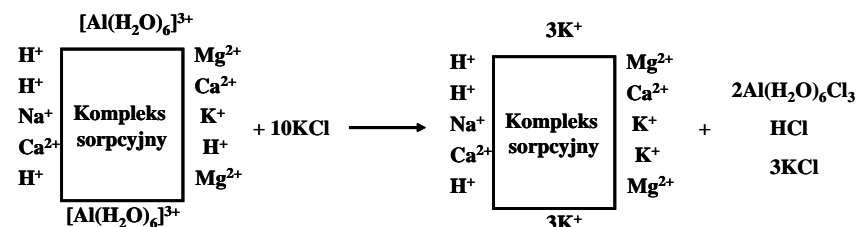
pH _{KCl}	gleby uprawne	pH _{KCl}	gleby leśne
< 4,0	<i>bardzo kwaśne</i>	< 3,5	<i>bardzo silnie kwaśne</i>
4,1-4,5	<i>kwaśne</i>	3,6-4,5	<i>silnie kwaśne</i>
4,6-5,0	<i>średnio kwaśne</i>	4,6-5,5	<i>kwaśne</i>
5,1-6,0	<i>słabo kwaśne</i>	5,6-6,5	<i>słabo kwaśne</i>
6,1-6,5	<i>obojętne</i>	6,6-7,2	<i>obojętne</i>
6,6-7,0	<i>słabo alkaliczne</i>	7,2-8,0	<i>słabo alkaliczne</i>
7,1-7,5	<i>średnio alkaliczne</i>	> 8,0	<i>alkaliczne</i>
> 7,5	<i>alkaliczne</i>		

Rośliny leśne rozwijają się prawidłowo przy pH gleby od 4,5 do 5,5, natomiast plon roślin uprawnych zmniejsza się przy pH w warstwie ornej < 5.

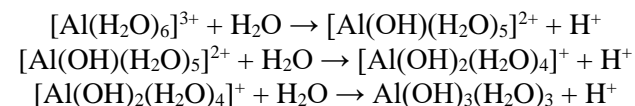
Kwasowość potencjalna wywołana jest przez jony wodorowe i glinowe zaadsorbowane na cząsteczkach fazy stałej gleby. W zależności od siły z jaką te jony przytrzymywane są przez kompleks sorpcyjny gleby, kwasowość

potencjalna dzieli się na kwasowość wymienną (H_w) i kwasowość hydrolityczną (H_h).

Kwasowość wymienna powodowana jest głównie przez monomeryczne jony glinowe [Al(H₂O)₆]³⁺ (przedstawiane w formie uproszczonej Al³⁺), a w mniejszym stopniu przez jony wodorowe, słabo związane przez kompleks sorpcyjny gleby. Ten rodzaj kwasowości ujawnia się podczas traktowania gleby roztworami soli obojętnych.

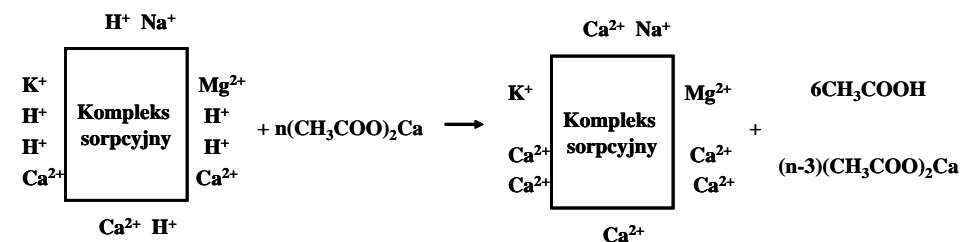


W roztworze glebowym jony [Al(H₂O)₆]³⁺ ulegają hydrolizie uwalniając jony wodorowe:



Udział jonów wodorowych w kwasowości wymiennej jest niewielki i wynosi od 10 do 40%. Spowodowane to jest tym, iż jony te są bardzo silnie związane w kompleksie sorpcyjnym. Kwasowość wymienna pochodzi od jonów wodorowych i glinowych ujawniających się w glebach kwaśnych o pH_{KCl} < 5,5. Przy silnym zakwaszeniu, np. pH_{KCl} < 4,5, o kwasowości wymiennej w większym stopniu decydują jony glinowe. Natomiast przy pH_{KCl} > 5,5 zanika.

Kwasowość hydrolityczna – decydują o niej głównie jony wodorowe (rola jonów glinowych nie została jeszcze ostatecznie poznana) silnie związane w kompleksie sorpcyjnym. Oznacza się ją w celu obliczenia pojemności kompleksu sorpcyjnego oraz w celu określenia dawki nawozu wapniowego, która teoretycznie doprowadzi odczyn gleby do obojętnego. Kwasowość wyrażana jest w milimolach H⁺ na 100 g gleby (mmol₍₊₎/100 g), lub w centymolach ładunku na kg gleby (cmol₍₊₎/kg). Pod względem liczbowym obie jednostki są takie same.



2. WYKONANIE ĆWICZENIA

2.1. Oznaczanie kwasowości czynnej

Odczyn gleby oznacza się dwiema metodami: potencjometryczną (w zawiesinie wodnej lub w roztworze soli obojętnej, np. KCl) oraz kolorymetryczną (wizualną), w której pH określa się na podstawie barwy cieczy powstałej w następstwie reakcji gleba + płyn Helliga.

2.1.1. Oznaczenie potencjometryczne według normy PN-ISO 10390:1997

W niniejszej normie podano instrumentalną metodę rutynowego oznaczania pH w zawiesienie gleby w wodzie (pH_{H_2O}) i w roztworze chlorku potasu o stężeniu 1 mol/dm^3 (pH_{KCl}) w stosunku 1:5 (v/v). Analizę należy wykonywać na glebie wysuszonej w temperaturze pokojowej (próbka powietrznie sucha).

Wykonanie oznaczenia:

Do zlewki o pojemności 50 cm^3 pobrać $5,0 \text{ cm}^3$ gleby i następnie dodać 25 cm^3 wody destylowanej. Zawartość zlewki intensywnie mieszać przez 5 minut, po czym pozostawić do odstania na 15 minut. Następnie zmierzyć pH zawiesiny za pomocą pH-metru. Pomiar pH powtórzyć po upływie 30 min i 1 h. Analogiczne oznaczenie wykonać zastępując wodę destylowaną 1 mol/dm^3 roztworem KCl. Przygotować trzy równoległe próbki ($n=3$).

2.1.2. Oznaczenie z wykorzystaniem kwasomierza Helliga

Pomiar pH z wykorzystaniem kwasomierza Helliga polega na zmianie barwy roztworu, który jest mieszaniną wskaźników: czerwieni metylowej i błękitu bromotymolowego, zależnie od stężenia jonów wodorowych w glebie.

Przyjęto określać przedziały kwasowości gleb następująco:

- gleby silnie kwaśne do 4,5 pH
- gleby kwaśne 4,6 - 5,5 pH
- gleby lekko kwaśne 5,6 - 6,5 pH
- gleby obojętne 6,6 - 7,2 pH
- gleby zasadowe od 7,2 pH

Wykonanie oznaczenia:

W okrągłym zagłębieniu porcelanowej płytki Helliga umieścić za pomocą plastikowej łyżeczki szczyptę badanej gleby i lekko ją ugnieść. Następnie dodać

kroplami płyn wskaźnikowy (tzw. płyn Helliga) aż do całkowitego zwilżenia gleby i utworzenia cienkiej warstwy płynu nad glebą. Po około 2-3 min płytkę przechylić tak, aby płyn z nad gleby przepłynął do podłużnego kanalika i porównać jego barwę ze skalą pH umieszczoną na płytce.

2.2. Oznaczanie kwasowości potencjalnej

2.2.1. Oznaczanie kwasowości hydrolitycznej gleby metodą Kappena.

Oznaczanie kwasowości hydrolitycznej (H_h) polega na wyparciu jonów wodorowych i glinowych z kompleksu sorpcyjnego gleby za pomocą roztworu soli hydrolizującej zasadowo (np. octan wapnia lub sodu). Do oznaczania powszechnie stosuje się $0,5 \text{ mol/dm}^3$ roztwór octanu wapnia o pH 8,2. Octan wapnia hydrolizuje w wodzie na słaby kwas octowy i mocną zasadę wapniową. Kationy wapnia ze dysocjowanej zasady wapniowej wypierają jony wodorowe i glinowe z kompleksu sorpcyjnego gleby. W wyniku tej reakcji powstaje kwas octowy, którego ilość określona przez miareczkowanie mianowanym roztworem wodorotlenku sodu, jest miernikiem kwasowości hydrolitycznej. Stwierdzono, że jednorazowe traktowanie gleby roztworem octanu wapnia nie prowadzi do wyparcia wszystkich jonów wodorowych i glinowych z kompleksu sorpcyjnego i ekstrakcję tej samej próbki należy powtarzać kilkakrotnie, za każdym razem używając nowej porcji octanu. Aby tego uniknąć wynik miareczkowania mnoży się przez ustalony empirycznie współczynnik Kappena równy 1,5.

Wykonanie oznaczenia:

Do zlewki o pojemności 250 cm^3 odważyć 20 g gleby, dodać 100 cm^3 roztworu octanu wapnia o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$ i całość mieszać przez 1 h przy użyciu mieszadła magnetycznego (40 obr/min). Po tym czasie zawartość zlewki przesączyć przez średni sączek, odrzucając pierwsze krople przesączu tak, aby uzyskać klarowny roztwór. Z otrzymanego przesączu glebowego pobrać do kolby stożkowej $50,00 \text{ cm}^3$, dodać kilka kropli (4-6) fenoloftaleiny i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ do uzyskania jasnoróżowego zabarwienia roztworu utrzymującego się przez 15 – 20 s. Przygotować trzy równoległe próbki.

Kwasowość hydrolityczną gleby oblicza się według wzoru:

$$H_h = V_{NaOH} * C_{NaOH} * 10 * k \quad [\text{mmol}_{(+)} / 100 \text{ g}] = [\text{cmol}_{(+)} / \text{kg}]$$

gdzie:

V_{NaOH} – objętość NaOH zużyta do zmiareczkowania 50 cm^3 przesączu, cm^3

C_{NaOH} – stężenie NaOH, mol/dm^3

10 – współczynnik do przeliczenia na 100 g gleby (50 cm³ przesączu odpowiada 10 g gleby)

k – współczynnik Kappena.

2.2.2. Oznaczanie kwasowości wymiennej metodą Sokolowa

Oznaczenie kwasowości wymiennej (H_w) polega na wyparciu z kompleksu sorpcyjnego wymiennych jonów wodorowych i glinowych za pomocą roztworu obojętnej soli (1 mol/dm³ KCl), doprowadzeniu do hydrolizy jonów glinowych i odmiareczkowaniu mianowanym roztworem wodorotlenku sodu uwolnionych jonów wodorowych, pochodzących zarówno z desorpcji z kompleksu sorpcyjnego, jak i powstałych wskutek hydrolizy jonów glinowych.

Wykonanie oznaczenia:

Do zlewki o pojemności 250 cm³ odważyć 10 g gleby, dodać 100 cm³ roztworu chlorku potasu o stężeniu 1,0 mol/dm³ i całość mieszać przez 1 h przy użyciu mieszadła magnetycznego (40 obr/min). Po tym czasie zawartość zlewki przesączyć przez średni sączek, odrzucając pierwsze krople przesączu tak, aby uzyskać klarowny roztwór. Z otrzymanego przesączu glebowego pobrać do kolby stożkowej 25,00 cm³ i gotować 5 min. Następnie po lekkim schłodzeniu dodać kilka kropel (4-6) fenoloftaleiny i miareczkować roztworem wodorotlenku sodu o stężeniu 0,01 mol/dm³ do uzyskania jasnoróżowego zabarwienia roztworu utrzymującego się przez 15 – 20 s. Przygotować trzy równoległe próbki (n=3).

Kwasowość wymienną gleby oblicza się według wzoru:

$$H_w = \frac{V_{NaOH} * C_{NaOH} * 1000}{V_0} [\text{mmol}_{(+)} / 100 \text{ g}] = [\text{cmol}_{(+)} / \text{kg}]$$

gdzie:

V_{NaOH} – objętość NaOH zużyta podczas miareczkowania, cm³

C_{NaOH} – stężenie NaOH, mol/dm³

V_0 – objętość przesączu wzięta do miareczkowania, cm³

1000 – objętość odpowiadająca 100 g gleby.

2.3. Wyznaczanie potrzeb wapnowania gleb.

Praktyczne zastosowanie parametru kwasowości hydrolitycznej polega na określeniu na jej podstawie dawki wapna, równoważnej dawce czystego CaO lub CaCO₃ w t/ha, niezbędnej do neutralizacji kwasowości związanej z obecnością jonów wodorowych obecnych w roztworze glebowym jak i w kompleksie sorpcyjnym. W roku 2010 dawka wapna niezbędna do neutralizacji zakwaszenia wynosiła od 0,47 do 8,57 tony CaO na hektar, przy średniej 2,36. Przyjmuje się,

że nie ma konieczności wapnowania gleb, w przypadku których dawka wapna CaO wyliczona na podstawie kwasowości hydrolitycznej nie przekracza 1 t/ha.

Dawki nawozów wapniowych na 1 ha gleby najczęściej ustala się na podstawie kwasowości hydrolitycznej oznaczonej metodą Kappena wykorzystując poniższe wzory.

$$CaO = \frac{H_h * 0,28 * 3000}{1000} = H_h * 0,84 [\text{t/ha}]$$

$$CaCO_3 = \frac{H_h * 0,50 * 3000}{1000} = H_h * 1,5 [\text{t/ha}]$$

gdzie:

H_h – kwasowość hydrolityczna, cmol₍₊₎/kg gleby

0,28 – liczba gramów CaO odpowiadająca 1 cmol₍₊₎

0,50 - liczba gramów CaCO₃ odpowiadająca 1 cmol₍₊₎

3000 – masa (t) 20-cm warstwy gleby na powierzchni 1 ha

1000 – przelicznik gramów na kilogramy.

Wykonanie:

W oparciu o wyznaczoną wartość kwasowości hydrolitycznej określić potrzeby wapnowania badanej gleby (obliczyć dawki nawozów wapniowych).

SPRAWOZDANIE I ZAGADNIENIA DO KARTKÓWKI

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Wstęp teoretyczny (do 1 strony) dotyczący zagadnień związanych z tematem ćwiczenia.
2. Krótki opis stosowanej metody analitycznej, opis ćwiczenia, wszystkie wyniki, obliczenia, wykresy.
3. Podsumowanie i wnioski (min. krytyczna ocena wyników).

Zagadnienia do kartkówki:

1. Odczyn gleby.
2. Podział gleb ze względu na ich odczyn.
3. Kwasowość gleb.
4. Wapnowanie gleb kwaśnych?
5. Obliczenia dotyczące ćwiczenia.

LITERATURA

1. R. Bednarek, H. Dziadowiec, U. Pokojska, Z. Prusinkiewicz, Badania ekologiczno-gleboznawcze, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
2. PN-ISO 10390:1997 – Jakość gleby: Oznaczanie pH.
3. PN-R-04027:1997 – Oznaczanie kwasowości hydrolitycznej w glebach mineralnych.
4. M. Krzechowska, Podstawy chemii ogólnej i środowiska przyrodniczego – ćwiczenia laboratoryjne, OWPW, Warszawa 2007.
5. A. Ostrowska, S. Gawliński, Z. Szczubiałka, Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
6. Strona Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, www.gios.gov.pl
7. A. Karczewska, C. Kabała, Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław 2008, <http://www.ar.wroc.pl/~kabela>
8. Materiały dydaktyczne do ćwiczeń z gleboznawstwa (prowadzący dr inż. J. Wójcik), Zamiejscowy Wydział Zarządzania Środowiskiem Politechniki Białostockiej w Hajnówce, www.zwl.pb.edu.pl