



Pracownia studencka
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 3

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE GLEBY

Chemia Środowiska

Gdańsk, 2016

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

I. Woda w glebie

Woda zawarta w przestworach glebowych, wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami organicznymi, mineralnymi i gazowymi, nazywana jest roztworem glebowym i stanowi jeden z najważniejszych czynników warunkujących życie roślin i organizmów bytujących w glebie. Ilość i jakość wody w glebie są silnie zróżnicowane i uzależnione od klimatu, rzeźby terenu, warunków hydrogeologicznych, budowy gleby i jej właściwości, sposobu użytkowania oraz zastosowanych zabiegów melioracyjnych. Przenikanie opadów przez warstwę roślinności i poziom organiczny gleby znacznie wzbogaca skład wody. W drobnopziarnistej frakcji gleby woda zalega w glebie dłużej, głównie w przestworach kapilarnych i może swój skład chemiczny równoważyć z fazą stałą (aczkolwiek pełny stan równowagi na ogół nie jest osiąganym). Obecność wody, oprócz bezpośredniego fizjologicznego wpływu na wzrost i rozwój roślin, modyfikuje również inne ważne czynniki takie jak: przewodność gleby, pęcznienie koloidów glebowych, aktywność biologiczną, czy przyswajalność składników biologicznych. Zależnie od rodzaju i wielkości sił działających na wodę w glebie można wyróżnić wiele jej postaci. Do najważniejszych należą:

1. Woda w postaci pary wodnej;
2. Woda molekularna (higroskopowa i błonkowa);
3. Woda kapilarna (właściwa i przywierająca);
4. Woda wolna (infiltracyjna i gruntowo-glebową).

Udział różnych postaci wody w sumarycznej jej zawartości w glebie nie jest jednakowy, co wpływa na zróżnicowanie dostępności wody dla roślin w różnych glebach przy tych samych warunkach wilgotności.

Woda w postaci pary wodnej wchodzi w skład powietrza zajmującego przestwory glebowe i pozostaje w równowadze z wodą znajdującą się w glebie w stanie ciekłym. Charakterystyczną jej cechą jest ciągła wymiana między powietrzem glebowym a powietrzem atmosferycznym.

Z powodu niesymetrycznego ułożenia atomów wodoru i tlenu, molekuły wody mają budowę dipolową. W sąsiedztwie cząstek glebowych występuje pole elektryczne, w którym dipole ulegają ukierunkowaniu ułatwiającemu przyleganie wody do tych cząstek. Przyczyną tego zjawiska są m.in. siły Van der Waalsa oraz hydratacja kationów wymiennych sorpcyjnego kompleksu glebowego. Woda glebowa związana w ten sposób nazywana jest molekularną, natomiast największa jej ilość określana jest jako **maksymalna pojemność wodna**. Parametr ten ma względnie stałą wartość dla danego rodzaju gleby. Właściwość ta jest istotna ekologicznie, gdyż

umożliwia oznaczenie przybliżonej zawartości wody niedostępnej dla roślin.

Część wody w roztworze glebowym (mniejsza w glebach gruboziarnistych i większa w drobnoziarnistych), wiązana jest z glebą tak silnie, że staje się nieprzyswajalna dla roślin, nie porusza się ona w glebie, nie przekazuje ciśnienia hydrostatycznego i nie rozpuszcza soli. Ulega całkowitemu wyparowaniu dopiero w temperaturze 105°C, a jej temperatura zamarzania jest mniejsza od zera. Nawet cząsteczki pary wodnej, kiedy znajdują się w polu działania sił powstających na powierzchni stałej fazy gleby, ulegają wiązaniu. Tak zasorbowaną wodę nazywa się **higroskopową**. Ilość wody związanej higroskopijnie zależy od wielu czynników, w tym od: uziarnienia gleby, rodzaju koloidów glebowych, rodzaju jonów wysycających glebowe sorbenty, temperatury i wilgotności względnej powietrza. **Zawartość wody higroskopowej** jest wartością zmienną dla danej próbki glebowej i zależy od aktualnej wilgotności powietrza. Ilość wody higroskopowej w glebie nie ma bezpośredniego znaczenia ekologicznego, aczkolwiek jej znajomość jest niezbędna dla wielu analiz gdzie wyniki są przeliczane na absolutnie suchą masę (dla materiału powietrznie suchego, należy wziąć poprawkę na zawartość wody higroskopowej).

Woda związana przez siły molekularne zewnętrznej warstwy wody higroskopowej nazywana jest błonkowatą. Ilość wody błonkowatej w glebie jest zazwyczaj 2 – 4 krotnie większa od maksymalnej higroskopowości. Większość wody błonkowatej jest bardzo trudno dostępna dla roślin i wykazuje ona nieznaczną zdolność przemieszczania się w glebie.

Na granicy fazy stałej i ciekłej oraz ciekłej i gazowej w kapilarach o promieniach rzędu dziesiątych lub setnych milimetra, występują siły kapilarne, objawiające się wciąganiem lub wypychaniem cieczy z kanałków glebowych. Wielkość ciśnienia powstającego pod wpływem tych sił jest uzależniona od średnicy kapilar oraz napięcia powierzchniowego cieczy. Woda utrzymywana w tych wąskich przestworach glebowych nazywana jest **wodą kapilarną**. Przykładem działania sił kapilarnych jest menisk, który w zależności od doboru składników układu ciecz-ścianka kapilary, może być wklęsły lub wypukły. Przykładowo w układzie woda-szkło menisk jest wklęsły a w układzie rtęć-szkło powstaje menisk wypukły. Dla określonej cieczy i materiału, z którego zbudowana jest ścianka kapilary, wyznacza się tak zwaną **kapilarną pojemność wodną (zdolność podsiąkania)**, czyli wysokość słupa cieczy równoważącego ciśnienie kapilarne. Wartość ta zależy przede wszystkim od średnicy kapilary. Zjawiska kapilarne występują często w przyrodzie i mają duże znaczenie w glebach, gdzie ich kształtowanie się jest podobne do występujących w układzie woda-szkło. Jednym z efektów działania sił kapilarnych w glebie jest zatem zdolność podsiąkania wody ponad zwierciadło wody gruntowo-glebowej. Wysokość

podsiąkania zależy głównie od składu i struktury gleby. Występującą w glebie wodę kapilarną dzieli się na kapilarną właściwą i kapilarną przywierającą. Wodę kapilarną pozostającą w kontakcie z wodą gruntowo-glebową nazywa się wodą kapilarną właściwą. Natomiast, woda kapilarna przywierająca (lub zawieszona) to taka, której źródłem jest woda pochodząca z opadów atmosferycznych, ze spływu powierzchniowego lub nawodnienia. Podnoszenie się wody w kapilarach ma duże znaczenie dla roślin, gdyż ubytki wody ze strefy korzeniowej mogą być uzupełniane przez podsiąkanie z warstw głębszych.

Woda wypełniająca w glebie pory większe niż kapilarne, przemieszczająca się swobodnie pod wpływem sił ciężkości, nosi nazwę wody wolnej. Ten rodzaj wody glebowej zasadniczo dzielimy na: wodę przesiakającą (infiltracyjną) – pojawiającą się w glebie po obfitych opadach atmosferycznych; oraz wodę gruntową i gruntowo-glebową, czyli wodę zatrzymywaną przez warstwę nieprzepuszczalną.

II. Sorpcja do gleb

Gleba odznacza się zdolnością zatrzymywania i pochłaniania różnych składników, w tym jonów i cząsteczek. Zdolność ta nosi nazwę sorpcji. Zdolności sorpcyjne warunkują spełnianie podstawowych funkcji gleby takich jak m.in. zatrzymywanie wody, magazynowanie i dostarczanie składników pokarmowych (dla mikroorganizmów i roślin) oraz unieszkodliwianie potencjalnie szkodliwych dla organizmów żywych substancji, które dostają się do gleby. Właściwości sorpcyjne gleby wynikają głównie z obecności w niej złożonych pod względem składu i pochodzenia koloidów glebowych (ich masa stanowi zazwyczaj 30-40% wagowych gleby), stanowiących tak zwany sorpcyjny kompleks glebowy.

Pojęcie sorpcji obejmuje dwa zjawiska: adsorpcję oraz absorpcję. Absorpcja oznacza pochłanianie przez substancję ciekłą lub stałą (sorbent) gazów, par, cząsteczek niezdysocjowanych, jak również jonów z roztworów i konsekwentne rozprowadzenie ich w całej objętości substancji sorbującej. Przykładem tu jest pochłanianie przez roztwór glebowy gazów z atmosfery (np. O₂).

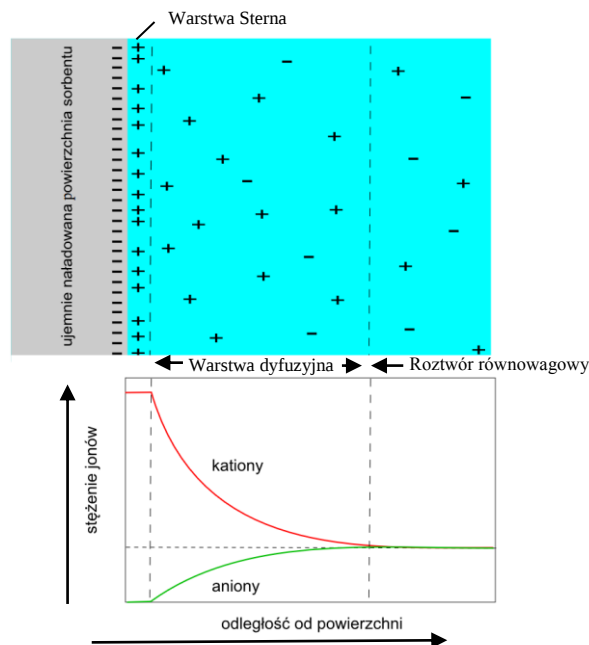
Adsorpcja zachodzi na granicy dwóch faz i polega na zagęszczaniu wymienianych substancji jedynie na powierzchni adsorbentu. Na powierzchni ciał stałych może występować adsorpcja gazów, par, substancji rozpuszczonych w roztworze lub zawieszonych w fazie gazowej. Wyróżnia się co najmniej cztery rodzaje adsorpcji w zależności od natury oddziaływań substancji adsorbowanej z powierzchnią fazy stałej:

- 1) Adsorpcja fizyczna – działanie sił międzycząsteczkowych (np. van der Waalsa);

- 2) Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja) – tworzenie wiązań chemicznych i powstawanie nowych związków;
- 3) Adsorpcja biologiczna – pobieranie i zatrzymywanie jonów przez rośliny i ogół organizmów żyjących w powierzchniowej warstwie gleby
- 4) Adsorpcja jonowymienna – polega na pochłonięciu przez grunt (glebę) określonej ilości jonów z roztworu wodnego z jednoczesnym przejściem do roztworu równoważnej ilości innych jonów na skutek oddziaływań elektrostatycznych tj. przyciągania jonów z roztworu do przeciwnie naładowanej powierzchni.

W glebie występują wszystkie rodzaje adsorpcji, aczkolwiek ze względu na właściwości głównych sorbentów glebowych, na powierzchni których występują w większej lub mniejszej ilości ładunki ujemne i zwykle tylko niewielka ilość ładunków dodatnich, szczególne znaczenie ma **wymienna adsorpcja kationów**.

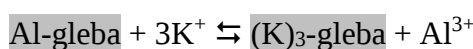
Do głównych parametrów wpływających na właściwości sorpcyjne gleby zalicza się: budowę sorbentu, odczyn gleby, rodzaj i stężenie kationów oraz zawartość i rodzaj materii organicznej. Aby opisać oddziaływanie kationów z powierzchnią sorbentów glebowych istotne jest przedstawienie podwójnej warstwy elektrycznej.



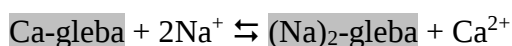
Rysunek 1. Rozmieszczenie jonów w podwójnej warstwie elektrycznej kationitu wg modeli Gouya i Sterna^a

Podwójna warstwa elektryczna powstaje kiedy jedna faza (ciało stałe, pęcherzyk gazu, kropla cieczy), zostaje umieszczona w cieczy, tworząc strukturę składającą się z dwóch faz. Pierwsza faza (sorbent) posiada ładunek powierzchniowy (dodatni lub ujemny) natomiast w drugiej fazie

występują jony o ładunku przeciwnym do warstwy powierzchniowej. Tego typu układy są powszechne w naturze, zwłaszcza w zawiesinach gleb. Przeważnie ujemnie naładowana powierzchnia sorbentów, pełniąc rolę kationitów (wymieniaczy kationów), tworzy z kationami zaadsorbowanymi z roztworu glebowego podwójną warstwę elektryczną. Adsorbowane kationy nie są zatem rozdystrybuowane równomiernie w roztworze glebowym, lecz znajdują się w pobliżu lub na powierzchni gleby. Do ujemnie naładowanej powierzchni najściślej przylega pierwsza warstwa kationów (warstwa Sterna), które ze względu na wielkość ładunku oraz promienia jonowego są do tej powierzchni najsilniej przyciągane. Poza tą warstwą znajduje się warstwa dyfuzyjna roztworu, w której w miarę oddalania się od powierzchni sorbentu przyciąganie kationów jest coraz słabsze i początkowa przewaga kationów nad anionami stopniowo maleje aż do wyrównania ich stężeń. Zaadsorbowane kationy określa się jako wymienne, ponieważ mogą być podstawione przez inne kationy z roztworu, przy zachowaniu zasady równoważności ładunków np.:

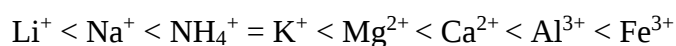


lub



Między składem kationów wymiennych a składem roztworu glebowego istnieje dynamiczna równowaga, stale naruszana przez procesy takie jak: biologiczne pobieranie jonów, uwalnianie jonów podczas wietrzenia minerałów, rozkład szczątków organicznych, wprowadzanie składników nawozowych czy wypłukiwanie przez opady.

O proporcji w jakiej kationy są adsorbowane decyduje wiele czynników, najważniejsze z nich to: stężenie, wielkość ładunku, wielkość promienia jonowego oraz energia hydratacji. Energia potrzebna do adsorpcji kationów maleje wraz ze wzrostem wartościowości. W przypadku równej wartościowości, decydująca jest wielkość jonu w postaci uwodnionej (kationy adsorbowane są przede wszystkim w tej postaci). Mniejsze jony łatwiej zajmują miejsce bliżej naładowanej powierzchni sorbentu. Jony słabo uwodnione mają mniejszy promień i są łatwiej sorbowane, niż silnie uwodnione, dlatego energia hydratacji ma również istotne znaczenie (wpływa na wielkość promienia kationu). Energię wejścia kationów do kompleksu sorpcyjnego można zatem uszeregować następująco:



Powyższy szereg wskazuje, iż dana gleba sorbuje z roztworu najmniej kationów litu i najwięcej kationów żelaza. Należy zaznaczyć, iż kationy, które łatwo ulegają sorpcji są trudno usuwalne z kompleksu sorpcyjnego i odwrotnie.

Stężenie jonów w roztworze glebowym jest również istotnym czynnikiem wpływającym na

sorpcję. Ze względu na dynamiczny charakter tego procesu, podczas gdy ustala się równowaga pomiędzy stężeniem i składem jonów w roztworze glebowym a jonami w kompleksie sorpcyjnym, zwiększenie stężenia jonów w roztworze glebowym zwiększa ich sorpcję. W ten sposób jony słabo sorbowane (np. Na^+), mogą również przenikać do kompleksu sorpcyjnego.

Adsorpcja kationów, nie zawsze odbywa się na zasadzie prostych oddziaływań elektrostatycznych. Struktura niektórych sorbentów i rodzaj grup funkcyjnych będących źródłem ładunków, sprzyja w niektórych przypadkach selektywności względem określonych jonów. Charakterystycznym przykładem jest tu selektywna adsorpcja jonów K^+ przez wermikulity lub smektyty, prowadząca do zablokowania części potasu nawozowego. Również próchnica wiąże wiele kationów na zasadzie kompleksowania. Tego typu wiązania określa się mianem adsorpcji specyficznej i może być ona wymienna lub niewymienna.

W przypadku anionów, bardzo istotny jest podział na adsorpcję specyficzną i niespecyficzną. Adsorpcja niespecyficzna, będąca podstawą wymiennej adsorpcji kationów, w przypadku anionów odgrywa nieznaczną rolę. Ładunków dodatnich na powierzchni koloidów glebowych jest niewiele i tylko niektóre aniony oddziałują z tymi ładunkami na zasadzie przyciągania elektrostatycznego. Adsorpcja specyficzna anionów, nie jest uzależniona od ładunku na powierzchni sorbentu. Decydującym aspektem w tym przypadku jest silne powinowactwo chemiczne niektórych anionów do tej powierzchni.

W ocenie jakości gleby, bardzo ważnym wskaźnikiem jest zdolność gleby do wymiennej adsorpcji kationów. Miara tej zdolności jest **pojemność wymiany kationów**, termin odpowiadający przyjętemu powszechnie w języku angielskim określeniu *cation exchange capacity* (CEC). Praktycznie CEC oznacza sumę kationów, które zubożniają ładunki ujemne będące w danym momencie na powierzchni sorbentów glebowych. Wielkość CEC wyraża się w jednostkach molowych ładunków w odniesieniu do określonej masy gleby (najczęściej kg) np. $\text{cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$.

Ładunek ujemny wielu koloidów glebowych zależy od pH, dlatego wartość CEC również zależy od odczynu. Szczególnie istotne jest to w przypadku sorbentów organicznych, gdzie nośnikami ładunków są grupy hydroksylowe fenoli i karboksylowe kwasów a ich dysocjacja jest silnie stymulowana przez wzrost pH. W związku z powyższym, wyróżnia się dwa rodzaje CEC: pojemność potencjalną oraz pojemność efektywną (rzeczywistą). Wartość CEC potencjalną wykazuje gleba, kiedy jej pH jest zbliżone do 8 (standardowo przyjmuje się wartość $\text{pH} = 8,2$). Taki odczyn mają gleby w których zlikwidowano kwasowość oraz gleby naturalnie węglanowe. Przy zastosowaniu odpowiednich zabiegów (wapnowanie), można określić potencjalną pojemność wymiany kationów każdej gleby. Natomiast pojemność efektywna określa aktualne zdolności

sorpcyjne gleby i odnosi się do jej naturalnego pH. Odpowiednie CEC wyznacza się w zależności od potrzeby. Przykładowo, dla gleb uprawnych (w których dąży się do likwidacji kwasowości), oznaczenie pojemności potencjalnej pozwala ocenić pełną zdolność sorpcyjną gleby po jej zwapnowaniu. Natomiast w przypadku gleb kwaśnych, gdzie nie stosuje się wapnowania (np. gleb leśnych), rzeczywista (efektywna) zdolność sorpcyjna gleby, jest o wiele istotniejsza.

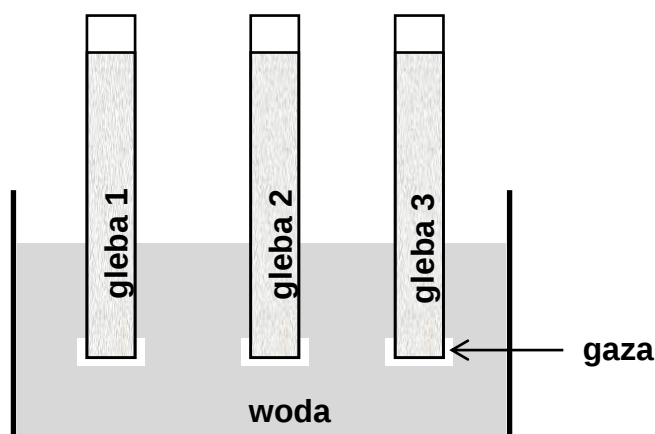
Istnieje wiele różnych metod oznaczania CEC a uzyskiwane wyniki, zależą od wybranej metody. Większość istniejących metod, można zaliczyć do jednej z dwóch grup, w pierwszej CEC określa się na podstawie sumy wszystkich kationów wymiennych zobojętniających ujemne ładunki sorbentów, natomiast w drugiej CEC określa się na podstawie analizy jednego kationu, którym wysyca się wszystkie miejsca wymiany jonowej. W celu zapewnienia najwyższej wiarygodności danych, zaleca się stosowanie metod określonych w międzynarodowych normach (np. międzynarodowej organizacji normalizacyjnej- ISO). Jedną z takich norm w Polsce jest PN - ISO 23470 „Oznaczanie efektywnej pojemności wymiennej kationowej (CEC) oraz kationów wymiennych z zastosowaniem roztworu chlorku heksaaminokobaltu(III)”.

UWAGA: OBOWIAZUJE ZNAJOMOŚĆ METODY ILOŚCIOWEJ KRZYWEJ KALIBRACYJNEJ

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

2.1. Porównanie kapilarnej pojemności wodnej różnych rodzajów gleb (ćwiczenie wspólne dla całej grupy)

1. Próbkę gleby kompostowej, piaszczystej i gliniastej suszymy w 105 °C przez 1 godzinę



Rys. 1

2. Do trzech szklanych rurek o wymiarach 1×30 cm zamkniętych od dołu gazą i umieszczonych w statywie, wprowadzamy do jednakowego poziomu wysuszone próbki gleb i całość zanurzamy w wodzie na głębokość około 3 cm [Rys. 1]
3. Po upływie 30, 60, 90, 120 i 150 min notujemy wysokość (w mm) na jaką podniosła się woda w rurkach pomiarowych

rodzaj gleby	wysokość (w mm) kapilarnego wznoszenia się wody po upływie:				
	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- rurki szklane o wymiarach 1×30 cm – 3 szt.
- gaza
- gumki recepturki
- bagietka szklana – 3 szt.
- mała łyżeczka metalowa
- krystalizator
- linijka – 3 szt.

2.2. Oznaczanie kapilarnej pojemności wodnej gleby (ćwiczenie wspólne dla całej grupy)

1. Przygotowujemy cylinderki do eksperymentu; szklane rurki o wymiarach $3,5 \times 2,5$ cm ważymy, a następnie zabezpieczamy od dołu gazą przed ubytkiem próbki
2. Próbki gleby wysuszone w temperaturze 105°C do stałej masy wprowadzamy do przygotowanych cylinderków i wstawiamy do naczynia (krystalizatora) z wodą na specjalnych podstawkach tak, aby dolna część cylinderków pozostawała w kontakcie z poziomem wody w naczyniu
3. Gdy powierzchnia gleby w cylinderkach stanie się wilgotna, cylinderki dokładnie osuszamy i usuwamy gazę zabezpieczającą
4. Rurkę z próbką gleby nasyconej wodą kapilarną ważymy, a następnie suszymy do stałej masy w temperaturze 105°C
5. Wyrażoną w procentach kapilarną pojemność wodną próbki gleby W_{kw} obliczamy wg poniższego wzoru:

$$W_{kw} = \frac{c - b}{b - a} \times 100\%$$

gdzie:

a – masa pustej rurki [g]

b – masa rurki z próbką gleby wysuszonej do stałej masy [g]

c – masa rurki z próbką gleby nasyconej wodą kapilarną [g]

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- szklane rurki o wymiarach $3,5 \times 2,5$ cm – 3 szt.
- gaza
- gumki recepturki
- waga laboratoryjna techniczna
- bagietka szklana
- metalowa łyżka
- krystalizator

2.3. Wyznaczanie maksymalnej pojemności wodnej (całkowitej retencji wodnej) gleby

1. Przygotowujemy zestaw złożony z cylindra o objętości 500 ml i lejka z sączkiem bibułowym (schemat układu doświadczalnego przedstawia Rys. 2)
2. W lejku umieszczamy 100 g powietrznie suchej i wysuszonej w suszarce w temperaturze 105 °C do stałej masy gleby i przesączamy przez nią 300 ml wody destylowanej (UWAGA! Wlewamy wodę tak, aby zwilżyć równomiernie całą powierzchnię gleby, kilkakrotnie przelewając przesącz przez próbkę)
3. Maksymalną pojemność wodną gleby **PW** obliczamy na podstawie poniższego wzoru:

$$PW = \frac{m_1 - m_2}{m_s} \times 100\%$$

gdzie:

m_1 – masa wody dodanej do próbki gleby [g]

m_2 – masa zebranej wody, która przeszła przez glebę [g]

m_s – masa suchej gleby [g]

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- cylinder poj. 500 ml – 2 szt.
- lejek – 2 szt.

- sączeek bibułowy
- metalowa łyżka
- waga laboratoryjna techniczna

2.4. Wyznaczanie zawartości wody higroskopowej w glebie

1. Zważyć puste (wyprażone wcześniej) tygle porcelanowe i podpisać markerem
2. Następnie odważyć w tyglach ok. 10 g powietrznie suchej próbki gleby i wysuszyć w suszarce w temperaturze 105 °C do stałej masy
3. Po wysuszeniu tygle z glebą ponownie zważyć
4. Wyznaczyć procentową zawartość wody higroskopowej W_h wg poniższego wzoru:

$$W_h = \frac{(m_p - m_0) - (m_k - m_0)}{m_p - m_0} \times 100\%$$

gdzie:

m_p – masa tygla z glebą przed suszeniem [g]

m_k - masa tygla z glebą po suszeniu [g]

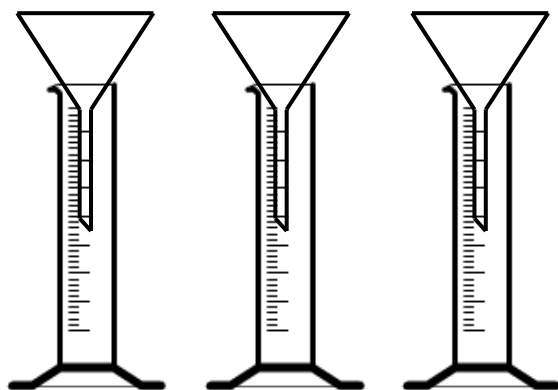
m_0 – masa tygla wykorzystanego do suszenia [g]

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- tygle porcelanowe – 2 szt.
- waga laboratoryjna techniczna
- suszarka
- metalowa łyżka

2.5. Badanie właściwości sorpcyjnych gleby

1. Przygotować trzy zestawy złożone z: cylindra o objętości 500 ml i umieszczonego w nim lejka [Rys.2]
2. Następnie w lejkach umieszczamy sączi i wypełniamy je do połowy wysokości odpowiednio 1- glebą wybraną przez prowadzącego, 2- wybranym minerałem ilastym i 3- węglem aktywnym
3. Na powierzchnię każdego z testowanych materiałów wprowadzamy 10 ml wodnego roztworu barwnika otrzymanego od prowadzącego ćwiczenia (roztwór atramentu)
4. Przemywamy próbki na sącziach 300 ml wody destylowanej
5. Przesącze zbieramy w cylindrach miarowych i wizualnie porównujemy intensywność ich zabarwienia



Rys. 2

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- cylinder poj. 500 ml – 3 szt.
- cylinder poj. 10 ml – 1 szt.
- zlewka poj. 500 ml – 3 szt.
- lejek szklany – 3 szt.
- sączek bibułowy
- metalowa łyżka

Odczynniki:

- węgiel aktywny
- wodny roztwór atramentu

2.6. Wyznaczanie efektywnej pojemności wymiennej kationowej (CEC) gleby

Efektywna pojemność wymiany kationowej (CEC) będzie wyznaczana za pomocą metody spektrofotometrycznej zgodnej z polską normą PN - ISO 23470.

1. Przygotować wodne rozcieńczenia chlorku heksaaminakobaltu (III) w stosunkach 1/5, 2/5, 3/5, 4/5 korzystając roztworu podstawowego o stężeniu 0,0166 M
2. Wykonać pomiary spektrofotometryczne przy długości fali 475 nm dla wody, oraz każdego z przygotowanych roztworów chlorku heksaaminakobaltu (III) w trzech powtórzeniach
3. Wykreślić krzywą kalibracyjną (powinna być liniowa, szczególnie dla górnego zakresu stężeń)
4. W celu wyznaczenia (CEC) próbkę gleby (w przypadku **RefeSol 04-A – 10 g, RefeSol 06-A – 2,5 g, kaolinitu – 5 g**) wytrząsać przez 60 minut z 50 ml roztworu podstawowego chlorku heksaaminakobaltu (III) w zakręcaniej butelce szklanej o pojemności 100 ml na wytrząsarce. W tym czasie kationy obecne w glebie wymieniają się z jonami heksaaminokobaltu (III) z roztworu wodnego.

5. Po przesączeniu przez filtr wykonać pomiar spektrofotometryczny uzyskanego przesączu przy długości fali 475 nm (X_1) i 380 nm (X_2) w trzech powtórzeniach*
6. W tych samych warunkach przygotować i wykonać ślełą próbę ekstrakcji, bez próbki do badań

***Poprawka na wpływ rozpuszczonej substancji organicznej:** zabarwiając ekstrakt, substancja organiczna rozpuszczona podczas ekstrakcji absorbuje promieniowanie przy długości fali 475 nm. Duża ilość rozpuszczonej materii organicznej ma wpływ na pomiar CEC. Można to skorygować przeprowadzając pomiar przy długości fali 475 nm oraz następny przy 380 nm. Stosunek gęstości optycznych (OD) roztworu chlorku heksaaminokobaltu (III) bez dodatków (bez ekstraktu glebowego, zawierającego rozpuszczoną materię organiczną), mierzonych przy dwóch podanych wcześniej długościach fali wynosi $R_1 = 8,13$, natomiast stosunek OD zmierzonych przy tych długościach fali dla roztworu zawierającego rozpuszczoną materię organiczną wynosi $R_2 = 0,2$.

7. Uwzględniając poprawkę na wpływ rozpuszczonej materii organicznej, gęstość optyczna właściwa badanej próbki OD_x może być następnie obliczona ze wzoru:

$$OD_x = \frac{(X_1 - R_2 \times X_2)R_2}{(R_1 - R_2)}$$

8. Następnie należy wyznaczyć stężenie jonów heksaaminokobaltu (III) w badanym roztworze (c') z wykorzystaniem przygotowanej wcześniej krzywej kalibracyjnej.
9. Kolejno należy obliczyć stężenie jonów wymiennych (q') z następującej zależności:

$$q' = c'_0 - c'$$

gdzie:

c'_0 – stężenie jonów heksaaminokobaltu (III) w roztworze podstawowym chlorku heksaaminokobaltu [mol/l]

c' – stężenie jonów heksaaminokobaltu (III) w badanej próbce (z uwzględnieniem poprawki na wpływ rozpuszczonej materii organicznej) wyznaczone na podstawie krzywej kalibracyjnej [mol/l]

10. CEC (wyrażoną w centymolach dodatnich ładunków na kilogram [cmol⁺/kg]) wyznacza się następnie wg poniższego wzoru:

$$CEC = 300 \frac{q' \times V}{m}$$

gdzie:

q' - ilość jonów heksaaminokobaltu (III), które uległy wymianie [mol/l]

m - masa próbki gleby użytej do badań [kg],

V - objętość zużytego roztworu chlorku heksaaminokobaltu (III) [l]

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- probówki szklane – 5 szt.
 - pipeta szklana – 5 ml – 2 szt.
 - pipeta szklana – 2 ml – 2 szt.
 - szklane pipety Pasteura
 - gruszka do pipet
 - smoczki do pipet
 - szklane butelki zakręcane o pojemności 100 ml – 1 szt.
 - cylinder miarowy 50 ml
 - kolba stożkowa płaskodenna 200 ml
 - zlewka 50 ml
 - lejek szklany
 - sączek bibułowy
 - waga laboratoryjna techniczna
 - łyżka metalowa
 - wytrząsarka
- Odczynniki:
- roztwór podstawowy chlorku heksaaminokobaltu (III) o stężeniu 0,0166 M

3. LITERATURA

1. B. Dobrzański, S. Zawadzki; *Gleboznawstwo*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne
2. K.H. Tan, *Principles of soil chemistry*, CRC Press
3. R. Bednarek, H. Dziadowiec, U. Pokojńska, Z. Prusinkiewicz, *Badania ekologiczno-glebowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN
4. ^a Rysunek 1 - Rozmieszczenie jonów w podwójnej warstwie elektrycznej kationitu wg modeli Gouya i Sterna, autor: Joanna Kośmider, licencja CC BY-SA 3.0, zmodyfikowany obraz, źródło: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elektr_warstwa_podwójna.svg