



2004-2006 m. Bendrojo programavimo dokumento 2 prioriteto „Žmogiškųjų išteklių plėtra“ 4 priemonė „Mokymosi visą gyvenimą sąlygų plėtra“

Projekto sutarties numeris: **ESF/2004/2.4.0-K01-160/SUT-261**

Projekto pavadinimas: **Inovatyvūs mokymosi metodai ir naujausios technologijos gamtos mokslų bakalauro rengimui**

APL 211. APLINKA IR VYSTYMASIS

Laboratorinis darbas

DIRVOŽEMIO RŪGŠTUMO NUSTATYMAS

Dirvožemio tirpalo rūgštumu ar šarmingumu vadinama dirvožemio tirpalo reakcija. Ji labai svarbi mineralų dūlėjimui, mikrobiologinių procesų intensyvumui, organinių medžiagų mineralizacijai, medžiagų tirpumui, koloidų koaguliacijai ar peptizacijai ir kitiems dirvožemyje vykstantiems fizikiniams-cheminiams procesams.

Dirvožemio rūgštumą, neutralumą ar šarmingumą lemia santykinės H^+ ir OH^- jonų koncentracijos. Gryname vandenyje šių jonų koncentracijos yra lygios:



Šios reakcijos pusiausvyra yra daugiau kairėje, kada apie 1 iš 10 mln. vandens molekulių yra disocijavusios į H^+ ir OH^- jonus. H^+ ir OH^- jonų koncentracija yra konstanta (K_w), kuri esant $25^\circ C$ yra lygi 1×10^{-14} :

$$[H^+] \times [OH^-] = K_w = 10^{-14} \quad (2)$$

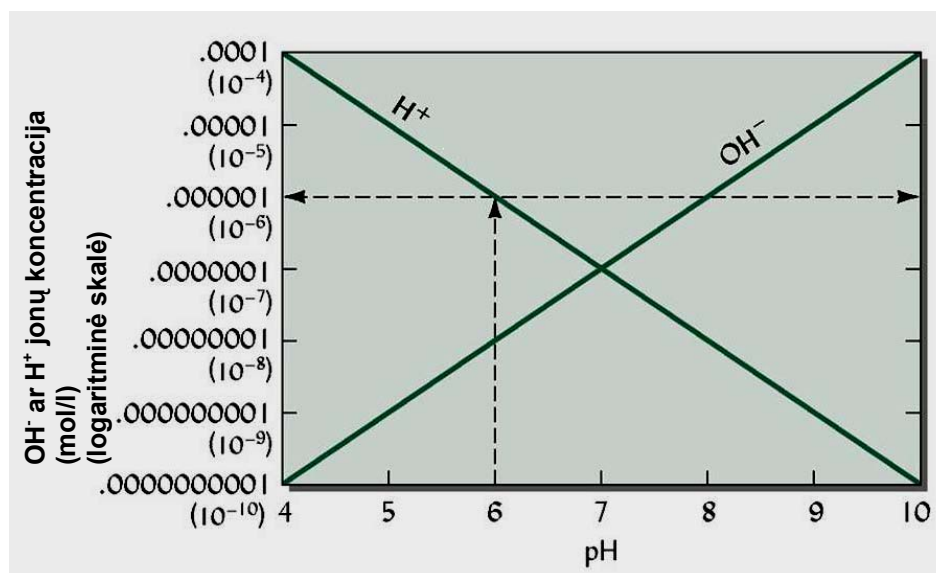
Kadangi gryname vandenyje H^+ jonų $[H^+]$ koncentracija turi būti lygi OH^- jonų koncentracijai $[OH^-]$, ši lygtis rodo, kad kiekvieno jų koncentracija yra lygi 10^{-7} ($10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$). Ši lygtis taip pat parodo atvirkštinį ryšį tarp šių jonų koncentracijų. Kai vieno jų koncentracija padidėja, kito – proporcingai sumažėja. Todėl jei H^+ jonų koncentracija padidėja 10 kartų (nuo 10^{-7} iki 10^{-6}), OH^- koncentracija sumažės 10 kartų (nuo 10^{-7} iki 10^{-8}), nes šių koncentracijų suma turi būti lygi 10^{-14} :

$$10^{-6} \times 10^{-8} = 10^{-14} \quad (3)$$

Mažų H^+ ir OH^- jonų koncentracijų išreiškimui naudojamas neigiamas H^+ jonų koncentracijos logaritmas, vadinamas pH. Todėl, jei H^+ jonų koncentracija yra lygi 10^{-5} , pH yra 5; jei ji yra 10^{-9} , pH reikšmė bus lygi 9.

Svarbu tai, kad pH reikšmė taip pat netiesiogiai pateikia OH^- jonų koncentraciją, nes $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]$ turi būti lygu 10^{-14} . Todėl, esant pH 5, $[\text{OH}^-]$ yra 10^{-9} ($10^{-5} \times 10^{-9} = 10^{-14}$); esant pH 8, OH^- koncentracija lygi 10^{-6} ($10^{-8} \times 10^{-6} = 10^{-14}$).

1 paveiksle parodytas ryšys tarp pH ir H^+ bei OH^- jonų koncentracijų. Kai vienas jų sumažėja, kito koncentracija padidėja ir atvirkščiai. Punktyrinė linija nurodo šių jonų koncentracijas esant pH 6,0: $[\text{H}^+] = 10^{-6}$; o $[\text{OH}^-] = 10^{-8}$.



1 pav. Ryšys tarp pH ir vandenilio bei hidroksido jonų koncentracijų.

Dirvožemio rūgštumas skirstomas į aktyvųjį ir potencialųjį. Aktyvusis rūgštumas – tai vandenilio jonų koncentracijos padidėjimas dirvožemio tirpale, palyginti su hidroksilo jonais (Kučinskas ir kt., 1999). Jei vandenilio jonų koncentracija tirpale yra didesnė už hidroksilo jonų koncentraciją, tai jo reakcija rūgšti, priešingu atveju – šarminė. Dirvožemyje visada yra CO_2 , kuriam tirpstant dirvožemio tirpale susidaro H_2CO_3 . Ji disocijuoja į H^+ ir HCO_3^- jonus. Kuo dirvožemio ore didesnė anglies dioksido koncentracija, tuo daugiau jo ištirpsta vandenyje, todėl didėja vandenilio jonų koncentracija dirvožemio tirpale ir jis rūgštėja.

Kita forma - kietosios dirvožemio fazės rūgštumas, vadinamas potencialiuoju rūgštumu. Jis skirstomas į mainų ir hidrolizinį rūgštumą. Mainų rūgštumą sudaro vandenilio ir aliuminio jonų kiekis, kuriuos iš dirvožemio sorbuojamo komplekso gali išstumti neutralių druskų (pvz., NaCl , KCl , BaCl) tirpalai. Hidrolizinį rūgštumą sudaro vandenilio ir aliuminio jonai, iš dirvožemio sorbuojamo komplekso išgauti silpnų rūgščių ir stiprių šarmų druskomis.

Dirvožemių reakcija būna įvairi – nuo labai rūgščios iki šarminės. Dirvožemiai pagal pH reikšmes skirstomi taip: labai rūgštūs ($\text{pH} < 5,0$), vidutiniškai rūgštūs ($5,0-6,5$), neutralūs ($6,5-7,5$),

vidutiniškai šarminiai (7,5–8,5) ir labai šarminiai (> 8,5). Rūgščiausios reakcijos yra aukštapelkių durpiniai dirvožemiai, juodžemių reakcija artima neutraliai ir neutrali.

Dirvožemio rūgštėjimas yra natūralus dirvožemio formavimosi procesas. Rūgščiausias jis yra drėgnuose regionuose, kur kritulių kiekis yra pakankamas, kad visikai prasiskverbtų per dirvožemio profilį. Priešingai, sausesniuose regionuose išplovimas yra daug mažiau intensyvus, kas suteikia galimybę sulaikyti pakankamai Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ir Na^+ , taip nesusidarant rūgščių katijonų padidėjimui. Pusiau sausų ir sausų regionų dirvožemiai yra šarminės reakcijos, t.y. $\text{pH} > 7$. Lietuvoje yra 18,7 % sąlygiškai rūgščių (pH 5,5 ir mažiau) dirvožemių, iš jų 1,5 % labai rūgščių, 7,0 % vidutinio rūgštumo ir 10,2 % silpnai rūgščių. Daugiausiai rūgščių dirvožemių yra vakarų ir rytų Lietuvoje. Nuo 1963-1967 m. sąlygiškai rūgščių dirvožemių sumažėjo 22 %.

Atskirų rūšių augalai prisitaikę prie skirtingos dirvožemio reakcijos. Tačiau geriausiai auga ir vystosi šarminės ir mažai rūgščios reakcijos dirvožemiuose. Rūgščiuose dirvožemiuose labai nukenčia augalų šaknys. Jos lėtai auga ir šakojasi, sumažėja ląstelių protoplazmos laidumas, todėl blogiau pasisavinamos maisto medžiagos ir sutrinka augalų mityba. Didelė vandenilio jonų koncentracija skatina toksiškų elementų – Al, Mn, Fe, Cu ir Zn – junginių turimumą ir judrumą.

Didelė H^+ jonų koncentracija gali būti žalinga ir netiesiogiai. Vandenilis, išstumdamas iš dirvožemio humuso kalcį, didina humuso dispersiškumą, o padaugėjus vandenilio jonų, ima irti dirvožemio koloidai. Todėl rūgščiuose dirvožemiuose mažai koloidų, blogos jų fizikinės-cheminės savybės, struktūra, mažesnis sorbcijos imlumas ir buferiškumas.

Dirvožemio pH paveikia daugelio teršalų biocheminio skilimo greitį, jų tirpumą ir adsorbciją. Todėl dirvožemio pH yra lemiantis veiksnys, apsprendžiantis tam tikro teršalo patekimą į gruntinius vandenis, paviršinius vandenis ir maisto grandinę.

Dirvožemio pH nustatymas

Dirvožemio tirpalo pH galima nustatyti potenciometrinio ir vizualinio kolorimetrinio metodu. Vienas tiksliausių pH nustatymo metodų – potenciometrinis. Šiuo metodu skirtumas tarp H^+ jonų aktyvumo dirvožemio tirpale ir stikliniame elektrode sukelia elektrometrinio potencialo padidėjimą, kuris susijęs su dirvožemio tirpalo pH . Specialus pH -metras yra naudojamas nustatyti šį elektrometrinį potencialą.

Nustatant pH vizualiniu būdu – kolorimetriniu metodu naudojami reagentai – indikatoriai. Tai organinės medžiagos, kurių spalva priklauso nuo H^+ koncentracijos ir kinta tam tikrame pH intervale. Dažniausiai naudojami indikatoriai: lakmusas, metiloranžas, fenolftaleinas ir kt. Šiais indikatoriais pH nustatomas labai apytiksliai. Tiksliau pH galima nustatyti naudojant universalųjį indikatorių – popierėlį įmirkytą kelių indikatorių tirpalų mišiniu. Prie universaliojo indikatoriaus pridedama etaloninė spalvų skalė. Nustatant pH , popierėlis sumirkomas tiramuoju tirpalu ir jo

spalva palyginama su etalonine skale. Šiuo atveju pH nustatymui vizualiniu-kolorimetriniu metodu naudojamas VISOCOLOR rinkinys dirvožemio analizei. Galimos pH nustatymo ribos: 4,0 – 10,0.

1 bandymas. Dirvožemio pH vandenyje nustatymas potenciometriniumi metodu

<i>Prietaisai ir indai</i>	pH-metras
<i>Cheminiai reagentai</i>	pH 7,0 buferinis tirpalas
	pH 4,0 buferinis tirpalas
	Svarstyklės
	Laboratorinė stiklinė 100 ml
	Sietelis

pH-metro kalibravimas

Darbo eiga

Kalibravimas atliekamas, naudojant du buferinius tirpalus su skirtingomis pH reikšmėmis – pH 4,0 ir 7,0. Elektroda nuplauti distiliuotu vandeniu ir pamerkti į buferinį tirpalą, kurio pH reikšmė 7,0. Nuspausti klavišą RUN/ENTER. Ekrane simbolis AR pradeda mirksėti. AR nustoja mirksėti, esant stabiliai vertei. Jei rodoma pH reikšmė skiriasi nei buferinio tirpalo pH reikšmės, klavišais ↑↓ nustatyti tikslią buferinio tirpalo pH reikšmę, t.y. 7,0. Nuplovus stiklinį elektrodą distiliuotu vandeniu, jį pamerkti į pH 4,0 buferinį tirpalą ir nuspausti klavišą RUN/ENTER. Simboliui AR nustojus mirksėti, klavišais ↑↓ nustatyti tikslią buferinio tirpalo pH reikšmę. Pakartoti šį kalibravimo procesą, kol pH-metro parodymai atitiks buferinių tirpalų pH reikšmes. Nuspaudus klavišą M, grįžtama į matavimų režimą.

Esant didelėms pH reikšmėms (> 7,0), naudojami 7,0 ir 10,0 pH buferiniai tirpalai.

Neteisingai sukalibruotas prietaisas pateikia neteisingas matavimo reikšmes.

pH nustatymas

Darbo eiga

Dirvožemio pH nustatomas 1:1 dirvožemio: vandens suspensijoje.

Pasveriamą 50 g išdžiovinto dirvožemio, kurio dalelės mažesnės nei 2 mm (išdžiovintas dirvožemio bandinys gali būti laikomas keletą mėnesių uždaroje talpose, kad tai neįtakotų pH matavimų). Jei dirvožemio bandinyje yra didesnių dalelių, dirvožemį išsijoti per specialų sietą. Pasvertas dirvožemis supilamas į laboratorinę stiklinę.

Pripilti 50 ml distiliuoto vandens. Gerai sumaišyti ir palikti nusistovėti 30 minučių. Suspensiją suplakti kas 10 minučių per šį laikotarpį.

pH-metro stiklinį elektrodą nuplauti distiliuotu vandeniu, nusausti filtriniu popieriumi ir įmerkti į paruoštą suspensiją (apie 3 cm gylyje). pH reikšmę galima patvirtinti, kai simbolis AR ekrane nustoja mirksėti. Išėmus pH-elektrodą iš suspensijos, jis praplaunamas distiliuotu vandeniu atliekoms skirtoje laboratorinėje stiklinėje ir atsargiai nusaustinamas filtriniu popieriumi.

Jei dirvožemio bandinį sudaro didelė dalis organinės medžiagos (> 15 %), naudojamas 1:2 ar 1:5 dirvožemio ir vandens santykis.

2 bandymas. Dirvožemio pH nustatymas vizualiniu – kolorimetriniu metodu

Prietaisai ir indai Plastmasinis švirkštas (12) ir žarnelė (39)
Piltuvėlis (7) ir indelis (17)
Mėgintuvėlis matavimui (8) ir jo pagrindas (9)
Filtrai MN 616 ¼ (21)
Buteliukas plakimui (15)
Semtuvai (18) ir mentelė (5)
Spalvų etalonas
Matavimo indeliai (19)
Komparatoriaus blokas (20)

Cheminiai reagentai Ekstraktinis CaCl₂ tirpalas A (4)
CaCl₂ atsarginis tirpalas (28)
pH 4,0-10,0 (36)

Darbo eiga

Pirmiausiai paruošiamas dirvožemio ekstraktas A, kuriame nustatomas pH.

Dirvožemio ekstrakto A paruošimas

Dirvožemio ekstraktas A ruošiamas naudojant ekstraktinį tirpalą A – CaCl₂ tirpalą (0,0125 mol/dm³).

Plastmasiniu švirkštu (12) paimti 10 ml CaCl₂ tirpalo (28) ir supilti į buteliuką ekstraktiniam tirpalui A (4). Į jį pripylus 1 l distiliuoto vandens, išmaišyti.

Dirvožemio ekstraktas A ruošiamas iš neišdžiovinto dirvožemio, tačiau dirvožemis neturėtų būti šlapias. Jei įmanoma, dirvožemis išsijojamas per sietelį. Sietelio akių plotis yra 2 mm. Tokiu būdu visos dirvožemio dalelės, didesnės nei 2 mm, yra pašalinamos iš dirvožemio mėginio. Analizuojant išsijotus dirvožemio mėginius, gaunami rezultatai būna tikslesni.

Plastikiniame indelyje (17) pasveriami 100 g išsijoto dirvožemio mėginio ir į jį įpilama 100 g ekstrakcinio tirpalo A. Su metaline mentele (5) maišyti intensyviai apie 2 min. ir palikti nusistovėti 15 min. Ant 100 ml mėgintuvėlio (8) uždėti piltuvą (7) ir įdėti į jį filtrą MN 616 ¼ (21). Dirvožemio suspensija pilama į filtrą. Jeigu filtravimo pradžioje filtruojama suspensija bus labai drumzliną, ją reikia perfiltruoti dar kartą. Tačiau tam tikro drumzlėtumo ir atspalvio išvengti nepavyks.

Jeigu dėl didelio smėlio ar molio dalelių skaičiaus dirvožemio mėginys nesifiltruoja, tada siūloma dirvožemio suspensiją supilti į mėgintuvėlį ir palikti stovėti ilgesnį laiką (pvz., per naktį). Tada analizei naudoti skaidrą ar mažiau drumzliną paviršinį sluoksnį (ant 10 ml švirkšto smaigalio užsidėti žarnelę (39) ir švirkštu įtraukti paviršinį sluoksnį).

pH nustatymas

Spalvų etaloną pH 4,0-10,0 įdėkite į VISOCOLOR HE komparatoriaus bloką (20). Abu matavimo indelius (19) užpildykite dirvožemio ekstraktu A iki žymės ir įdėkite į komparatoriaus bloką. Įpilkite 4 lašus pH 4,0-10,0 (36) į dešinį indelį, užsukite ir išmaišykite. Žiūrėdami iš viršaus ir lyginkite abiejų indelių spalvas – stumkite komparatoriaus spalvų skalę tol, kol mėginių spalvos susivienodins. Dirvožemio rūgštumą (pH) nustatykite pagal vertę ant komparatoriaus bloko. Užsirašyti nurodytą pH reikšmę.

Duomenų tvarkymas.

Bandymų duomenys surašomi į lentelę. Rašant pH reikšmę, būtina pažymėti jos matavimo būdą, pvz., pH_{H₂O} 3,6.

Klausimai savarankiškam darbui

1. Apibūdinkite, kas yra pH reikšmė.
2. Paaiškinkite, kodėl dirvožemio pH laikomas tokiu svarbiu dirvožemio rodikliu.
3. Dirvožemio pH pateikia H⁺ jonų koncentraciją dirvožemio tirpale. Ką tai pasako apie OH⁻ jonų koncentraciją? Paaiškinkite.
4. Apibūdinkite kaip yra skirstomi dirvožemiai pagal jų pH reikšmes.

Literatūros sąrašas

1. Motuzas A.J., Buivydaite V., Danilevičius V., Šleinyš R. 1996. Dirvotyra. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidykla. 375 p.
2. Lietuvos dirvožemiai: kolektyvinė monografija. 2001. A. Liekis (sud.). 32 knyga. Vilnius: Lietuvos mokslas. 1244 p.

3. Kučinskas J., Pekarskas J., Pranckietienė I., Vaišvila Z., Žemaitis A. 1999. Agrochemija: vadovėlis. Kaunas: Lututė. 338 p.
4. Brady N.C., Weil R.R. 2002. Elements of the nature and properties of soils. NEW JERSEY: Prentice Hall. P. 363-411.