

problemy

POLSKA AKADEMIA NAUK

INSTYTUT AGROFIZYKI

im. Bohdana Dobrzańskiego

BIBLIOTEKA

ul. Doświadczalna 4, tel. 450-61

20-236 LUBLIN

agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK • ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 15

rok 1975

AKTUALNE ZAGADNIENIA MECHANIKI GLEB

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI

15

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY AGROFIZYKI

15

JANUSZ HAMAN, ADAM PUKOS

AKTUALNE ZAGADNIENIA MECHANIKI GLEB

**WROCLAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

1975

Komitet Redakcyjny
BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)
JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował ZYGMUNT ZIEMKA
Redaktor techniczny KAZIMIERZ ROSIAK

Wykonano z oryginałów tekstowych
dostarczonych przez Zakład Agrofizyki

Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1975.
Nakład: 430 egz. Objętość: ark. wyd. 1,50, ark. druk. 2,25. Papier offset.
kl. III, 70 g, 61 × 86. Wykonano w kwietniu 1975. Wrocławska Drukarnia
Naukowa. Zam 4120/75-A-15 **Cena zł 15,—**

W S T Ę P

Wykorzystując materiały polsko-węgierskiej konferencji poświęconej problemom mechaniki gleb (13-16.V.1974 r. Gödöllő-Węgry) dokonano przeglądu dawnego i aktualnego stanu badań na ten temat prowadzonych w Polsce i na Węgrzech. Pominęto opracowania dotyczące zagadnień teoretycznych łączących się z badaniami właściwości mechanicznych gleb, ponieważ zostały one wcześniej omówione w Problemach Agrofizyki nr 7, 1973 (34).

BADANIA PROWADZONE W POLSCE

W Polsce pierwszą opublikowaną pracą dotyczącą wpływu narzędzi rolniczych na stan gleby była "Teoria pługa, obsypnika i brony", napisana przez Zielińskiego (55), z Instytutu Rolniczego w Marymoncie.

Do najważniejszych opracowań w okresie przed pierwszą wojną światową należy zaliczyć pracę Gołogurskiego (15), profesora maszynoznawstwa rolniczego na Uniwersytecie Jagiellońskim, pt. "Praca narzędzi w ziemi", wydaną w języku polskim w r. 1911, a w tłumaczeniu niemieckim w r. 1913.

Autor wyszedł z założenia, że można przyjąć dla gleby hipotezę największych naprężeń stycznych. Zbudował specjalne stanowisko, na którym mógł realizować płaski stan naprężeń, wyznaczyć kierunki pęknięć skiby pod wpływem oddziaływania prostego klina, współczynniki tarcia wewnętrzznego i tarcia o stal oraz doraźną

wytrzymałość gleby na zgniatanie i rozrywanie. Wyniki tych pomiarów pozwoliły mu skonstruować model pola naprężeń i odkształceń dla narzędzi zarówno o powierzchniach płaskich, jak też o powierzchni będącej wycinkiem walca i kuli. Badając kształt "płaszczyzn usuwiskowych", jak sam je nazwał, stwierdził dobrą zbieżność obliczeń z wynikami doświadczeń. Wyprowadził on również wzór na kąt, pod którym łupie się skiba skrawana klinem płaskim:

$$\alpha = 90^\circ - \frac{\alpha + \beta + \rho}{2} .$$

Wzór w tej formie został ponownie wyprowadzony w ZSRR przez Ajzensztoka w r. 1953, a w Polsce przez Bracha w r. 1956. Gołogurski, jakkolwiek nie przedstawił w swoim dziele odpowiedniego rysunku, zaproponował jednak metodę badania kohezji i kąta tarcia wewnętrznego gleby metodą koła Mohra, a także zaprojektował aparat pozwalający na realizację takich badań, zbliżony konstrukcyjnie do współczesnych aparatów bezpośredniego ścinania, wprowadzonych do praktyki w mechanice gruntów dopiero w latach trzydziestych. Metody badania narzędzi w oszklonym kanale glebowym, pozwalającym na określenie kinematyki skiby i ustalenie rzeczywistych kątów łupania, które zastosował Gołogurski, są niemal dokładnie takie same, jakie w r. 1925 stosował w USA Nichols, badając pracę elementów roboczych pługów.

Badania Gołogurskiego nie podjął niestety żaden z jego uczniów, tak więc ten kierunek zanikł w Polsce na wiele lat. Dopiero około r. 1950 podjęto dalsze badania nad oddziaływaniem maszyn rolniczych na gleby. Pierwsze prace wykonano we Wrocławiu, gdzie Martini (31) podjął badania nad kinematyką skiby odkładanej przez pług, jednak nie rozpatrywał on procesów odkształcenia

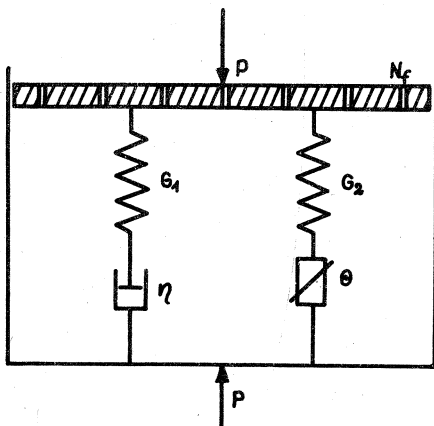
ani sił działających na narzędzie. Badania jego były wyłącznie eksperymentalne. Podobny charakter miały prowadzone w Poznaniu badania Weresa (50), kontynuowane następnie przez Kozicza (30). Celem ich było określenie wpływu ugniatania gleby przez koła ciągnika na plonowanie roślin. W tym przypadku doświadczenie nie przewidywało badania zmian cech fizycznych gleby; mierzono jedynie skutki ugniatania poprzez określenie plonu roślin. Obserwacje te zostały potem wykorzystane przez innych badaczy przy interpretacji pewnych hipotez teoretycznych, ale bezpośrednio nie dały praktycznych wyników.

Obszerne badania zwięzłości gleby i jej korelacji z uprawą mechaniczną prowadził Rząsa i Bender (35) z Akademii Rolniczej w Poznaniu. Przy pomocy specjalnie skonstruowanej sondy pneumatycznej ustalili oni, że poza uprawą mechaniczną największy wpływ na zwięzłość ma wilgotność gleby, ponadto pewien wpływ może mieć działanie systemu korzeniowego roślin. Badania umożliwiły optymalizację uprawy mechanicznej pod kątem warunków glebowych.

Również Bernacki (3) przy okazji prac nad konstrukcją pługów do szybkiej orki oraz narzędzi aktywnych prowadził badania dotyczące przede wszystkim oporów skrawania, ale nie podał żadnych informacji odnośnie stanu gleby.

Badania prowadzące do pierwszych opisów modeli reologicznych gleby, przydatnych w procesach zachodzących przy skrawaniu lub ugniataniu gleby przez maszyny rolnicze, rozpoczęto w latach pięćdziesiątych w Warszawie i Lublinie. Pragniemy w tym miejscu podkreślić, że ogólne badania nad modelami reologicznymi i nad równaniami stanu (konstrytutywnymi) dla gruntu prowadzi wiele ośrodków, z których szkoła wrocławska, utworzona przez Kisiela, ma największe osiągnięcia. Tam też zaproponowano dla gruntów

uniwersalny model prognostyczny Maxwella - St. Venanta, zawierający obok parametrów wyrażających sprężystość, lepkość i granicę plastyczności również parametr lepkości objętościowej (ryc. 1). Model ten przy nie przekroczonej granicy plastyczności



Ryc. 1. Model M/V Kisiela

jest modelem Zenera. Rozważania Kisiela wykorzystane zostały przez Szwaja (44) przy opracowywaniu jego modelu reologicznego dostosowanego do warunków skrawania gleby. Są to jednak badania ukierunkowane przede wszystkim na problemy fundamentowania, w których przyjmuje się wiele założeń daleko odbiegających od warunków typowych dla działania narzędzi i pojazdów rolniczych. Podobnie też prowadzone są badania podstawowe z zakresu fizyki gruntów, których celem jest bądź ustalenie proponowanych modeli reologicznych, bądź też poznanie zjawisk zakresu wymiany masy w układzie gleba - roślina - otoczenie.

W ośrodku warszawskim można wyodrębnić trzy kierunki badań. Zespół kierowany przez Kanafojskiego (24) podjął pracę nad pro-

cesami cięcia gleby. Badano opory przecinania gleby struną nieruchomą i struną drgającą poosiowo. Badania pozwoliły stwierdzić, że opór zmniejsza się tym bardziej, im większe są przyspieszenia drgań. Na przykład przy zachowaniu stałej prędkości skrawania równej 0,146 m/sec wprowadzenie struny w ruch drgający o amplitudzie 7,5 mm i średniej prędkości 0,5 m/sec powoduje spadek oporów skrawania o 28%. Zwiększenie przyspieszeń przy zachowaniu tej samej średniej prędkości drgań, to znaczy drogą zmniejszenia ich amplitudy, powoduje zmniejszenie oporów o prawie 40%. Autorzy przypisują te wyniki częściowo zjawiskom tiksotropii, częściowo zaś zmianom kierunku siły skrawania.

Również pod kierunkiem Kanafojskiego rozpoczęto, kontynuowane obecnie przez zespół Sołtyńskiego, badania zjawisk związanych ze współpracą mechanizmów jezdnych ciągników i maszyn rolniczych z podłożem gruntowym. Część swych badań opublikował Sołtyński w swej wydanej w Polsce oraz USA książce "Mechanika układu pojazd-teren" (37). Dotyczyły one przede wszystkim problemów przyczepności koła i gąsienicy do podłoża. Badania te są obecnie kontynuowane w kierunku uzyskania podstaw dla teorii modelowania geometrycznego prostych procesów zachodzących przy wciskaniu stempla, prostym ścinaniu, spychaniu gleby oraz przy pracy elementarnego koła i gąsienicy. Autorzy tych prac nie dążą do interpretacji zjawisk poprzez konstruowanie modeli reologicznych ani poprzez poszukiwanie pola odkształceń pod badanym elementem. Na podstawie licznych badań wykonanych na próbkach gruntu i w kanale glebowym stwierdzają, że w celu wyznaczenia zasadniczych parametrów trakcyjnych, tj. siły uciągu oraz siły zgniatania gleby, należy określić jedynie jednostkowe naprężenie ścinające, spójność gleby, kąt tarcia wewnętrzznego oraz pewne mo-

duży wiążące wielkość zagłębienia stempla pomiarowego z jego wymiarami. Autorzy ci, dysponując licznymi wynikami eksperymentów przeprowadzonych na glebach sztucznych i naturalnych oraz korzystając z analizy wymiarowej, poszukują właściwych skal dla wspomnianych parametrów. Skale takie umożliwiłyby geometryczne modelowanie prostych elementów roboczych, a w szczególności odkształceń gleby, siły uciągu i siły zgniatania.

Innego rodzaju badania układów narzędzie - gleba były prowadzone przez Stopyrę (41-43). Podjął on doświadczenia nad oporami skrawania narzędziami jako funkcjami parametrów gleby, geometrii skiby i prędkości ruchu narzędzia. Wyniki badań potwierdzają tezę, że opór skrawania gleby jest funkcją między innymi prędkości ruchu, jednak wykładnik potęgowy określający ten wpływ jest zmienny i zależny nie tylko od rodzaju i stanu gleby, ale i od geometrii narzędzia. Uzyskał on wystarczająco dokładne związki charakteryzujące pracę pługów przeznaczonych do głębokich orek, poruszających się z niewielką stosunkowo prędkością.

Podobne prace prowadzi w Instytucie Górnictwa we Wrocławiu Musiał i inni. Zwrócili oni uwagę na to, że opis sił występujących w procesie skrawania może się zmienić zależnie od rodzaju skrawanego gruntu. Badania sił skrawania były prowadzone na kopalniach czerpakowych urabiających nakład nad pokładem węgla brunatnego oraz samo złożę. Uzyskano potwierdzenie tezy, iż w przypadku gruntów sypkich siła skrawania może być wyrażona jako funkcja przekroju skiby, natomiast przy skrawaniu skał o dużej spójności siłę skrawania należy wyrażać jako funkcję jednostkowej długości krawędzi tnącej narzędzi.

Wyniki uzyskane przez Wojtkiewicza (52) wskazują, że skrawanie narzędziem o przekroju w kształcie litery "U" powoduje opory

proporcjonalne do jednostkowej długości krawędzi tnącej.

Prace nad oporami jednostkowymi uprawy mechanicznej prowadził Kowaliński (29) w Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Opory te okazały się przydatne jako wyznaczniki agromechanicznych kategorii ciężkości gleb.

Badania charakterystyk materiałowych gleb podczas obciążenia gruntu mechanizmami jezdnych pojazdów terenowych prowadzi Kołodziej (27). Traktuje on glebę jako ośrodek ciągły, zakładając, że rozpatrywane elementarne jej objętości są w porównaniu z wymiarami cząstek bardzo duże. Takie założenie pozwala w zasadzie na stosowanie równań stanu dla ośrodka ciągłego izotropowego. Zwraca jednak uwagę na konieczność określenia parametrów w konkretnych warunkach brzegowych, co zmusza do prowadzenia badań w warunkach naturalnych. W konkretnych przypadkach Kołodziej wykorzystuje równania dotyczące problemu Bousinesqu'a i uzyskuje równanie różniczkowe opisujące odkształcenie gleb przez sztywny stempel. Postać tego równania potwierdzają wyniki badań Sołtyńskiego (38) w sensie możliwości geometrycznego modelowania tego rodzaju procesu odkształcenia. Wyniki obliczeń porównał ten autor z doświadczeniami prowadzonymi przez różnych badaczy na rozmaitych glebach, uzyskując dużą zgodność.

W innym kierunku prowadzone były badania w Katedrze Mechanizacji Rolnictwa, a później w Instytucie Mechanizacji Rolnictwa Wyższej Szkoły Rolniczej w Lublinie. Jeszcze w r. 1953 w czasie badań nad wpływem prędkości orki i wilgotności gleby na procesy odkształcenia Haman (18) stwierdził, że wskutek dużej zawartości powietrza w porach gleby uprawnej jego filtracja następuje bardzo szybko. Dzięki temu pochodna czasowa części kulistej tensora odkształcenia ma istotne znaczenie i w dużej mierze określa za-

równie pracę odkształcenia, jak też i ostateczny stan zagęszczenia gleby, mający zasadniczy wpływ na warunki wegetacji roślin. Jest to tym bardziej słuszne, że wobec krótkotrwałości występowania naprężeń w procesach rolniczych nie występuje w ogóle filtracja wody. Badania te dały początek cyklowi prac nad szybkimi odkształceniami, które prowadzone są do chwili obecnej. Szwaj (46) rozpoczął badania nad modelami reologicznymi gleby i wykazał na drodze eksperymentalnej istotne znaczenie prędkości narastania naprężenia i czasu jego trwania na plastyczne odkształcenia objętościowe. W celu zbadania modułów charakteryzujących pochodne tensorów odkształcenia skonstruował on specjalny aparat trójosiowy, w którym prędkość przesuwania się tłoka realizującego większe naprężenie główne osiągała około 1,5 m/sek. W trakcie pomiaru rejestrowano wszystkie główne naprężenia, odkształcenia objętościowe próbki i zmiany jej długości.

W rezultacie badań Szwaja został określony tensor naprężeń w następujący sposób:

$$S = S'_c + S''_c + S'_p + S''_p ,$$

gdzie:

$S'_c = 2GT'$ - część tensora wywołująca stałe odkształcenie postaciowe;

$S''_c = 3KT''$ - część tensora wywołująca stałe odkształcenie objętościowe;

$S'_p = 2\lambda\dot{T}'$ - dodatkowy opór płynięcia wiskotycznego (lepkość postaciowa);

$S''_p = 2R\dot{T}''$ - dodatkowy opór wynikający ze zmian objętości (lepkość objętościowa).

We wzorze T' , T'' oznaczają odpowiednie części tensora odkształcenia, zaś $\dot{T}'$, $\dot{T}''$ - ich pochodne czasowe; G , K - odpowiednie moduły, zaś λ , R - współczynniki charakterystyczne dla oporów wyni-

kających z lepkości. Wartości tych współczynników zmieniają się wraz z wartością naprężeń i prędkością odkształcenia oraz wilgotnością gleby. Stwierdzono, że wzrost prędkości odkształcenia powoduje pozorny wzrost zarówno spójności, jak i tarcia wewnętrznego, wynikających ze znacznych oporów filtracji.

Dzięki dalszym badaniom Szwaja, prowadzonym w Instytucie Mechanizacji Budownictwa, opracowano założony model reologiczny, pozwalający na modelowanie układów przestrzennych wykazujących własności ortotropowe. Jest to model ośrodka elastoplastyczno-lepkiego, składający się z elementu Maxwella i elementu St. Venanta. Taki układ odpowiada propozycji przedstawionej przez Kisiela. Jednak biorąc pod uwagę fakt, że proces skrawania gleby oraz jej odkształcenia elementami jezdnyimi ciągnika polegają na okresowym osiąganiu stanu granicznego, Szwaj zaproponował wprowadzenie do modelu dwóch ścian pochyłonych przesuwających się wtedy, gdy siła działająca na tłok osiągnie wartość odpowiadającą stanowi równowagi granicznej w glebie. Model taki rozbudowany do układu przestrzennego pozwala uwzględnić wszystkie moduły i współczynniki przedstawione poprzednio w równaniu tensorowym, pozwala również na uwzględnienie wolniejszego wzrostu największego naprężenia głównego w miarę postępu deformacji gruntu, co zostało doświadczalnie stwierdzone. Jest to realizowane przez odpowiednie uformowanie elementu $\odot$ modelu.

Zaproponowany model został przez Szwaja zastosowany przy rozważaniu procesu skrawania skiby i pozwolił na wyznaczenie powierzchni pęknięć gleby występujących wskutek oddziaływania narzędzia. Jest to prawdopodobnie w chwili obecnej najbardziej rozbudowany model gleby, najwierniej odtwarzający rzeczywisty proces skrawania, wykorzystujący jednak równania stanu dla izotropowego ośrodka ciągłego.

W celu lepszego eksperymentalnego zbadania wpływu prędkości odkształcenia na jego wielkość, a więc ściślejszego wyznaczenia parametrów λ i R kontynuowane są w A. R. w Lublinie szeroko zakrojone badania w kanale glebowym. Miczyński i Wrona badali opory elementu płaskiego nachylonego pod różnymi kątami do kierunku ruchu i posiadającego różne wymiary przy znacznych prędkościach. Uzyskano wyniki potwierdzające laboratoryjne badania Szwaja, to znaczy zmniejszenie energii odkształcania objętościowego w miarę wzrostu prędkości ruchu narzędzia. Ubocznym wynikiem tych badań było potwierdzenie przedstawionych przez Sołtyńskiego koncepcji modelowania prostych elementów roboczych.

Obecnie prowadzone są przez Karczewskiego (25) badania nad zagęszczeniem gleby pod kołem sztywnym toczącym się po glebie z różnymi prędkościami przy zastosowaniu techniki izotopowej. Źródłem promieniowania jest izotop cezu Cs^{137} , zaś indykatorem - licznik scyntylicyjny. Jest to metoda z jednej strony dokładna, gdyż pozwala na pomiar gęstości w punktach odległych od siebie o około 1 cm, z drugiej zaś - bezpieczna, gdyż Cs^{137} emituje jedynie promienie o stosunkowo niewielkiej energii i stanowi źródło bezpieczne. Badania te nie zostały jeszcze zakończone, ale z dotychczasowych wyników wiadomo, że zwiększenie prędkości ruchu koła powoduje nie tylko zmniejszenie zagęszczenia, lecz i zmniejszenie strefy występowania odkształceń. O ile przy ruchu koła z prędkością 0,09 m/sek odkształcenie objętościowe o statystycznie istotnej wartości może być stwierdzone jeszcze na głębokości 20 cm, to przy ruchu z prędkością 2 m/sek stwierdza się je do głębokości około 8 cm. Jest to zgodne z hipotezą o filtracyjnym charakterze odkształcenia objętościowego i o niezbyt dużej prędkości tego odkształcenia.

Wyniki te pozwalają przypuszczać, że zwiększenie prędkości ruchu pojazdów i narzędzi może w sposób istotny przyczynić się do ograniczenia szkodliwego procesu ugniatania podłoża.

Ze względu na to, że na przeszkodzie w dalszym rozszerzeniu badań stoją przede wszystkim trudności pomiarowe Haman i współaut.(19) podjęli próbę zastosowania metody ultradźwiękowego badania zagęszczenia gruntu. Praca miała charakter metodyczny i pozwoliła stwierdzić, że ultradźwiękami o częstotści ok. 50 kHz można dobrze badać chwilowe zmiany gęstości gleby. Metoda ta w przeciwieństwie do metody izotopowej jest niewrażliwa na zmiany wilgotności. Jest to także metoda o dobrej rozdzielczości, pozwalająca na punktowe pomiary. Sądzić należy, że w przyszłości badania prowadzone będą równolegle obydwoma metodami.

Badania procesu powstawania pęknięć skiby prowadzone w roku 1958 pozwoliły zwrócić uwagę, że towarzyszą im drgania ostrza narzędzia, które często nie są wywoływane samym procesem pęknięcia skiby, lecz ujemną charakterystyką tarcia pomiędzy skibą a odkładnicą. W celu zbadania tego zjawiska został zaprojektowany przez Hamana (17) specjalny korpus pługa o stałym kęcie natarcia oraz stanowisko do badania wpływa prędkości na współczynnik tarcia stali o glebę. Badania te i późniejsze badania Zdanowicza pozwoliły stwierdzić, że przebieg charakterystyki tarcia jest nieliniowy i wynika z nakładania się procesu tarcia suchego i wiskotycznego. Stąd też przyjęto w rozważaniach nad procesem tarcia gleby o narzędzie pojęcie tarcia mieszanego. W przypadku małych prędkości występuje jedynie tarcie suche, którego wartość, jak wykazały badania, maleje wraz ze wzrostem prędkości. Przyczyny występowania tego zjawiska nie są dostatecznie wyjaśnione. Przy prędkościach dużych istotne znaczenie ma tarcie wiskotycz-

ne, którego wartość wzrasta proporcjonalnie do prędkości. Tak więc krzywa obrazująca zmiany sił tarcia w funkcji prędkości ruchu posiada wyraźne minimum, którego położenie jest zależne od rodzaju gleby i jej stanu. Ogólne siły tarcia można określić równaniem:

$$F = F_{Rt\infty} + A \exp(-\lambda V) + Bv\mu,$$

gdzie: $F_{Rt\infty}$ odpowiada siłom tarcia przy bardzo dużych prędkościach, A , B , λ , μ są dodatnimi współczynnikami, zaś V - prędkością ruchu skiby po narzędziu. Opadająca w zakresie mniejszych prędkości część charakterystyki tarcia jest szczególnie interesująca, gdyż stwarza warunki do występowania samowzbudnych drgań narzędzia, które mogą stanowić przyczynę uszkodzeń lub w określonych warunkach zmniejszyć opory robocze narzędzia. Zdanowicz (53) zbadał szczegółowo ten problem, określając warunki powstawania drgań. Wyniki badań znalazły praktyczne zastosowanie w konstrukcji drgających elementów roboczych takich narzędzi, jak kultywatory i pługi, opatentowanych przez Orzechowskiego.

Badania prowadzone przez Słowińską-Jurkiewicz w Instytucie Gleboznawstwa i Chemii Rolnej A. R. w Lublinie (36) nad współczynnikami tarcia stali o glebę wykazały, że są one zmienne w bardzo szerokich granicach w zależności od wilgotności i zawartości próchnicy. Funkcje te są na ogół niemonotoniczne i często mają kilka ekstremów. Może to prowadzić do występowania zupełnie niespodziewanych obciążeń dynamicznych narzędzi, tym bardziej że podobnym zmianom ulegają współczynniki tarcia wewnętrzznego i spójność. Fizyczne przyczyny tych zmian nie są jeszcze dostatecznie określone i badania zmierzające do ich wyjaśnienia są w Polsce, intensywnie prowadzone.

W tej dziedzinie na czoło wysuwają się prace Stępkowskiej i współaut. (39,40), prowadzone w Instytucie Budownictwa Wodnego PAN w Gdańsku. Dotyczą one wpływu oddziaływań Londona-Van der Waalsa oraz ciśnienia odpychania warstw dyfuzyjnych na charakterystyki mechaniczne gruntów, a więc na spójność i kąt tarcia wewnętrznego. Autorzy tych prac wyrażają opinię, że spójność powoduje głównie oddziaływanie dalekiego zasięgu, natomiast tarcie wewnętrzne jest wywołane siłami kontaktowymi. Jednak problem to bardzo złożony a liczba zmiennych mających wpływ na charakterystykę - bardzo duża. Uzyskane wyniki potwierdziły termodynamiczną interpretację pracy ścinania, z której wynika, że przy rozciąganiu próbki zmiana energii potencjalnej sił odpychania przekształca się w ciepło i ulega rozproszeniu.

Prowadzone dotychczas badania nie doprowadziły do uzyskania odpowiedniego równania konstytutywnego, ujmującego stan naprężenia, stan odkształcenia oraz operatory określające warunki brzegowe dla jednorodnego ośrodka sypkiego. Tym bardziej brak go dla gleb będących złożonym ośrodkiem wielofazowym. Stąd też ciągle w przedstawianych koncepcjach modeli interpretacyjnych i prognostycznych stosuje się modele ośrodków ciągłych.

Mimo to uzyskane dotychczas związki fizyczne pozwalają na dostateczne, z praktycznego punktu widzenia, określenie odkształceń i przemieszczeń ośrodka, szczególnie w przypadku wystąpienia stanów granicznych. Znajomość tych zależności pozwala na dość precyzyjne prognozowanie mechanicznych skutków oddziaływania narzędzi na glebę. Jednak z punktu widzenia agrofizyki celem końcowym jest określenie oddziaływań w układzie organizm żywy (roślinny lub zwierzęcy) a środowisko. Stąd też coraz więcej uwagi zwraca się na procesy oddziaływania gleby na roślinę.

Prace dotyczą takich problemów, jak: dostępność wody dla rośliny (Trzecki, Kowalik, Zawadzki), gospodarka gazowa w glebie (Kowalik, Cieśla, Stępniewski), procesy termodynamiczne zachodzące w glebie. Jednak dopiero ostatnie lata dały pierwsze wyniki badań nad dynamiką tych zjawisk, wynikającą z procesów odkształcenia gleby w warunkach naturalnych oraz prowadzonych przez maszyny i pojazdy rolnicze. Badania te koncentrują się obecnie w Zakładzie Agrofizyki w Lublinie.

Jednym z kierunków działalności Zakładu jest opracowywanie nowych aparatów, ewentualnie modyfikacja znanych metod pomiarowych i urządzeń laboratoryjnych oraz polowych, gdyż aparaty stosowane do badań w mechanice gleb są trudno dostępne, posiadają wiele wad, są bowiem przystosowane głównie do oznaczeń statycznych. Prowadzi się też badania teoretyczne nad prawidłowym wyborem metod badawczych i powiązaniem obróbki mechanicznej gleby z jej właściwościami fizycznymi i fizykochemicznymi.

Skonstruowano tu dwa prototypy zwężłociomierza glebowego (49), przylepnościomierz (9) oraz przystosowano do badań gleboznawczych aparat trójosiowego ściskania typu norweskiego (9).

Do celów praktycznych dla szybkiego określenia właściwości trakcyjnych gleb oraz oporów używa się zwężłociomierzy. Trudno jest określić teoretycznie, jakie własności gleby wpływają na wielkość siły potrzebnej do wprowadzenia stożka w glebę, jednak uzyskany wynik pozwala na przybliżone określenie nośności gruntu oraz oporu stawianego maszynom rolniczym. Sołtyński przytacza wyniki amerykańskich prac, które, potwierdziły przydatność opisanej metody pomiaru.

W skonstruowanych w Zakładzie Agrofizyki aparatach wyeliminowano zasadniczą wadę, która występuje nawet w najnowszych pe-

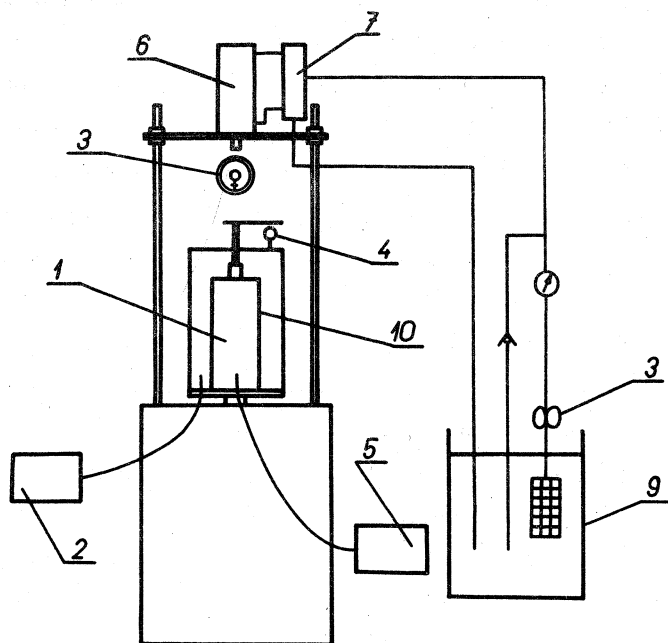
netrometrach, a mianowicie niemożliwość dokładnego wyznaczenia zwięzłości we wszystkich punktach profilu glebowego. Zwięzłościomierz glebowy z napędem ręcznym znalazł szerokie zastosowanie w badaniach polowych i stosowany jest w wielu instytutach naukowych w Polsce.

Opracowano również aparat do wyznaczania współczynnika przylepności między glebą a materiałami, z których zbudowane są narzędzia rolnicze i koła pojazdów. Badania testowe wykazały dużo większą powtarzalność i dokładność wyników w porównaniu z aparatem Kaczyńskiego. Efekt ten uzyskano poprzez realizację ciągłego narastania siły odrywającej krążek z badanego materiału od gleby oraz zastosowanie elektronicznego sterowania, umożliwiającego rejestrację siły przylepności. Rejestrujący zwięzłościomierz o napędzie ręcznym i uniwersalny sterowany miernik, będący częścią składową przylepnościomierza, chronione są polskimi patentami (10, 14).

Pukos i Walczak (34) wykazali na przykładzie modeli Hooke'a, Newtona i Kelwina-Voigta, jak można uzasadnić liniowe modele reologiczne przy pomocy liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych. Wskazano też na możliwość wyeliminowania założenia o ciągłości i jednorodności ośrodka glebowego przez wykorzystanie metod statystycznych badania histerezy naprężenie-odkształcenie.

W wyniku rozważań nad stosowalnością metod badawczych gruntoznawstwa i budownictwa do dynamicznych problemów obciążeń gleby przystosowano aparat trójosiowy do kinematycznych programów badań. Spośród stosowanych w Polsce aparatów wybrano typ norweski, który jest ulepszonym aparatem angielskich klasyków badań trójosiowych - Bishopa i Henkela i zapewnia stałą prędkość de-

formacji oraz dużą precyzję pomiarów (ryc. 2). Stosowane w gruntoznawstwie i budownictwie lądowym maszyny wytrzymałościowe przystosowane są do quazistatycznych programów badań. Wyjątkiem były omawiane poprzednio prace Szwaja. W badaniach właściwości mechanicznych materiałów rolniczych wymagania współczesnej techniki konstrukcyjnej postulują, jak podkreślono w pracy Hamana i Zdanowicza (21), konieczność poznania własności reologicznych materiałów, a więc wpływu prędkości deformacji i prędkości ob-



Ryc. 2. 1 - próbka gleby, 2 - wytwarzanie i regulacja ciśnienia w celce, 3 - dynamometr, 4 - pomiar odkształcenia osiowego, 5 - pomiar ciśnienia lub filtracji wody w porach, 6 - silownik, 7 - sterowanie, 8 - pompa o stałej wydajności, 9 - zbiornik oleju, 10 - osłona gumowa

ciężenia, tj. prędkości narastania naprężeń $\dot{\epsilon}$. Dlatego skonstruowano napęd hydrauliczny do seryjnego aparatu trójosiowego rozszerzając istniejący zakres prędkości odkształceń 0,3–12 mm/godz. do wartości 3,9 m/s, z możliwością dalszego jej zwiększenia.

Naprężenie i odkształcenie rejestruje się przy pomocy oscylografu pętlicowego z zapisem ultrafioletowym bądź fotograficznym. Kinematyczny program badań, gdy zadawana jest określona prędkość skrócenia próbki, ma dwie zalety w porównaniu z programem statycznym, w którym zadajemy w czasie program naprężeń (np. klasyczne badania trójosiowego ściskania przy $\sigma_2 = \sigma_3 = \text{const}$, a naprężenie σ_1 realizujemy przez bezpośrednie obciążenie próbki). Po pierwsze, program kinematyczny daje pełniejsze informacje o właściwościach materiału, gdyż pozwala w dużym zakresie deformacji wywołać zmianę stanu naprężenia lub odkształcenia (dociążenie, odciążenie). W procesie statycznym, po osiągnięciu pewnego punktu, zachodzi gwałtowne zniszczenie próbki, a więc przerywanie deformacji staje się niemożliwe. Po drugie, istnieją możliwości pomiaru, oprócz naprężenia i odkształcenia także pochodnych tych wielkości po czasie, co jest niezbędne przy eksperymentalnej weryfikacji modeli reologicznych z lepkością, w których stan mechaniczny materiału jest jawną funkcją czasu.

Ze względu na to, że w materiale rozdrobnionym, jakim jest gleba, działanie dewiatora naprężenia wywołuje zmiany postaciowe i objętościowe, przeprowadzono wstępne badania przy działaniu stałej części kulistej tensora naprężenia, tzn.

$$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = \text{const},$$

poprzez kolejne zwiększenie osiowego nacisku i zmniejszenie ciśnienia hydrostatycznego w komorze oraz przy stałym dewiatorze

tego tensora. Pozwoliło to wyodrębnić związek między naprężeniem izotropowym a zmianą objętości i rozdzielić deformacje na objętościowe i postaciowe. W trakcie opracowania znajdują się programy badań z odciążeniem próbki przy żądanej wartości odkształcenia lub naprężenia, co pozwoli na rozdzielenie cech sprężystych i plastycznych.

Podobne urządzenie na bazie aparatu trójosiowego zaproponowali Domżał i Malicki z Instytutu Gleboznawstwa i Chemii Rolnej A.R. w Lublinie (11). Skonstruowali oni stanowisko do badania wytrzymałości w warunkach wymuszonego, narastającego liniowo odkształcenia z jednokanałową rejestracją wyników. Jeżeli taśma rejestratora porusza się synchronicznie z płaszczyzną obciążającą próbkę, to urządzenie pozwala rejestrować naprężenie i odkształcenie wzdłuż osi próbki.

Domżał prowadził też badania nad wpływem wilgotności na zwięzłość, tarcie wewnętrzne, spójność, przylepność i opory orki w warunkach laboratoryjnych i polowych (12).

Wyniki prac Turskiego, Domżała i Słowińskiej (47) wskazują, że o zjawiskach mechanicznych w glebach decydują: wilgotność, skład mechaniczny, zawartość próchnicy i rodzaj gleby. Wyniki te pozwalają optymalizować skutki uprawy mechanicznej gleb z punktu widzenia gleboznawstwa.

Wydaje się, że inne typy aparatów realizujących złożone stany naprężeń, tj. gdy $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$ (np. aparat Bojanowskiego i Dreschera (4), w którym próbka ma kształt cienkościennej rury) przydatne do badań statycznych, są zbyt skomplikowane do realizowania programu badań kinematycznych, a w szczególności do próbek "nienaruszonych". Planowane badania mają w przyszłości wyjaśnić ten problem.

Innym kierunkiem badań w Zakładzie Agrofizyki jest określenie wpływu wielokrotnej obróbki mechanicznej i obciążenia gleby przez pojazdy napędzające i maszyny rolnicze w okresie rocznego cyklu uprawy. Procesy te zasadniczo wpływają na własności fizyczne gleby: agregację, ciężar objętościowy, dystrybuantę porowatości. Te cechy wpływają na stosunki wodno-powietrzne, retencję oraz charakterystyki wodne.

Walczak (48) przeprowadził badanie wpływu zagęszczenia na stan energetyczny wody w glebie lessowej i czarnej ziemi właściwej wytworzonej z gliny ciężkiej. Stwierdził on, że zagęszczenie mechaniczne wpływa na zawartość wody w 1 g gleby dla pF mniejszych od 3. Wynika stąd, że zagęszczenie mechaniczne dla gleb wytworzonych z lessu do $1,7 \text{ g/cm}^3$ nie powoduje zmian zawartości porów mniejszych od 3μ . Charakterystyki wilgotność-ssanie uzyskano w procesach nawilżania i osuszania gleby w zakresie $pF = 0 \div 2,7$. Stwierdzono, że powierzchnia pętli histerezy znacznie rośnie wraz ze zmniejszaniem się ciężaru objętościowego. Wynika stąd, że uwzględnienie efektu histerezy w opisie procesu przenoszenia wody jest konieczne, szczególnie w glebach o małym stopniu zagęszczenia. Opracowano teoretyczną interpretację tych zjawisk i do opisu rozkładu porów glebowych o nieregularnej średnicy zastosowano uniwersalną, domenową teorię efektu histerezy. Umożliwia ona opis rozkładu porów w trójwymiarowym układzie współrzędnych: najmniejszy promień poru, największy promień poru i objętość poru o określonych wyżej wymienionych wymiarach. Stwierdzono, że w glebach o małym zagęszczeniu mechanicznym istnieje duża ilość porów o znacznej różnicy między $r_{\max}$ i $r_{\min}$. Wraz ze wzrostem zagęszczenia mechanicznego kształt porów staje się bardziej regularny.

Konstankiewicz (28) badała wpływ obciążenia na rozkład porów w glebie o różnej wilgotności. Dla powietrznie suchej gleby wytworzonej z lessu wyznaczono charakterystykę wodną (ssanie-wilgotność). Po ustaleniu się równowagi przy każdym zadanym ssaniu próbkę poddawano obciążeniu w edometrze z odpływem wody. Dla trzech stosowanych ciśnień (1, 2 oraz 3 kg/cm^2) wykreślono krzywe konsolidacji (zależność osiadania próbki h w czasie t). Dla każdej z pięciu wilgotności uzyskano trzy proste, których kąt nachylenia był mniejszy dla większych obciążeń. Przy mniejszych wilgotnościach różnica w kącie nachylenia była mniejsza. Dla różnych wilgotności, przy tym samym obciążeniu, proste obejmowały większy zakres osiadania w miarę zmniejszania wilgotności próbki. Przy każdej wilgotności i po każdym odkształceniu badano rozkład porów w glebie, używając porozymetru rtęciowego. Całkowita objętość porów malała w miarę wzrostu obciążenia przy każdej wilgotności. Największe różnice wystąpiły między obciążeniem 1 i 2 kg/cm^2 , a dla obciążeń 2 i 3 kg/cm^2 różnice były nieznaczne. Przy tych samych obciążeniach, lecz różnych wilgotnościach, występowało zmniejszenie objętości porów w miarę ubytku wilgotności, z jednym wyjątkiem $p_F = 2,0$ (górna granica wody dostępnej dla roślin). Udział procentowy porów o tych samych rozmiarach przy różnych obciążeniach wyraźnie zmieniał się między obciążeniem 1 a 2 i 3 kg/cm^2 . Między dwoma ostatnimi obciążeniami różnice były znikome.

BADANIA PROWADZONE NA WĘGRZECH

Największym ośrodkiem badań w zakresie mechaniki gleb na Węgrzech jest Instytut Geotechniki Politechniki Budapeszteńskiej, gdzie dyrektorem jest Kezdi. Niektóre instytuty interesują się

fizycznymi właściwościami gruntu pod kątem gleboznawstwa rolniczego, badając zjawiska między powierzchnią gleby a pojazdami oraz narzędziami uprawowymi.

Głównym celem prac prowadzonych w Katedrze Mechaniki Uniwersytetu Rolniczego w Gödöllő wg Huszara (23) jest poszukiwanie właściwego modelu zjawisk reologicznych w glebach poddanych działaniu sił. Najprościej jest przyjąć liniową zależność między naprężeniem, odkształceniem i ich pochodnymi. Najpopularniejszym modelem spełniającym powyższe założenia jest model Poyntinga-Thomsona (standardowy). Badane są stałe reologiczne w jednoosiowym stanie naprężenia, realizujące w próbie pełzanie i relaksację. Wyniki wskazują, że założone prawo modelowe opisuje zjawiska mechaniczne w badanych materiałach z dobrym przybliżeniem.

Badania w zakresie teoretycznej mechaniki gleb prowadzi Müller i Asszonyi. Müller (32) wykazał, że reologiczne zachowanie się wielu rodzajów gleb może być z wystarczającym przybliżeniem opisane za pomocą modeli reologicznych składających się ze sprężyn i tłumików. Modele te we wszystkich przypadkach dają się sprowadzić do liniowego równania różniczkowego o stałym współczynniku, które w przypadku jednowymiarowym przybiera postać:

$$\sigma + \sum_{k=1}^n b_k \frac{d^k \sigma}{dt^k} = a_0 \varepsilon + \sum_{k=1}^m a_k \frac{d^k \varepsilon}{dt^k},$$

gdzie σ jest naprężeniem, ε odkształceniem, zaś a , b są stałymi. Przy pomocy transformacji Laplace'a można podzielić wszystkie modele na cztery klasy. Każdą klasę modeli charakteryzuje podobieństwo zachowania się ciała i kształtu równań opisujących je.

Inne podejście do zagadnień mechaniki reprezentuje Asszonyi (1). Wychodzi on z założenia, że konwencjonalne teorie geomechaniczne nie opisują dobrze zjawisk mechanicznych w glebach, traktując badany ośrodek jako jednorodny i izotropowy. Po odrzuceniu tych założeń autor przy pomocy termodynamiki sformułował ogólne równania mechaniki dla niejednorodnego i nieizotropowego ośrodka ciągłego. Z rozważań jego wynika, że stan mechaniczny nieskończonej półprzestrzeni można zdefiniować przy pomocy trzech wielkości podanych w funkcji miejsca i czasu, gęstości masy $\rho = \rho(\underline{r}, t)$, pola wektorowego przemieszczeń $\underline{u} = \underline{u}(\underline{r}, t)$ i pola tensorowego naprężeń $\underline{F} = \underline{F}(\underline{r}, t)$. Na mocy zasady zachowania momentu pędu tensor naprężenia jest symetryczny, więc należy określić 10 zmiennych skalarnych. Autor proponuje następujące równania:

1. Prawo zachowania masy:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \rho \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} = 0,$$

2. Prawo zachowania pędu:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} + \nabla \left(\rho \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} - \underline{F} \right) = \rho \underline{g},$$

3. Prawo fizyczne, czyli związek między polem przemieszczeń a polem naprężeń:

$$\underline{F} = \underline{L} \nabla \cdot \underline{u},$$

gdzie $\underline{L}$ jest macierzą współczynników Onsagera, a $\underline{g}$ - przyspieszeniem ziemskim. Prawo fizyczne jest w większości przypadków nieliniowe. Przedstawione zagadnienie można rozwiązać przy określonych warunkach początkowych i brzegowych.

W zakresie metod i techniki pomiarów cech mechanicznych gleb Csorba (7) przedstawia wyniki badań reologicznych przy pomocy urządzenia skonstruowanego w Katedrze Mechaniki Uniwersytetu Rolniczego w Gödöllő. Wysuszoną próbkę gleby gliniastej poddawano jednoosiowemu obciążeniu. Wyniki pomiarów pełzania i relaksacji dopasowywano numerycznie do modelu reologicznego ciała Poyntinga-Thomsona o równaniu:

$$\dot{\epsilon} = E \dot{\epsilon} + \lambda \dot{\epsilon} - \eta \dot{\sigma}.$$

Na stałe materiałowe E , λ , η wpływa wilgotność i naprężenie, dlatego efekty te warto śledzić oddzielnie.

Badania tych stałych przy różnych wilgotnościach i prędkościach wzrostu naprężenia wykonał Nagy (33). W pierwszym cyklu badań zmieniono prędkość obciążenia i stwierdzono względną stałość modułu sprężystości E oraz podobną tendencję zmian współczynników pełzania i relaksacji. Następnie zmieniono także wilgotność próbki. Wyniki potwierdzają przydatność modelu Poyntinga-Thomsona do opisu mechanicznego zachowania się gleby.

Z A K O Ń C Z E N I E

Dokonany przegląd badań nad wpływem maszyn i pojazdów na stan gleby pozwala sugerować kierunki dalszych prac.

Pogląd, czy warto koncentrować wysiłki na opracowywaniu bardziej precyzyjnych modeli reologicznych i poszukiwaniu równań stanu dla ośrodków wielofazowych, jest ogromnie kontrowersyjny. Wielu badaczy twierdzi, że trudności eksperymentalne i matematyczne związane z badaniami ośrodka tak złożonego, jakim jest gleba, są ogromne i będą one pochłaniać środki znacznie większe niż praktyczna przydatność tych wyników. Wydaje się jednak, że

stan zaawansowania w Polsce badań teoretycznych nad mechaniką ośrodków ciągłych i nad modelami prognostycznymi skłania ku kontynuowaniu tych prac, jednak należy się liczyć w najbliższej przyszłości z sukcesami jedynie w przypadku prostszych układów. Podobnie należy sądzić, że rozwijać się będą dość szybko teorie procesów skrawania i procesów trakcyjnych. Prace te będą wymagały znacznego skoncentrowania się na zagadnieniach metodycznych i poszukiwaniu nowych rozwiązań aparaturowych przydatnych w badaniach nad szybkimi odkształceniami i umożliwiających ocenę zjawisk lokalnych. Konieczne jest również opracowanie fizykochemicznej interpretacji charakterystyk mechanicznych.

Powinny rozwijać się też dalej badania nad geometrycznym modelowaniem coraz bardziej złożonych elementów roboczych oraz procesów wielokrotnego odkształcenia, typowego dla warunków rolnictwa. Sądzić należy ponadto, że konieczne jest wspólne wykorzystanie możliwości badawczych specjalistów agrofizyków i naukowców zajmujących się problemami maszyn budowlanych, górniczych i fundamentowaniem.

W programie przyszłych badań szczególną jednak uwagę należy zwrócić na fizyczną interpretację skutków oddziaływania maszyn, co jest niezmiernie ważne ze względu na swoje następstwa dotyczące procesów rolniczych. Jakkolwiek bowiem nie rozwijałyby się badania podstawowe, należy pamiętać, że straty ponoszone wskutek nieznanomości oddziaływania techniki uprawy gleby na przyszłe plony mają największe znaczenie. Dlatego poznanie tych zjawisk wymaga niezmiernie szczegółowych systematycznych badań, na których winny się koncentrować szczególnie duże wysiłki i środki.

Jako pilne zadania na najbliższą przyszłość można wysunąć następujące:

- 1) poszukiwanie nowych teorii zjawisk mechanicznych w rozdrobnionym ośrodku glebowym, szczególnie dla dużych deformacji;
- 2) opracowywanie nowych metod i przyrządów do pomiarów fizycznych właściwości gleb;
- 3) badanie fizycznych skutków działania maszyn na glebę.

PIŚMIENNICTWO

1. Asszonyi Cs.: Ideas about a new geomechanical theory, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
2. Balassy Z.: Education on soil mechanics, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
3. Bernacki H.: Zagadnienia prędkości orki, R.N.R. 1958, 67-C-3.
4. Bojanowski W.: The test of strenght properties of the soil medium in the combined state of stress, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
5. Brach J.: Teoretyczne podstawy skrawania gruntów w maszynach do robót ziemnych, Arkady 1960.
6. Brach J.: O dwóch modelach rozkładu naprężeń, Archiwum Budowy Maszyn, 1961.
7. Csorba L.: Rheological investigation of the agricultural soils, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
8. Dechnik I., Grochowicz M., Orłowski R., Walczak R.: An electromagnetic apparatus for determination of stickiness of soil, Pol. J. Soil. Sci., 1971, Vol. 4, No 1.
9. Dobrzański B., Dechnik I., Pukos A., Walczak R.: The new apparatuses for measurement of physico-mechanical soil properties, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
10. Dobrzański B., Malicki M., Orłowski R., Walczak R.: Lepkościomierz glebowy, Patent PRL. P - 143927.

11. Domżał H., Malicki M.: A stand to measure the cundurance under the condition of a constrained, increasing deformation at a one chanal registration of the results, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
12. Domżał H.: Wpływ wilgotności na agrofizyczne właściwości rędzin wytworzonych ze skał kredowych Wyżyny Lubelskiej, Praca doktorska, W.S.R. Lublin, 1970.
13. Drescher A.: Wpływ nagłej zmiany prędkości odkształcenia... Arch. Inż. Łąd. 1966, XII. 3.
14. Gliński J., Walczak R.: Urządzenie do badania zwięzłości gleby i gruntu, Patent PRL, P - 159649.
15. Gołogurski T.: Die Technologieschen Prozesse bei der Bodenbearbeitung, Nakładem D.E. Friedleina, 1913.
16. Haman J.: O potrzebie studiów nad mechaniką gleb, Maszyny Rolnicze 1959, 1.
17. Haman J.: Studium nad dwoma przypadkami drgań samowzbudnych, Annales UMCS, 1961, sectio E, vol. XIV.
18. Haman J.: Wpływ szybkości orki i wilgotności gleby na pracę jej odkształcenia objętościowego, Annales UMCS, 1955, sectio E, vol. X.
19. Haman J., Gawda H., Pietruszewski S., Zdanowicz A.: The application of some measurement techniques to study deformations in soils, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
20. Haman J., Pukos A.: The influence of agricultural technique on the condition of soils, Zeszyty Problem. P.N.R., 1975, 168.
21. Haman J., Zdanowicz A.: O potrzebie rozszerzania studiów nad reologią materiałów w rolnictwie, R.N.R., 1968, 68-C-2.
22. Hawrysz M., Szymańska B., Wojtkiewicz H.: Unitary mining resistances as the indices of workability of soils for esti-

- mation of internal loads of mining elements, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
23. Huszar I.: Soil mechanics in agriculture, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
 24. Kanafojski C., Ptaszyński S.: Z teorii cięcia prostoliniowym ostrzem, Biuletyn IMER, 1965, Nr 4.
 25. Karczewski T., Kowal J.: Zastosowanie metody pochłaniania promieni do pomiaru konsolidacji gleby pod kołami maszyn, R.N.R. 1973, 69-C-2.
 26. Kisiel., Lysik B.: Zarys reologii gruntów, Arkady, Warszawa 1966.
 27. Kołodziej W., Piróg J.: Substantial characterisation of soils while ballasted, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
 28. Konstankiewicz K.: The influence of deformation on pore size distribution in the soil of various moisture, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
 29. Kowaliński S.: Opory jednostkowe jako wyznaczniki agromechanicznych kategorii ciężkości gleb, Mechanizacja Rolnictwa, 1956, t. 3, z. 6.
 30. Kozicz J.: Wpływ ugniatającego działania kół w różnym stopniu obciążonego ciągnika na właściwości fizyczne gleby oraz na wzrost, rozwój i plon niektórych roślin uprawnych, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1958, 112.
 31. Martini Z.: Rozważania dotyczące teorii pracy narzędzi rolniczych, R.N.R., 1955, 71-F-1.
 32. Müller Z.: Classification of the rheological models consisting of springs and damps, Zeszyty Problem. P.N.R., 1975. 168.
 33. Nagy S.: Measurement of the mechanical constants of soils, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.

34. Pukos A., Walczak R.: Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb, Problemy Agrofizyki, 1973, nr 7.
35. Rząsa S., Bender J.: Wyniki wstępnych badań nad wpływem uprawy mechanicznej i wpływem niektórych roślin uprawnych na zwięzłość, Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk Wydział Nauk Rolniczych i Leśnych 1962, t. 12, z. 3.
36. Słowińska-Jurkiewicz A.: Relationship between the coefficient of friction soil - metal depending on the characteristics of the soil and on the kind of metal, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
37. Sołtyński A.: Mechanika układu pojazd - teren, M.O.N., Warszawa, 1966.
38. Sołtyński A.: Scalar dependences by compaction forces acting on soil, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
39. Stępkowska E., Kwaśnik A.: Comparison of London - Van der Waals interactions with the shear strength of clays, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
40. Stępkowska E., Wojnicki J.Z.: Estimation of interparticle distances and long range particle interactions in saturated clays, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
41. Stopyra L.: Wpływ szybkości skrawania na wydajność i opory pracy maszyn ziemnych, Biuletyn W.A.T., 1951, nr XLV.
42. Stopyra L.: Niektóre problemy dotyczące teorii pługów okopowych, Biuletyn W.A.T., 1960, nr 11/12.
43. Stopyra L.: Analiza metod zwiększania wydajności pługów okopowych, Referaty V Międzynarodowej Konferencji Mech. Rol. Ziem., Warszawa, 1965, II - A - 52.
44. Szwał S.: A possibility of spatial model utilization for description of soil deformation processes, Zesz. Probl. P.N.R., 1975, 168.

45. Sz waj S.: Podstawowe badania w zakresie mechaniki gruntów w zastosowaniu do maszyn rolniczych, R.N.R., 1966, 68-C-1.
46. Sz waj S.: Wytrzymałość gruntów na ścinanie przy szybkich odkształceniach, Arch. Bud. 1964, XI, 3.
47. Turski R., Domżał H., Słowińska A.: Zależność tarcia wewnętrznego od wilgotności gleb wytworzonych z różnych skał macierzystych, Roczn. Glebozn. 1972, t. XXIII, z. 1.
48. Walczak R.: The effect of soil compaction on water bounding energy, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
49. Walczak R., Orłowski R., Pukos A.: A manual spring-penetrometer of soil with a recorder, Pol. J. Scil. Sci., 1973, Vol. 6, No. 2.
50. Weres S.: Wpływ próchnicy na opory jednostkowe gleby, R.N.R., 1966, 68 - C-1.
51. Winek H.: Metody obliczania oporów skrawania gruntów. Zesz. Naukowe Politechniki Warszawskiej, Mechanika, 1963, 12.
52. Wojtkiewicz H.: Investigations of scraping resistance of a cohesive soil, Zeszyty Problemowe P.N.R., 1975, 168.
53. Zdanowicz A.: Analiza drgań samowzbudnych narzędzia w procesie skrawania gleby, Dysertacja, Politechnika Krakowska 1965.
54. Zdanowicz A.: Podstawowe problemy mechaniki procesu skrawania gruntów narzędziami rolniczymi, R.N.R., 1972, D - 136.
55. Zieliński M.: Teoria pługa, obsypnika i brony, Nakład własny. Warszawa 1884.

SPIS TREŚCI

	Str.
Wstęp	5
Badania prowadzone w Polsce	5
Badania prowadzone na Węgrzech . .	24
Zakończenie	27
Piśmiennictwo	29

Dotychczas ukazały się następujące numery
Probleatów Agrofizyki

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa.
13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie.
14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb.

Problemy Agrofizyki można nabywać w Księgarni ORPAN -
Pałac Kultury i Nauki, 00-901 Warszawa.

**ZASTOSOWANIE ELEKTROD SELEKTYWNYCH
W BADANIACH GLEBOZNAWCZYCH**

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI

16

WROCLAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

PROBLEMY AGROFIZYKI

16

JAN GLIŃSKI, ZOFIA STĘPNIEWSKA

ZASTOSOWANIE ELEKTROD SELEKTYWNYCH W BADANIACH GLEBOZNAWCZYCH

**WROCLAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

1975

Komitet Redakcyjny
BOHDAN DOBRZAŃSKI (przewodniczący)
JAN GLIŃSKI, BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował **ZYGMUNT ZIEMBA**
Redaktor techniczny **KAZIMIERZ ROSIAK**

Wykonano z oryginałów tekstowych
dostarczonych przez Zakład Agrofizyki

Wszelkie prawa zastrzeżone. Printed in Poland

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1975.
Nakład: 540 egz. Objętość: ark. wyd. 2,30, ark. druk. 3,63.
Papier offset. kl. III, 70 g, 61×86. Wykonano w lipcu 1975.
Wrocławska Drukarnia Naukowa. Zam. 4195/75-A-14 Cena zł 20. —

W S T Ę P

Wobec rosnącego zapotrzebowania na nowoczesne rozwiązania analityczne - szybkiego pomiaru aktywności jonów w roztworze (17) - kilka ośrodków na świecie od wielu lat kontynuuje badania nad opracowywaniem elektrod selektywnych membranowych.

Z ważniejszych firm należy wymienić: Beckman (3,9), Coleman (12), Corning Glass Works (13), Foxboro (26), Orion Research (52), Radiometer (43,60,61), Philips Gloeilampenfabrieken (54), Monokrystaly (73), Radelkis Elektrochemical Instruments (59), Research Institute for Single Crystals Turnov. W ostatnich latach również w Polsce Instytut Podstawowych Problemów Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (34) oraz Zakład Chemii Analitycznej i Instrumentalnej UMCS w Lublinie (16) podjęły prace nad konstrukcją tych elektrod.

Pierwszą elektrodą membranową - czułą na jony wodorowe - była elektroda szklana opracowana przez Habera i Klemensiewicza w r. 1909, (cyt. za Carlsonem 10), stosowana również obecnie do pomiarów pH.

Eisenman i inni (19,20,22,50) prowadzili systematyczne badania nad właściwościami jonowymiennymi szkła membranowego i wykazali, że selektywność elektrody szklanej zależy zasadniczo od składu szkła i wzajemnych stosunków $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$. Przez dobór odpowiednich proporcji tych składników udało się uzyskać elektrodę o wysokiej specyficzności dla Na^+ , zupełnie dobrej dla K^+ i zadawalającej dla Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ i Tl^+ , a w pewnych zastosowaniach nawet dla kationów dwuwartościowych (21). Udało

się również otrzymać elektrodę szklaną selektywną dla NH_4^+ , po wprowadzeniu domieszki ZnO do układu $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$.

Pierwszą elektrodę z ciekłym wymiennikiem jonowym skonstruował Sollner i Shean (69,70). Membrana tej elektrody reagowała nieselektywnie prawie na wszystkie kationy.

Pungor i Hallos-Rokosinyi otrzymali w r. 1961 pierwszą elektrodę jonoselektywną zawierającą heterogenną membranę (55). Elektrodę o membranie będącej monokryształem otrzymali Frant i Ross (27).

W trakcie badań nad serią antybiotyków spowalniających oksydacyjną fosforylację w mitochondriach (40) stwierdzono, że w obecności jonów metali alkalicznych, następuje wzrost specyficznego potencjału elektronowego na biologicznych membranach (47). Ten fakt doprowadził do rozwoju badań nad elektrodami selektywnymi dla jonów niektórych metali alkalicznych (72), z drugiej strony do poznania procesu przenoszenia jonów przez membrany biologiczne podczas oksydacyjnej fosforylacji (47,49).

Membranę z ciekłym wymiennikiem typu anionowego, selektywną dla dwuwartościowych kationów, uzyskał jako pierwszy Ross (65).

Podczas ostatnich 8 lat otrzymano wiele nowych elektrod. Zawierają one ciekły wymiennik jonowy lub też membranę będącą monokryształem albo mieszaniną kryształów.

PODZIAŁ I BUDOWA ELEKTROD SELEKTYWNYCH

Klasyfikację elektrod selektywnych można przeprowadzić ze względu na stan fizyczny substancji, z których uformowana jest membrana, albo na rodzaj substancji będącej wymiennikiem jonowym membrany.

Najczęściej spotykany podział dotyczy stanu fizycznego membrany. Wyróżnia się:

- 1) Elektrody ze stałą membraną. Membrana może być homogenna (pojedynczy kryształ, substancja krystaliczna, szkło) lub heterogenna, gdzie substancja krystaliczna jest wbudowana w matrycę, wykonaną z odpowiedniego polimeru (guma silikonowa, polichlorek winylu).
- 2) Elektrody z ciekłą membraną. W tym przypadku elektroda posiada membranę wysyconą cieczą - nierozpuszczalną w wodzie, w której rozpuszczona jest substancja zdolna do wymiany jonów w roztworze, w którym umieszczona jest elektroda selektywna. Substancja ta assocjuje bądź kompleksuje jon, wobec którego elektroda jest selektywna.
- 3) Elektrody gazowe - o membranie przepuszczalnej dla gazów, działające jak elektrody do pomiaru pH.

Spośród elektrod selektywnych obecnie dostępnych w handlu (tabela 1), najszerszy asortyment prezentuje firma Orion (21 rodzajów elektrod) i Beckman (15 rodzajów).

Elektrody stałe

Opracowana przez Ruzicka uniwersalna elektroda stała (ryc.1) posiada hydrofobowy płaszcz teflonowy oraz materiał elektroaktywny na wewnętrznej powierzchni elektrody. W zależności od potrzeb, przez dobór odpowiedniego materiału elektroaktywnego (srebro, miedź metaliczna, mieszanina Cu_2S i Ag_2S , AgCl i Ag_2S , grafit, hydrochinon) elektroda staje się czuła na jony Ag^+ , Cl^- , Br^- , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Na^+ .

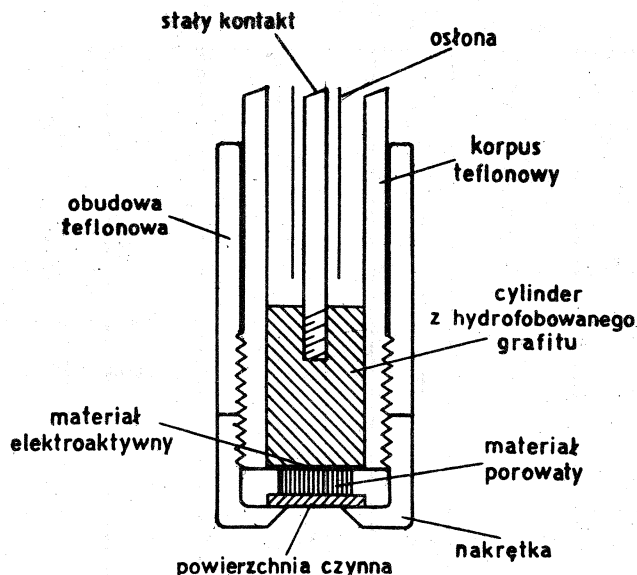
Wśród elektrod stałych dobrymi parametrami odznaczają się elektrody krystaliczne, np. halogenowe firmy Orion (ryc. 2).

Tabela 1. Elektrody selek

Elektroda	Orion Research Inc. USA		
	typ	zakres stosow. mol/l	jony interferencyjne
Ag^+	stała	10^0-10^{-7}	Hg^+
Na^+	st., przepł.	10^0-10^{-6}	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+$
K^+	ciekła	10^0-10^{-5}	$\text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{Ag}^+$
Me^{+2}	ciekła	10^0-10^{-8}	$\text{Zn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Ba}^{+2}, \text{Na}^+$
Cd^{+2}	stała	10^0-10^{-7}	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$
Ca^{+2}	ciekła, przepł.	10^0-10^{-5}	$\text{Zn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Pb}^{+2}, \text{Mg}^{+2}$
Cu^{+2}	stała	10^0-10^{-7}	$\text{S}^{-2}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{+2}, \text{Cl}^-$
Pb^{+2}	stała	10^0-10^{-5}	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$
Cl^-	przepł. cie- kła kryst.	10^0-10^{-5}	$\text{J}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{F}^-, \text{SO}_4^{-2}, \text{HCO}_3^-$
Br^-	stała	$10^0-5 \times 10^{-6}$	$\text{S}^{-2}, \text{J}^-$
J^-	stała	$10^0-2 \times 10^{-7}$	S^{-2}
F^-	st. komb.	10^0-10^{-6}	OH^-
NO_3^-	ciekła	$10^{-1}-10^{-5}$	$\text{J}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{-2}, \text{CO}_3^{-2}, \text{ClO}_4^-$
ClO_4^-	ciekła	$10^{-1}-10^{-5}$	$\text{J}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$
SCN^-	stała	$10^0-5 \times 10^{-6}$	$\text{CH}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{NH}_3, \text{S}_2\text{O}_3^{-2}, \text{CN}^-, \text{S}^{-2}$
NH_3 vel NH_4^+	gaz	10^0-10^{-6}	wolne aminy
SO_2	gaz	$10^{-2}-5 \times 10^{-6}$	wolne kwasy
CN^-	kryst.	$10^{-2}-10^{-6}$	$\text{J}^-, \text{Cl}^-, \text{S}^{-2}$
S^{-2}	stała	10^0-10^{-7}	Hg^{+2}

tywne będące w handlu

Beckman RFN	Radekis Elektrochem. Inst. Węgry	Inst. Monokrystal Turnov CSRS	Colleman Inst. May- wood USA	Corning Glass Works Anglia	Nat. Inst. Lebor. Rockville	Arthur Thomas Inc. Philadel- phia	Phillips Holandia	Radiometer Dania
stała	st.het.	st.kryst.	stała	-	stała	-	st.kryst.	-
szklana	-	-	-	szklana	-	szklana	szklana	szklana
żel., szk.	-	-	-	szklana	-	szklana	szklana	-
ciekła	-	-	-	ciekła	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
żel. ciekła	-	-	-	ciekła	-	-	-	-
stała	-	st.kryst.	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
stała	st.het.	-	stała	-	stała	-	st.kryst.	st.kryst.
stała	st.het.	-	-	-	-	-	st.kryst.	stała
stała	st.het.	st.kryst.	-	-	stała	-	st.kryst.	stała
stała	-	st.kryst.	-	stała	stała	-	-	stała
żel. ciekła	-	-	-	-	-	-	-	-
ciekła	-	-	-	-	-	-	-	-
ciekła	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	szklana	-	-	-	stała
-	-	-	-	-	-	-	st.kryst.	stała
stała	-	-	-	-	-	-	-	-
stała	st.het.	st.kryst.	stała	-	stała	-	-	-

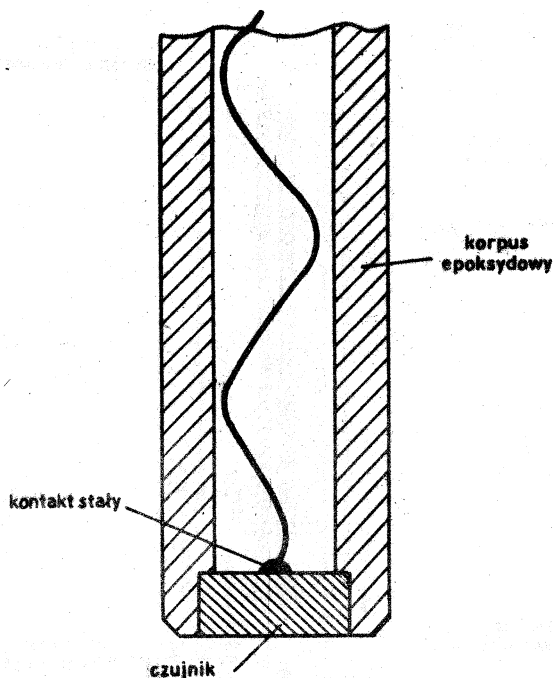


Ryc. 1. Elektroda stała uniwersalna wg Ruzicka (66)

Elektroda taka posiada zewnętrzny korpus z odpornego tworzywa (np. epoksyd) oraz czujnik, którym może być pojedynczy kryształ (np. AgCl), mieszanina kryształów (np. Ag_2S i CuS) lub układ polikrystaliczny. Czujnik jest połączony na stałe przewodem łączącym elektrodę z miernikiem. Prosta konstrukcja, duża trwałość krystalicznego czujnika, odporność na kwasy, ługi i temperaturę sprawia, że elektroda ta jest bardzo wygodna w użyciu.

Elektrody cieczowe

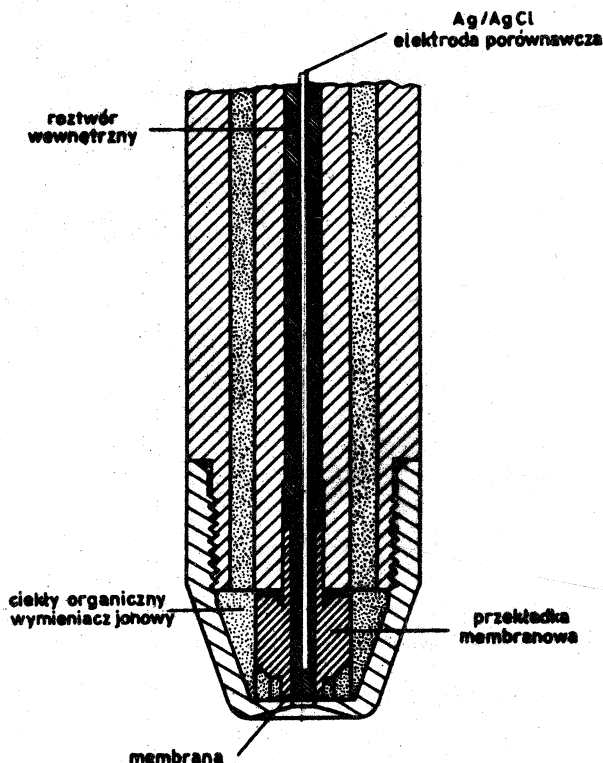
Często używanymi elektrodami do oznaczeń NO_3^- , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} są elektrody cieczowe (68). Elektroda np. azotanowa (ryc.3) jest zbudowana z dwu części: wewnętrznej zawierającej elektrodę odniesienia Ag-AgCl zanurzoną w wodnym roztworze chlorków i azotanów, oraz części zewnętrznej zawierającej ciekły wymiennicz jonowy



Ryc. 2. Elektroda halogenowa Orion

np. pochodną 1-10 fenantroliny wp-nitrocymenie. Wymieniacz jonowy jest oddzielony od roztworu mierzonego porowatą membraną (np. z octanu celulozy), która jest wysycona wymieniaczem jonowym.

Następnym udoskonaleniem elektrody cieczowej było skonstruowanie elektrody przepływowej (ryc. 4), zawierającej w swym korpusie równocześnie elektrodę odniesienia Ag-AgCl zanurzoną w wodnym roztworze wewnętrznym. Kontakt między roztworem mierzonym a wewnętrznym elektrody odniesienia następuje poprzez porowatą membranę wysyconą wymieniaczem jonowym. Elektroda ta nadaje się do oznaczeń w małych próbkach 0,2 ml i zapewnia pomiar w warunkach anaerobowych, co ma szczególne znaczenie przy pomiarach



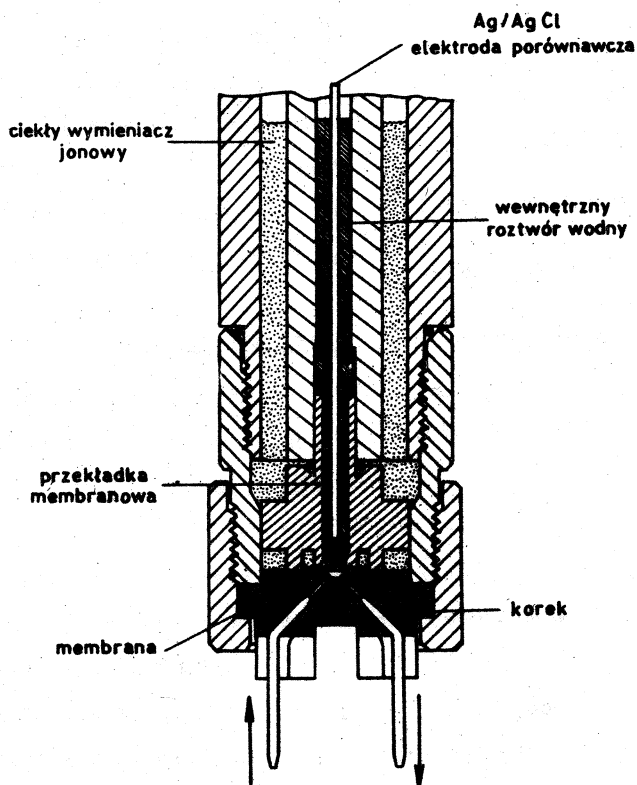
Ryc. 3. Elektroda membranowa cieczowa Orion

w cieczach biologicznych. Elektroda przepływową można określać aktywności: Ca^{+2} , Cl^- , K^+ , Na^+ , a także NH_4^+ .

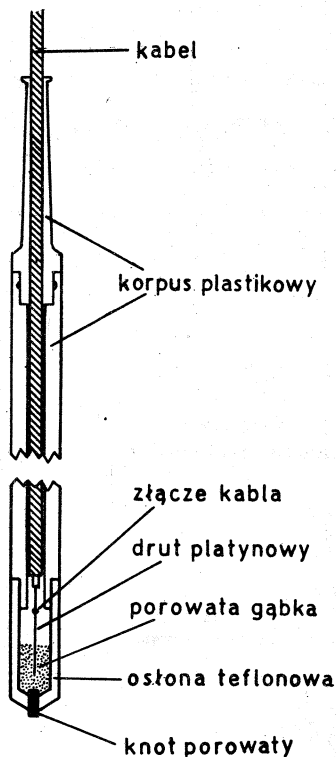
Davies (15) przedstawił elektrodę azotanową, której membrana wykonana jest z polichlorku winylu z wbudowanym wymiennikiem jonowym. Okazała się ona bardziej trwała (3-miesiące) i wykazała lepsze nachylenie krzywej kalibracyjnej (około 57 mV na dekadę) niż elektroda Orion nr 92-07 i Corning nr 4761134.

Opracowana ostatnio przez Hulanickiego (36) elektroda do oznaczeń azotanów (ryc. 5) wydaje się szczególnie wygodna w użyciu. Posiada ona zamiast membrany porowatą gąbkę będącą polime-

rem naturalnym lub syntetycznym. Zakończona jest ona porowatym knotem wysyconym ciekłym wymiennikiem jonowym np. pochodną fenantroliny. Elektroda ta może być ustawiana w trakcie pomiaru horyzontalnie, dzięki czemu nie gromadzą się na niej bańki powietrza, co zwykle towarzyszyło elektrodom membranowym. Elektrodę tę ponadto charakteryzuje długi czas życia - 5 miesięcy. Poza tym wysoka selektywność, szeroki zakres pH pracy stawia ją wysoko wśród dotychczas spotykanych elektrod.



Ryc. 4. Elektroda przepływowa Orion



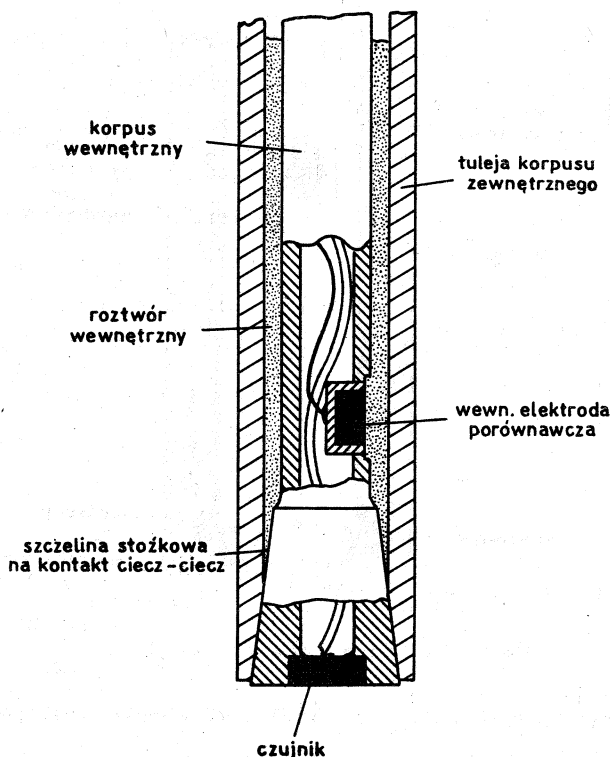
Ryc. 5. Elektroda azotanowa wg Hulanickiego (36)

SO_2). Elektroda taka reaguje na zmiany pH wywołane wtargnięciem gazów przez mikroporowatą membranę, o średnicy poniżej $1,5 \mu\text{m}$, do roztworu wewnętrznego. Znajdujący się wewnątrz elektrody element odniesienia umożliwia określenie zmiany pH bez używania dodatkowej elektrody porównawczej (ryc. 7). Dalszym udoskonaleniem, zmniejszającym straty, wynikające z ułatniania się gazów, była elektroda (ryc. 8) opracowana przez Ruzicka (67). Wewnątrz korpusu tej elektrody wmontowany jest kubek polietylenowy, w którym

Na ryc. 6 przedstawiono elektrodę kombinowaną służącą do pomiaru F^- , Cl^- , Na^+ oraz warunków oksydoredukcyjnych. Elektroda taka zawiera wewnątrz elektrodę odniesienia oraz czujnik (sensing element). Jest nim element elektroaktywny, będący najczęściej substancją krystaliczną (solid state). Posiada on zaledwie 13 mm średnicy i może być użyty w bardzo małych próbkach. Do pomiaru wystarczy zaledwie 10 μl próbki. Elektroda może być wykorzystana do oznaczeń np. poziomu chlorków na wilgotnym elektroforogramie.

Elektrody gazowe

Ciekawym rozwiązaniem było skonstruowanie elektrody do określania stężenia gazów (NH_3 , CO_2 ,

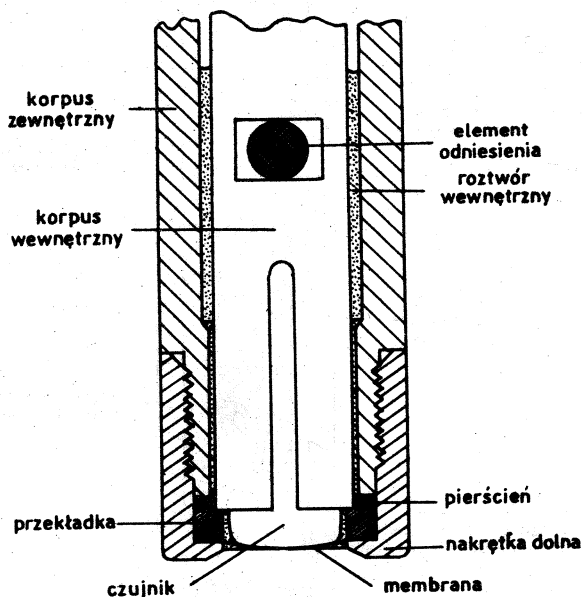


Ryc. 6. Elektroda kombinowana Orion

umieszczona próbka, stale mieszana, pozostaje w równowadze z fazą gazową. Elektrody szklana i porównawcza znajdujące się wewnątrz płaszcza teflonowego, umożliwiają określenia zmian pH w roztworze spowodowanych rozpuszczaniem się przenikającego gazu przez hydrofobową membranę.

Elektrody odniesienia

Pomiary potencjometryczne przy użyciu elektrod selektywnych stawiają szczególne wymagania elektrodom odniesienia. Nie mogą być one zwykłymi elektrodami kalomelowymi stosowanymi do oznaczeń pH.

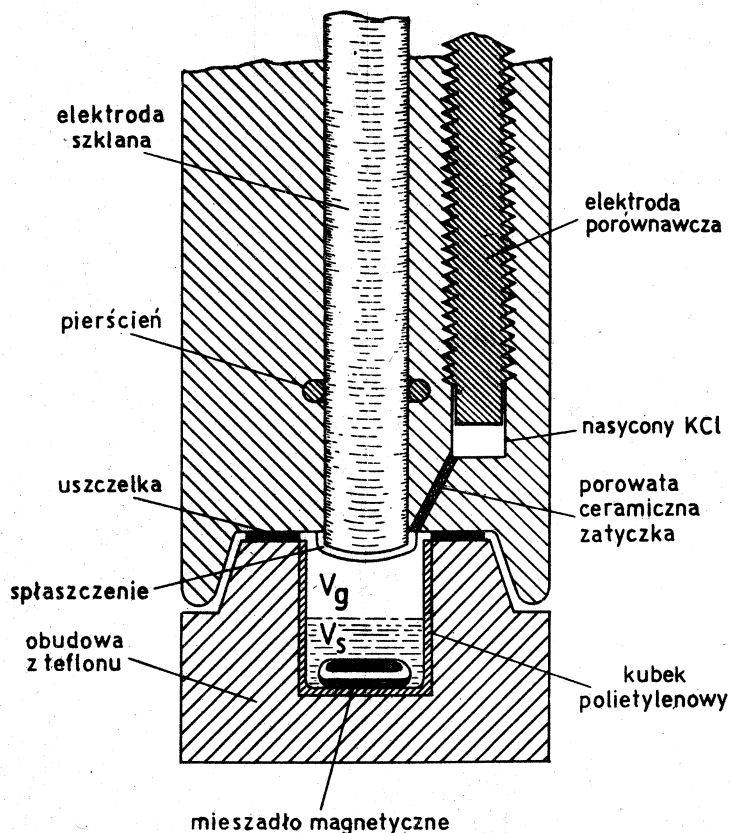


Ryc. 7. Elektroda gazowa Orion

W przypadku pomiarów pH błąd 1 mV wywołuje zaledwie zmianę pH o 0,017 jednostki, natomiast przy pomiarach aktywności jonów jednowartościowych elektrodami selektywnymi błąd ten w temp. 25°C wynosi 4%, a dla jonów dwuwartościowych 8%. Elektroda odniesienia musi być ponadto odporna na efekt mieszania, który towarzyszy stale oznaczeniom potencjometrycznym. To wymaganie eliminuje większość elektrod kalomelowych spotykanych w handlu.

Elektroda odniesienia powinna również odznaczać się małym wyciekem, aby nie zanieczyszczać analizowanej próbki roztworem wewnętrznym. Przy oznaczeniach np. chlorków, czy też potasu, wyciek stężonego KCl z elektrody, nawet w małych ilościach, gwałtownie zmienia wynik analizy.

Dlatego też zbudowano elektrody o podwójnym złączu. Pomiedzy roztworem wewnętrznym i mierzonym umieszczony jest mostek soli,

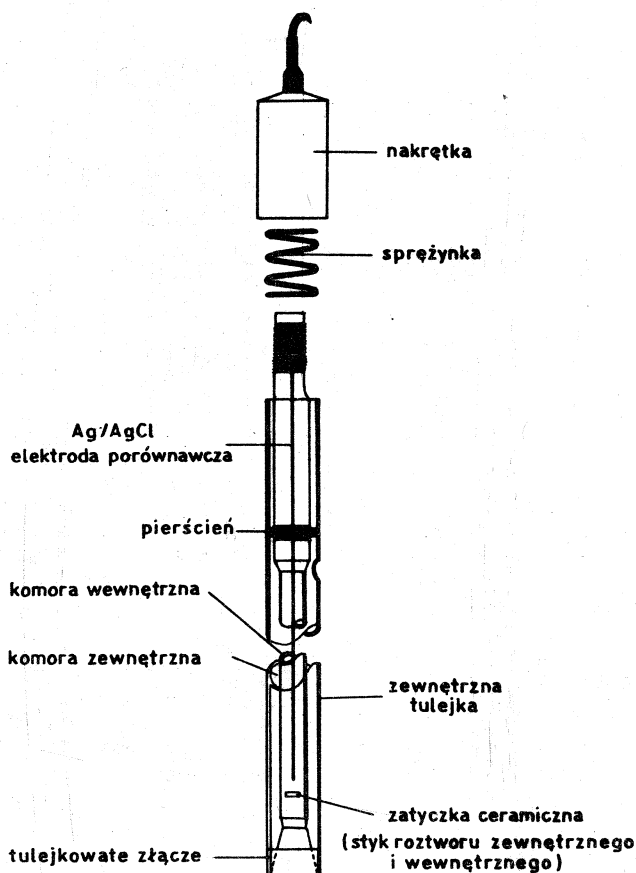


Ryc. 8. Elektroda gazowa wg Ruzicka (67)

której jony nie wpływają w sposób znaczący na wartość aktywności określanego jonu. Elektroda o podwójnym złączu Orion nr 90-016 (ryc. 9) spełnia całkowicie stawiane wymagania. Przez dobór odpowiedniej soli na mostek złącza, można niemal całkowicie wyeliminować błąd spowodowany wyciekami.

Aparatura pomiarowa

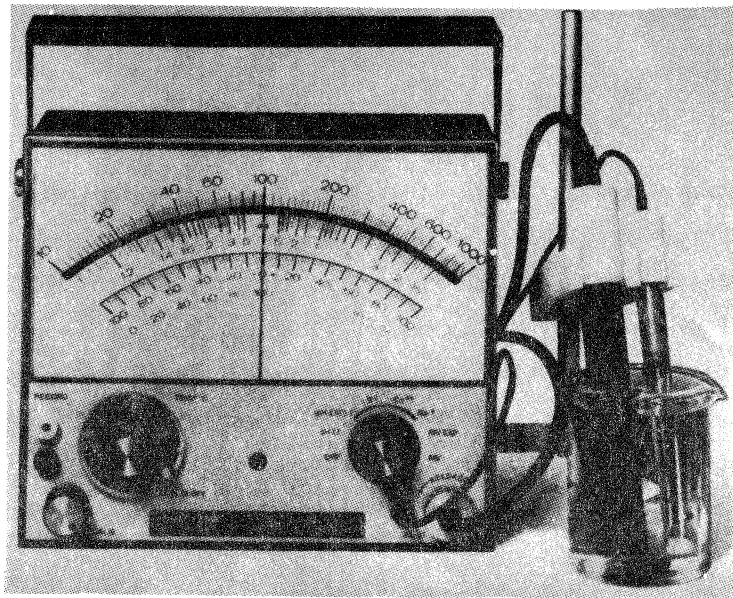
Stosunkowo duży opór wewnętrzny elektrod (1 meg Ω dla Cl^- , 25 meg Ω dla Ca^{+2} , 30 meg Ω dla NO_3^- , 250 meg Ω dla K^+ oraz



Ryc. 9. Elektroda odniesienia Orion

100 meg Ω dla NH_3) wymaga miernika potencjału o dużym oporze wewnętrznym, znacznie przewyższającym opór elektrody, rzędu $10^{15} \Omega$ i małym poborze prądu 10^{-12} amp. Ponadto miernik taki musi wykazywać dużą czułość, by błąd oznaczania nie był duży. Przedstawione warunki spełnia pH-metr polskiej produkcji N-512 oraz polecane przez firmę Orion: mierniki serii 400 (zasilane bateriami), model 701 (z automatyczną regulacją temperatury), model 801

(o szerokim zakresie pH i dużej dokładności pomiarów), model 751 (umożliwiający rejestrację zmian analizowanej próbki w czasie). Jeden z mierników firmy Orion (model 407) przedstawiono na ryc. 10.



Ryc. 10. Analizator jonów Orion model 407

TEORIA DZIAŁANIA ELEKTROD SELEKTYWNYCH

Elektrody selektywne, jak już wspomniano, służą do bezpośredniego pomiaru aktywności jonów. Z tego powodu są one przydatne do badania reakcji fizykochemicznych zachodzących w glebach.

Zależność pomiędzy wielkością aktywności a stężeniem jonów w roztworze przedstawia równanie Debye'a:

$$\log f = - Az^2 \sqrt{I}, \text{ gdzie:}$$

f - współczynnik aktywności jonowej równy stosunkowi aktywności (a) do stężenia (c), z - ładunek jonu, A - stała wynosząca 0,5092 w temp. 25°C, I - siła jonowa równa $1/2 \sum c_i z_i^2$.

Równanie to stosuje się do roztworów o sile jonowej mniejszej od 0,01 m/l. Dla roztworów o sile jonowej od 0,01 do 0,1 m/l stosuje się równanie Debye-Hückela:

$$\log f = \frac{-Az^2 \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}, \text{ gdzie:}$$

B - stała wynosząca 0,329; a - efektywna średnica jonów.

Ekstrakty glebowe na ogół nie wykazują większej siły jonowej niż 0,1 m/l. Są one mieszaniną elektrolitów różnych jonów, na które elektrody selektywne oddziałują wybiórczo.

Po zanurzeniu elektrody membranowej do roztworu, na granicy faz powstaje potencjał elektrochemiczny, który obejmuje standardowy wewnętrzny potencjał dwu elektrod E_1^0 i E_2^0 , potencjał membrany (E_m) i potencjał kontaktu cieczowego między elektrodą i roztworem (E_j):

$$E = E_1^0 + E_2^0 + E_m + E_j.$$

Omówione zostaną trzy przypadki związane z działaniem różnego typu elektrod.

Przypadek 1

Dla elektrody stałej, gdzie kontakt pomiędzy roztworem mierzonym (r) o aktywności a_1 i drutem przewodzącym następuje poprzez membranę krystaliczną k (pojedynczy kryształ np. AgCl lub mieszanina kryształów np. CuS i Ag_2S), potencjały elektrochemiczne jonu w roztworze i sieci krystalicznej dążą do wyrównania się:

$${}^{\text{u}}\text{Cl}^- (k) = {}^{\text{u}}\text{Cl}^- (r)$$

Wartości potencjałów elektrochemicznych jonów Cl^- w roztworze i kryształach określają równania:

$$\mu_{\text{Cl}^-}(\text{k}) = \mu_{\text{o}}(\text{k}) - zF\varphi(\text{k})$$

$$\mu_{\text{Cl}^-}(\text{k}) = \mu_{\text{o}}(\text{r}) - zF\varphi(\text{r}) + RT \ln a_1$$

W wymienionych równaniach: μ_{o} - standardowy potencjał, z - wartościowość jonu, F - liczba Faradaya, φ - potencjał chemiczny.

$$\mu_{\text{o}}(\text{k}) - zF\varphi(\text{k}) = \mu_{\text{o}}(\text{r}) - zF\varphi(\text{r}) + RT \ln a_1$$

$$\Delta\varphi = \varphi(\text{r}) - \varphi(\text{k}) = \frac{\mu_{\text{o}}(\text{r}) - RT \ln a_1 - \mu_{\text{o}}(\text{k})}{zF} =$$

$$\frac{\mu_{\text{o}}(\text{r}) - \mu_{\text{c}}(\text{k})}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln a_1 = \varphi_{\text{o}} - \frac{RT}{zF} \ln a_1$$

Ponieważ

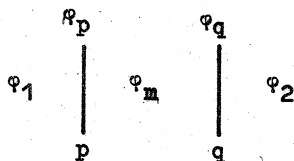
$\Delta\varphi = E$, więc:

$$E = E_{\text{o}} - \frac{RT}{zF} \ln a_1.$$

Wynika stąd, że za zmianę potencjału elektrody odpowiedzialna jest aktywność jonu w roztworze, z tym założeniem jednak, że inne jony nie wpływają na wielkość potencjału. W rzeczywistości tak nie jest. Funkcjonowanie elektrody zakłóca obecność innych jonów, które z osadem krystalicznym membrany tworzą trudno rozpuszczalny związek. W przypadku membrany z AgCl , jonami interferującymi będą: bromki, jodki i siarczki. Na ogół jednak elektrody z krystaliczną membraną wykazują dużą selektywność, ponieważ w przewodzeniu takiej membrany biorą udział jony mogące wbudować się w jej sieć krystaliczną. Muszą one więc wykazywać ładunek i promień jonowy podobny do jonu wbudowanego.

Przypadek 2

Dla elektrod z membraną (szkło, spiek ceramiczny, bibuła lub knot porowaty wysycony jonowymieniaczem) dzielącą dwa roztwory, potencjały elektrochemiczne po obu stronach membrany dążą do wyrównania się:



$$\mu_{Cl_1^-} = \mu_m$$

$$\mu_{Cl_2^-} = \mu_m$$

Stąd:

$$\mu_{Cl_1^-} = \mu_{Cl_2^-}$$

Potencjał elektrochemiczny jonu w roztworze 1 i 2 określają równania:

$$\mu_{Cl_1^-} = \mu_{Cl^-}^0(r) + RT \ln a_1 - zF\varphi_1$$

$$\mu_{Cl_2^-} = \mu_{Cl^-}^0(r) + RT \ln a_2 - zF\varphi_2$$

Po porównaniu stronami otrzymujemy:

$$\mu_{Cl^-}^0(r) + RT \ln a_1 - zF\varphi_1 = \mu_{Cl^-}^0(r) + RT \ln a_2 - zF\varphi_2$$

a stąd:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT \ln a_2 - RT \ln a_1}{zF}$$

Ponieważ

$$\varphi_2 - \varphi_1 = E$$

więc:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

W tym przypadku zmiana potencjału elektrody jest zależna od stosunku aktywności jonu po obu stronach membrany.

Gdy

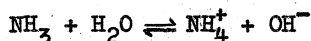
$$a_1 = \text{const.} \quad \ln a_1 = A$$

$$E = A + \frac{RT}{zF} \ln a_2$$

Przy zachowaniu więc stałego roztworu wewnętrznego elektrody, kontaktującego się z membraną, można uważać, że potencjał elektrody jest miarą aktywności jonu w roztworze.

Przypadek 3

Szczególnego rozpatrzenia wymaga elektroda gazowa, w której korpus wbudowana jest zwykła elektroda do pomiaru pH (67), reagująca na zmianę kwasowości wywołaną wtargnięciem gazu (NH_3 , SO_2) przez hydrofobową membranę. Gaz (np. NH_3), rozpuszczając się, reaguje z wodą roztworu wewnętrznego - powodując zmianę pH:



Zależność między rozpuszczonym amoniakiem i jonem hydroksylowym ujmuje stała:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \text{constant}$$

Ponieważ w roztworze wewnętrznym stężenie NH_4Cl jest duże, zatem stężenie jonu NH_4^+ praktycznie nie ulega zmianie:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] \cdot \text{const.}$$

Potencjał elektrody jest więc związany ze zmianą stężenia jonu hydroksylowego równaniem Nernsta:

$$E = E_0 - S \log \text{OH}^-, \text{ gdzie:}$$

E_0 - standardowy potencjał elektrody, S - nachylenie charakterystyki krzywej elektrody równe $2,3 \text{ RT/F}$.

Zastępując stężenie $[\text{OH}^-]$ stężeniem amoniaku otrzymujemy:

$$E = E_1 - S \log [\text{NH}_3]$$

Tak więc zmiana potencjału elektrody jest miarą stężenia amoniaku obecnego w roztworze.

Najogólniej potencjał elektrody opisuje równanie Nikolskiego. Uwzględnia ono interferencję jonów:

$$E = \text{const.} + \frac{RT}{nF} \ln (a_i + K_{ij} a_j^{n/z}), \text{ gdzie:}$$

a_i - aktywność jonu względem którego elektroda jest selektywna,
 a_j - aktywność jonu interferującego, n - ładunek jonu oznaczanego,
 z - ładunek jonu przeszkadzającego, K_{ij} - stosunek selektywności.

Z równań powyższych wynika, że potencjał elektrody zależy od temperatury. Stąd dokładne pomiary wymagają utrzymania standardów i próbek oznaczanych w stałej temperaturze np. 25°C , a ponadto jest potrzebna, w przypadku mieszaniny jonów, znajomość stałych selektywności tych jonów.

WYZNACZANIE STAŁYCH SELEKTYWNOŚCI

Istnieją różne poglądy na temat stałych selektywności. Eisenman, Rudin i Casby (18) proponują definiować selektywność jako różnicę potencjałów elektrody w roztworach o identycznych stężeniach dwu jonów (j, i) o tym samym anionie (X).

$$E(0,1 \text{ m}jX) - E(0,1 \text{ m}iX) = \frac{RT}{F} \ln K_{ji}^{\text{Pot.}}$$

Rechnitz i inni (63,64,71) definiują stałą selektywności jako stosunek $[j] / [i]$, gdzie spełniane jest np. równanie:

$$\Delta E = E(jX) - E(iX) = 0$$

Sposób ten był jednakże krytykowany przez Pungora (56,57,58), ponieważ powierzchnia elektrody, pozostającej w kontakcie z jonem i^+ ulegała zmianie i wpływała na zmianę stężenia jonu j^+ przy powierzchni elektrody. Powodowało to oczywiście błąd w wyznaczaniu stałych selektywności. Pungor proponuje aby określać stałą K_{ji} z zależności potencjału elektrody jonoselektywnej od logarytmu stężenia jonu i^+ , przy obecności stałego stężenia jonu j^+ .

Otrzymane zależności są złożone z dwu liniowych proporcjonalności, z których wylicza się wartość $\pm \frac{RT}{F} \ln (K_{ji}^{Pot} a_i)$.

Przedstawione w tabeli 2 wartości stałych selektywności (14) otrzymane metodą Pungora (56) i przez Rechnitza (63,64) porównano z wartościami wyliczonymi na podstawie produktów rozpuszczalności elementu elektroaktywnego elektrody (bromku i jodku srebra).

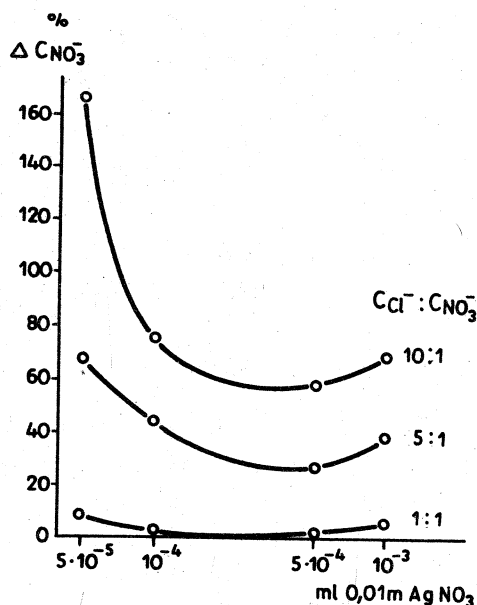
Tabela 2. Porównanie stałych selektywności otrzymanych różnymi metodami wg Carlsona i współaut. (10)

Elektroda	Z wyliczenia	Met. Pungora	Met. Rechnitza
AgBr	$4,9 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^2$
AgJ	$1,3 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^3$

Praktycznie żadna z elektrod nie jest w pełni selektywna. Efekt interferencji jonów konkurujących z jonem badanym zależy od poziomu stężeń tych jonów oraz ich wzajemnych stosunków (ryc. 11).

Pod pojęciem selektywności lub specyficzności elektrody rozumie się fakt, że potencjał membranowy elektrody wywołany jest

jedynie częścią jonów obecnych w roztworze, z których elektroda faworyzuje szczególnie jeden rodzaj jonów.

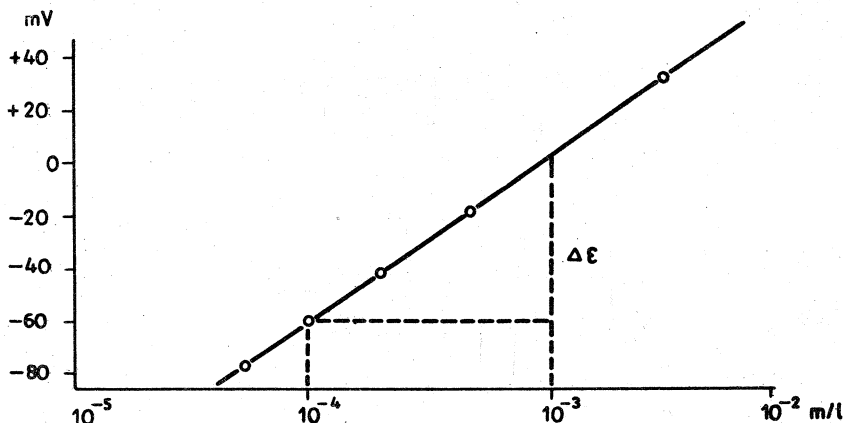


Ryc. 11. Efekt interferencji jonów Cl^- na oznaczanie azotanów elektrodą selektywną wg Bartuziego i współaut. (2)

METODY POMIARÓW PRZY UŻYCIU ELEKTROD SELEKTYWNYCH

Metoda bezpośredniego pomiaru

Na podstawie próbek wzorcowych sporządza się krzywą kalibracyjną zależności potencjału E od aktywności jonów C . Następnie zmierzone wartości potencjału dla kolejnych próbek o niezna-nej aktywności porównuje się z krzywą kalibracyjną. Wartość niezna-nej aktywności jonów w próbce powinna się znaleźć w obrębie odcinka prostoliniowego krzywej kalibracyjnej (ryc. 12).



Ryc 12. Krzywa kalibracyjna azotanów wg Bartuziego i współaut. (2)

Teoretyczna zmiana potencjału przy 10-krotnej zmianie aktywności jonu wynosi:

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

jeśli $\frac{a_2}{a_1} = 10$, wówczas:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{RT}{nF} \ln 10 = \frac{2,3 RT}{nF}$$

dla $n = 1$ $E = 59 \text{ mV}$

dla $n = 2$ $E = 29,5 \text{ mV}$

co jest oczywiście wartością teoretyczną. Elektrody na ogół nie wykazują nachylenia wynikającego z równania, lecz pokazują wartość zbliżoną w wąskim zakresie stosowalności. Błąd pomiaru metodą bezpośredniego odczytu jest następujący:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a$$

$$a = e^{\frac{(E - E_0) nF}{RT}}$$

$$\frac{da}{dE} = e \cdot \frac{(E - E_0)nF}{RT} \cdot \frac{nF}{RT}$$

$$\frac{a_{\max}}{a} \cdot 100\% = e \cdot \frac{\frac{(E - E_0)nF}{RT} \cdot \frac{nF}{RT} \Delta E_{\max}}{\frac{(E - E_0)nF}{RT}} \cdot 100\% =$$

$$= \frac{nF}{RT} \Delta E \cdot 100\%$$

Względny błąd pomiaru

$$|a| = \frac{nF}{RT} \Delta E \cdot 100\%$$

w temperaturze 25°C wynosi on:

$$|a| = \frac{n}{25,688} \Delta E \cdot 100 \approx 4n\Delta E$$

Tak więc np. gdy $\Delta E = 1\text{mV}$ to dla jonów jednowartościowych ($n=1$) błąd pomiaru wynosi 4%, zaś dla jonów dwuwartościowych ($n=2$) jest on równy 8%.

Metoda znanego dodatku

Stosowana jest ona głównie w dwu przypadkach:

- 1) gdy pomiarowi podlega jon, którego czynnik kompleksujący występuje w roztworze w znacznych ilościach,
- 2) gdy roztwór posiada nieznaną, ale wysokie stężenie szukanego jonu.

Dokładnie odmierzoną objętość nieznaną próbki zadaje się określoną ilością znanego jonu. Dokonuje się odczyt, z krzywej kalibracyjnej odczytuje się aktywność jonu w roztworze, uwzględ-

niając stężenie dodanego roztworu i jego rozcieńczenie po zmieszaniu, a następnie znajduje się faktyczne stężenie roztworu pierwotnego. Gdy pomiar wydaje się niedokładny, można powtórzyć go jeszcze raz sprawdzając metodą podwójnego dodatku:

$$x = \frac{V_a \cdot C_a}{V_o}, \text{ gdzie:}$$

x - aktywność jonu w roztworze nieznanym, C_a - aktywność jonu dodanego, V_a - objętość roztworu dodawanego w ml, V_o - objętość roztworu o nieznanym stężeniu w ml.

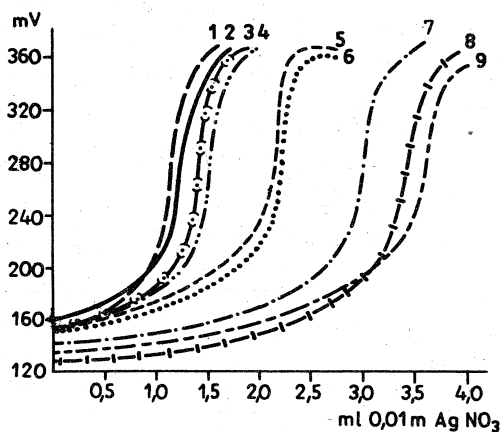
Metoda znanej różnicy

W tej metodzie wprowadza się do roztworu czynnik tworzący trudnorozpuszczalny osad lub trwały kompleks z jonem oznaczanym. Tą drogą obniża się stężenie jonu o określoną wartość. Wówczas z różnicy potencjałów przed i po wytrąceniu (skompleksowaniu) można wyliczyć poszukiwaną aktywność jonu.

Metoda pomiaru punktu końcowego miareczkowania

Elektrody mogą służyć jako detektory punktu końcowego miareczkowania potencjometrycznego, co w znacznym stopniu zwiększa precyzję oznaczeń, dzięki lepszemu uchwyceniu punktu przegięcia (ryc. 13). Na wynik oznaczenia dokonanego tą drogą nie ma wpływu zmienna siła jonowa, ani wartość potencjału dyfuzyjnego. Ponadto można wyznaczyć stężenie jonu nawet wówczas, gdy w roztworze pierwotnym występuje on w postaci różnych kompleksów (34).

W literaturze spotyka się wiele prac dotyczących miareczkowania z użyciem elektrod selektywnych zarówno szklanych Ag^+ (30), Na^+ (11), K^+ (29), jak i membranowych heterogennych (21, 53, 66).



Ryc. 13. Krzywe miareczkowania potencjometrycznego chlorków dla 9 gleb o różnym stopniu zasolenia wg Bartuziego i współaut. (2)

BADANIE GLEB PRZY UŻYCIU ELEKTROD SELEKTYWNYCH

Pomiary aktywności jonów przy użyciu elektrod selektywnych okazują się szczególnie cenne w badaniach gleboznawczych. Szeroki asortyment dostępnych elektrod umożliwił określenie zasobności roztworów glebowych w niektóre jony oraz śledzenie zmian aktywności tych jonów w czasie.

Oznaczanie sodu

Najwcześniej stosowaną elektrodą sodową była elektroda szklana. Selektywność takiej elektrody jest uzależniona zasadniczo od składu szkła membranowego. Typowa selektywność elektrody szklanej jest następująca: 1:1 dla K^+ , 3:1 dla NH_4^+ , 250:1 dla Li^+ . Selektywność tej elektrody jest większa względem Ag^+ niż Na^+ .

Elektroda sodowa nie może być używana do roztworów kwaśnych, ponieważ reaguje na jony H^+ . Bower (4) stosował elektrodę szkla-

na, która wykazywała większą selektywność dla Na^+ niż dla K^+ , do oznaczeń Na^+ w ekstraktach glebowych wodnych i 2 n octanu magnezu. Eliminował on wpływ pH i doprowadzał próbki do stałej siły jonowej. Przedstawił także sposób do określania stałej wymiany Na^+ przy użyciu prostych pomiarów elektrodowych w ekstraktach, Uzyskał dużą zgodność z oznaczeniami na fotometrze płomieniowym. Autor ten również używał elektrodę sodową do oznaczeń aktywności Na^+ w zawieszynie glebowej i pastach ilów (5) ustalając, że efekt suspensji zależy od rodzaju ciekłego złącza elektrody.

Fehrenbacher, Wilding i Beavers (24) używając tej samej elektrody określali zawartość Na^+ , ekstrahując glebę 2 n octanem magnezu. Uzyskali oni bardzo dobre wyniki w porównaniu z oznaczeniami na fotometrze płomieniowym dla 126 gleb.

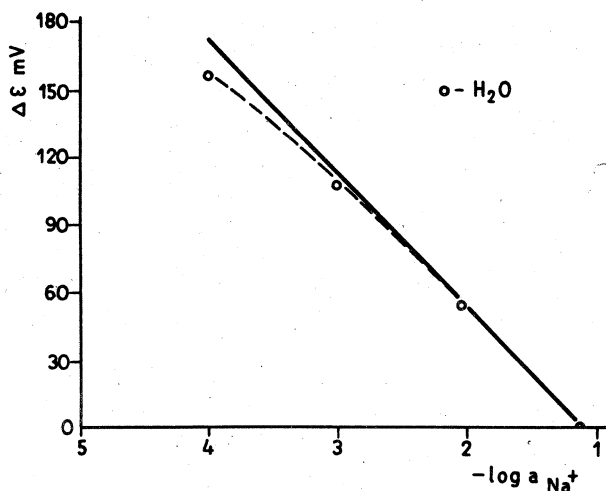
El-Swaify i Gazdar (23) stwierdzili, że elektroda Beckman nr 39278 daje lepszą zgodność oznaczeń aktywności jonów Na^+ w ekstraktach glebowych sporządzonych w wodzie destylowanej lub buforze octanu sodu niż w innych roztworach.

Ryc. 14 przedstawia zależność E od ujemnego $\log \text{Na}^+$ ustaloną na drodze eksperymentalnej. Przebieg krzywej niemal w całej rozciągłości pokrywa się z krzywą wykreśloną teoretycznie na podstawie wzoru Nernsta.

Oznaczanie potasu

Wśród elektrod potasowych stosowanych obecnie do oznaczeń aktywności jonów K^+ można wyróżnić trzy typy: elektrodę membranową szklaną, elektrodę zawierającą ciekły wymiennicz jonowy oraz elektrodę z membraną będącą żelowym wymienniczem jonowym.

Elektroda szklana wykazywała gorszą selektywność dla K^+ niż dla innych kationów jednowartościowych (29). Frant i Ross (28)



Ryc. 14. Teoretycznie (linia ciągła) i doświadczalnie wyznaczone zależności potencjału elektrodowego od zmian aktywności jonów Na^+ w roztworze wodnym wg El-Swajfego i współaut. (23)

opracowali w r. 1970 nową elektrodę dla K^+ z ciekłym wymiennikiem jonowym. Jej selektywność w stosunku do innych kationów wynosi: 13:1 dla Na^+ , 1:1 dla Cs^+ , 50:1 dla NH_4^+ , 100:1 dla H^+ , 500:1 dla Ca^{+2} i Mg^{+2} . Elektroda ta nie reaguje na Li^+ . Nachylenie jej krzywej charakterystyki wg Lala i Christiana (39) wynosiło 52 - 56 mV na dekadę aktywności K^+ . Frant i Ross (27) byli również twórcami elektrody fluorowej.

Dokładną analizę oznaczeń przy użyciu elektrody membranowej żelowej przeprowadzili Krull, Mask i Gasgrove (38). Dla tej elektrody nachylenie w zakresie 10^{-1} - 10^{-5} m K⁺/l pokrywało się niemal z nachyleniem teoretycznym i wynosiło 59 mV na dekadę aktywności, a jej selektywność wynosiła: $1,9 \cdot 10^{-2}$ dla NH_3 , $2 \cdot 10^{-5}$ dla Ca^{+2} , $3 \cdot 10^{-5}$ dla Cu^{+2} , $2 \cdot 10^{-4}$ dla H^+ , $2 \cdot 10^{-5}$ dla Mg^{+2} , $5 \cdot 10^{-5}$ dla Na^+ , $1,7 \cdot 10^{-3}$ dla Ag^+ .

Badania Mortlanda (48) nad określaniem wymiennego K^+ w glebie, Bowera (6), Malcolma i Kennedy'ego (41) nad pomiarami kationowymiennymi w zawiesinach ilów dotyczyły zastosowań elektrod szklanych. Natomiast wykorzystanie elektrod membranowych zawierających wymienniacz jonowy - bardziej selektywny niż elektroda szklana - jest jeszcze niedostateczne (10).

Oznaczanie amonu

Wkrótce po wynalezieniu elektrody amonowej gazowej (37) pojawiły się prace dotyczące zastosowania pomiarów elektrodowych do oznaczeń NH_3 w próbkach gleb organicznych po mineralizacji. W ten sposób tradycyjne oznaczanie NH_3 metodą Kiejdahla zostało skrócone o miareczkowanie końcowe.

Bremner i Tabatabai (8) wykorzystali elektrodę Orion nr 95-10 do oznaczeń amoniaku w wodnych roztworach o $pH > 10$ w zakresie stężeń $10^{-6} - 10^0$ m. Oznaczali oni azot całkowity w próbkach glebowych w zakresie 0,046-0,788% N o różnej kwasowości (4,8-7,7 pH) i zróżnicowanym składzie mechanicznym (2-93% piasku, 5-72% ilu) oraz zawartości substancji organicznej w granicach 0,47-9,38% C. Po zmineralizowaniu próbek glebowych w stęż. H_2SO_4 z dodatkiem mieszaniny $K_2SO_4 : CuSO_4 : Se$ (10:1:0,1) chłodzono je, rozcieńczano i odpowiednio alkaliczowano 10 n NaOH do pH 11 tuż przed pomiarem. Zawartość NH_3 oznaczano przy użyciu elektrody amonowej miernikiem Orion modele: 401, 404 i 407. Precyzję oznaczeń elektrodowych przedstawiono w tab. 3.

Równie wysoką precyzję oznaczeń uzyskali Banwart, Tabatabai i Bremner (1) analizując wodę rzeczną, deszczową, gruntową oraz ekstrakty glebowe. Użycie miernika Orion model 801 umożliwiło pomiary z dokładnością do 0,1 mV. Poza tym stwierdzono ilości-

Tabela 3. Precyzja metody elektrodowej określania amonu N w zmineralizowanych glebach wg Bremnera i współaut. (8)

Gleba	Azot amonowy w mg/10ml zmineralizowanej próbki		
	Zakres stężeń	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
Thurman	83- 84	83,6	0,4
Hagener	88- 90	89,3	0,8
Edina	94- 96	95,2	0,7
Weller	91- 92	91,3	0,4
Regina	116-117	116,5	0,4
Ida	92- 93	92,5	0,4
Webster	101-103	101,8	0,6
Harpster	88- 89	88,7	0,4
Glencoe	101-102	101,4	0,4
Okoboji	95- 97	96,1	0,6
Astoria	94- 96	95,6	0,7

wy odzysk (99-101%) dodawanej do ekstraktu glebowego soli amonowej (NH_4Cl). Należy zaznaczyć, że pracę elektrody amonowej zakłócają wolne aminy oraz jon Hg^{+2} , który w środowisku alkalicznym tworzy z NH_3 kompleks. Spośród 35 przebadanych połączeń aminowych jedynie metylo- i etyloamina interferowały wyraźnie z NH_3 . Tabela 4 obrazuje wyniki uzyskane elektrodą amonową.

W Zakładzie Agrofizyki PAN w Lublinie przeprowadzono badania nad wykorzystaniem elektrody gazowej Orion nr 95-10 do oznaczeń amonu w ekstraktach glebowych sporządzonych w 1n KCl (32). Wyniki oznaczeń porównano z metodą kolometryczną Nesslera, uzyskując dobrą zgodność. Precyzja, zarówno dla jednej jak i drugiej metody, była wysoka (2-3%).

Tabela 4. Precyzja metody elektrodowej wg Banwarta i współaut. (1)

Próbki	Azot amonowy w ppm		
	Zakres stężeń	Średnia wartość	Odchylenie standardowe
Ekstrakty glebowe:			
gleba Hayden	0,74-0,76	0,75	0,008
gleba Floyd	0,97-0,99	0,98	0,007
gleba Marschall	1,02-1,04	1,03	0,007
Próbki wód:			
woda jeziorna	1,56-1,58	1,57	0,008
woda rzeczna	2,18-2,20	2,19	0,008
woda pitna	2,83-2,85	2,84	0,010
woda deszczowa	3,17-3,21	3,19	0,017

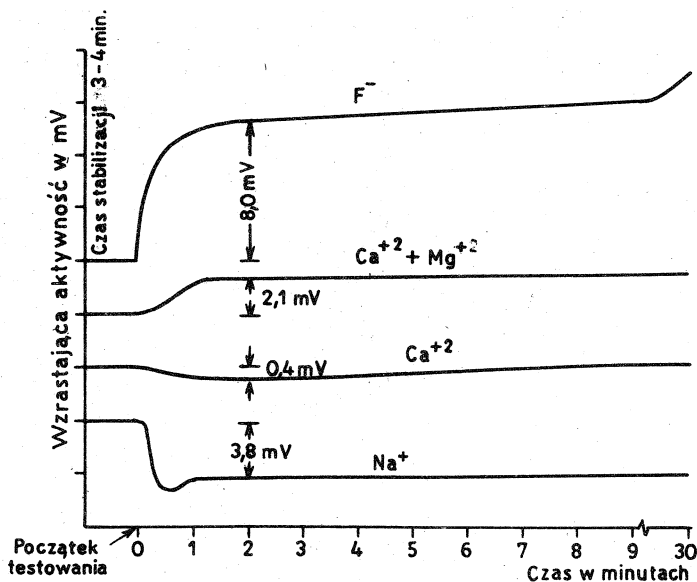
Oznaczanie wapnia

Handlowe elektrody wapniowe posiadające plastikowy korpus i mikroporowatą membranę mają stałe selektywności wynoszące dla: Zn^{+2} 3,2; Fe^{+2} 0,8; Pb^{+2} 0,63; Cu^{+2} 0,27; Ni^{+2} 0,08; Sr^{+2} 0,02, Mg^{+2} 0,01; Ba^{+2} 0,01; Na^{+} 0,0016 i H^{+} 10^7 . Elektroda wapniowa nie może być używana w roztworach kwaśnych. Dla większości gleb może być stosowana z powodzeniem, gdyż stężenie Zn^{+2} jest zwykle znacznie niższe niż stężenie Ca^{+2} .

Wood (75) wykorzystał elektrody jonoselektywne dorównocznego określania zmian aktywności Ca^{+2} , H^{+} , F^{-} , Na^{+} i sumy jonów dwuwartościowych w mieszaninie iłów illitowo-montmorylonitowych, płasku kwarcowego, węglanu wapnia z dodatkiem 250 ml wody rzecznej zawierającej 220 mg Na^{+} /l. Po wymieszaniu, w miejsce wapnia i magnezu, wchodził do kompleksu sorpcyjnego Na^{+} . Wymieniany oraz rozpuszczony Ca^{+2} był wytrącany w postaci CaCO_3 . Jon F^{-}

ulegał wymianie zarówno podczas szybkiej początkowej reakcji rozpuszczania, jak i powolnej reakcji końcowej. Stwierdzono szybki spadek pH roztworu. Reakcje obserwowane dla wszystkich jonów, z wyjątkiem F^- , były szybsze niż czas potrzebny do ustalania się potencjału elektrody (mniej niż 1 min.). Podobnie obserwowano szybkie rozpuszczanie się substancji zawierającej jony Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ i F^- , gdy działano na nie wodą destylowaną (ryc. 15). Wartości jonów na początku i po 30 min. rozpuszczania przedstawia tabela 5.

Do pomiarów aktywności wymienionych jonów Wood użył elektrod selektywnych Orion nr 92-20 dla Ca^{+2} , nr 92-32 dla sumy kationów dwuwartościowych, nr 94-09 dla F^- oraz nr 94-11 dla Na^+ . Do określania pH stosował elektrodę szklaną Corning. Elektrodami odniesienia były: elektroda o podwójnym złączu Orion nr 90-02



Ryc. 15. Zależność potencjału elektrodowego od czasu reakcji iżu z wodą rzeczną dla różnych jonów wg Wooda (75)

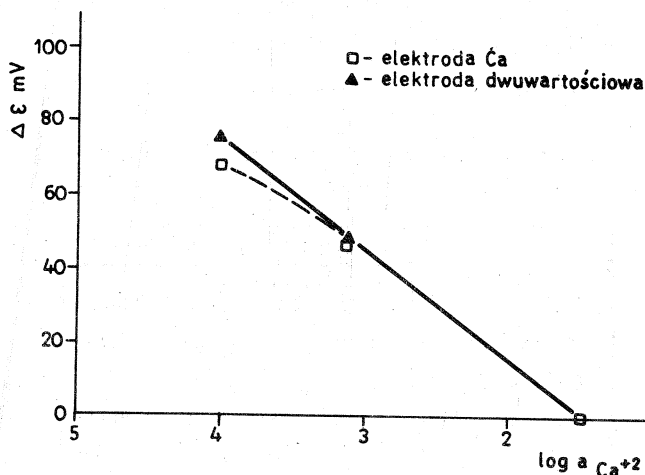
dla oznaczeń Na^+ i elektroda o pojedynczym złączu Orion nr 90-00-01 dla pozostałych oznaczeń. Potencjał mierzono przy pomocy trzech aparatów Orion model 401 i jednego model 407, które podłączono do samopisu. Dzięki zastosowanej technice udało się ustalić przebieg wymiany jonowej i określić czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi w zawiesinach glebowych.

Tabela 5. Porównanie aktywności jonów
wg Wooda (75)

Jon	Aktywność jonów w mg/l	
	początkowa (0 min)	końcowa (30 min)
Ca^{+2}	$7,5 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-4}$
$\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$
Na^+	$8,3 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-3}$
Fe^-	$5,2 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-4}$
H^+	$1,41 \times 10^{-8}$	$1,95 \times 10^{-8}$

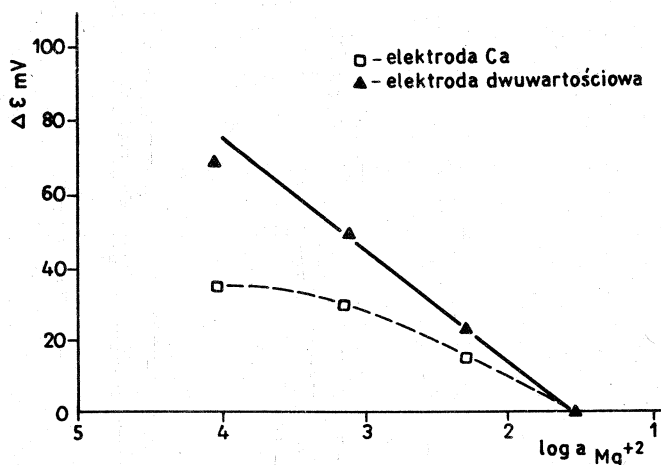
El-Swaify i Gazdar (23) użyli elektrod sodowych (Beckman nr 39278 oraz Orion nr 92-20 i 92-32) do określania aktywności jonów Ca^{+2} i sumy $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$ w ekstraktach glebowych. Pomiar przeprowadzano w układach buforowanych i niebuforowanych o stężeniach soli: 0,2 m; 0,5 m i 1m. Środowiskiem pomiaru była woda dejonizowana, octan amonu, octan magnezu (dla oznaczeń Na^+) lub octan sodowy (dla oznaczeń Ca^{+2} lub Mg^{+2}). Stężenie jonów w tych roztworach określano przy użyciu metod konwencjonalnych (spektrofotometrycznej dla Na^+ i kolorymetrycznej z EDTA dla Ca^{+2} i Mg^{+2}). Okazało się, że elektroda sodowa wykazuje działanie bliskie teoretycznemu. Poza tym stwierdzono dużą zgodność z oznaczeniami na spektrofotometrze (ryc. 15). Natomiast przy użyciu

elektrody wapniowej i elektrody do pomiaru sumy jonów dwuwartościowych lepsze wyniki uzyskano dla roztworów niebuforowanych (ryc. 16 i 17).



Ryc. 16. Teoretycznie (linia ciągła) i doświadczalnie wyznaczone zależności potencjału elektrodowego od zmian aktywności jonów Ca^{+2} w roztworze wodnym wg El-Swajego i współaut. (23)

Badania nad optymalnymi warunkami pomiaru aktywności jonów Ca^{+2} przy użyciu elektrody selektywnej z ciekłym wymiennikiem jonowym (Orion nr 92-20) prowadził Hulanicki i Trojanowicz (35). Najlepsze wyniki oznaczeń uzyskali oni podczas buforowania środowiska CCB o składzie: 0,4 m KNO_3 - dla zapewnienia stałej siły jonowej, 0,02m IDA (imidodwuocetan sodowy) - do kompleksowania wapnia, 0,04m AcAc (acetyloaceton) - dla maskowania magnezu, 0,02m NH_3 oraz 0,02m NH_4Cl - dla utrzymania stałego pH. Mieszanina taka posiadała pH 9,1 i siłę jonową $I = 0,5$. Oznaczane próbki zadawano CCB w stosunku 1:1. Maksymalny błąd oznaczenia wynosił $\pm 6\%$ w zakresie stężeń wapnia 20-800 $\mu\text{g/l}$.



Ryc. 17. Teoretycznie (linia ciągła) i doświadczalnie wyznaczone zależności potencjału elektrodowego od zmian aktywności jonów Mg^{+2} w roztworze wodnym wg Swajfego i współaut. (23)

Elektrody selektywne umożliwiły oznaczanie jonów Ca^{+2} również w wodzie morskiej. Okazało się, że wartość aktywności jonów Ca^{+2} 0,00249 wyliczona przez Garrelsa i Thompsona (31) jest błędna. Dzięki seriom wzorców przypominających składem naturalną wodę morską, aktywność jonów Ca^{+2} , określona elektrodą selektywną, wynosi w rzeczywistości 0,00214.

Woodson, Axley i Kearny (74) zastosowali ciekłą elektrodę membranową do określania wapnia w glebie. Ekstrahowali oni 4 g gleby 50 ml octanu sodu. Próbkę do pomiarów rozcieńczano w stosunku 1:10. Oznaczenia wykonane na 24 próbkach glebowych wykazywały dobrą korelację z oznaczeniami przeprowadzonymi metodą absorpcji atomowej.

McLean i Snyder (44) oraz McLean, Snyder i Franklin (45) używali ciekłej elektrody wapniowej i szklanej elektrody pota-

sowej do oznaczeń aktywności Ca^{+2} i Rb^{+} w zawiesinach ilów. Określili oni także rolę pH i stałą wymiany w kationowych kompleksach wymiennych w powiązaniu z wymianą Ca^{+2} i Rb^{+} . Zbadali także korelacje pomiędzy aktywnością tych jonów w wyciągach z gleb pod uprawą soi.

Badania przeprowadzone z elektrodą wapniową w Zakładzie Agrofizyki PAN w Lublinie (2) na różnych glebach wykazały jej przydatność dla gleb bezwęglanowych. W przypadku gleb zawierających węglany, wyniki analiz były o 50% zawyżone.

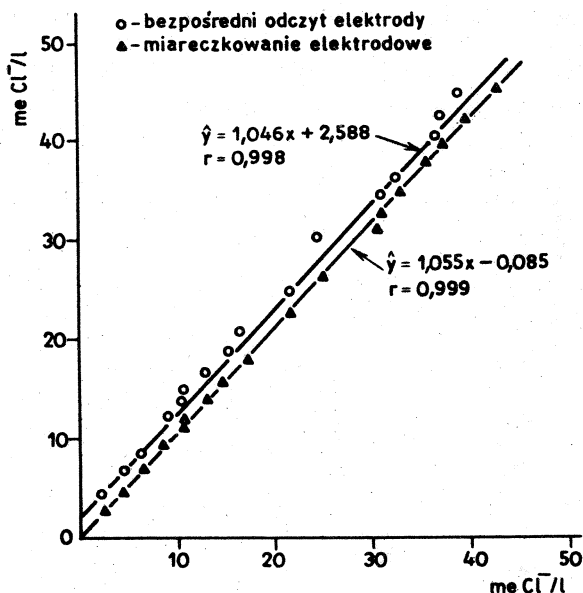
Oznaczanie chloru

W badaniach gleboznawczych można stosować z powodzeniem dwa typy elektrod chlorkowych: ciekłą i krystaliczną (25).

W analizach glebowych lepsze wyniki daje elektroda krystaliczna, gdyż elektroda chlorkowa z ciekłą membraną jest wrażliwa na jony CH^{-} , NO_3^{-} , HCO_3^{-} i SO_4^{-2} .

Hipp i Langdale (33) przebadali 24 próbki glebowe o zasoleniu od 0,2 do 20 meCl/100 g gleby. Wyekstrahowane wodą destylowaną chlorki oznaczano bezpośrednio elektrodą oraz miareczkowano AgNO_3 przy użyciu elektrody chlorkowej i srebrowej jako detektora punktu końcowego miareczkowania. Obie metody dawały identyczne wyniki. Współczynnik korelacji r każdej z metod miareczkowania w odniesieniu do bezpośredniego pomiaru elektrodowego wynosił 0,999 (ryc. 18).

Bartuzi, Dechnik i Stępniewska (2) porównywali oznaczenia chlorków w ekstraktach i zawiesinie naturalnych i sztucznie zasolonych gleb przy użyciu elektrod chlorkowych Orion: krystalicznej nr 94-17 i cieczowej nr 92-17. Oznaczenia elektrodowe porównywano z miareczkowaniem potencjometrycznym 0,01 n AgNO_3 .



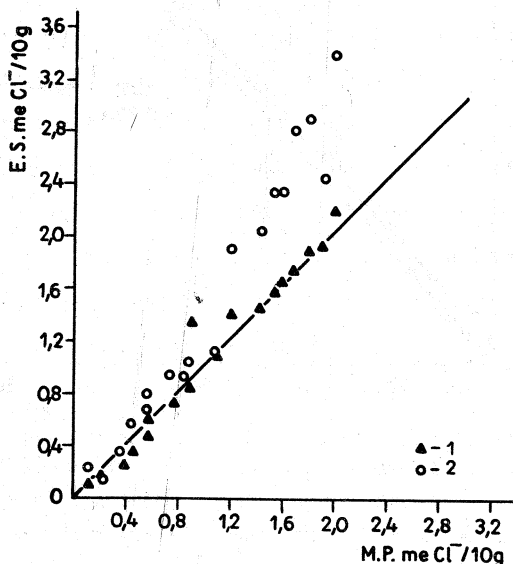
Ryc. 18. Zależności pomiędzy zawartością chlorków oznaczonych drogą miareczkowania AgNO_3 przy użyciu elektrody Ag i wyznaczonych elektrodą stałą chlorkową wg Hippa i współaut. (33)

Współczynnik korelacji między przedstawionymi metodami zastosowanymi do gleb zasolonych w granicach $0,1\text{--}0,9 \text{ me Cl}^-/\text{l}$ wyniósł dla elektrody chlorkowej krystalicznej $0,94$; dla cieczowej natomiast $0,81$. Przy wyższym zasoleniu ($1\text{--}1,9 \text{ me Cl}^-/\text{l}$) współczynnik ten był równy $0,97$ dla elektrody krystalicznej i $0,91$ dla elektrody cieczowej (ryc. 19).

Oznaczanie azotanów

Meyers i Paul (46) stosowali elektrodę azotanową z ciekłą membraną do oznaczeń azotanów w różnych ekstraktach glebowych. Ekstrakty: wodny, mieszanina siarczanu miedzi i siarczanu srebra lub nasyconego roztworu gipsu dawały podobne rezultaty.

Ekstrakty octanu amonu, kwaśnego węglanu sodu i kwasu solnego były niezadawalające; aczkolwiek powtarzalność wyników była duża - odzysk azotanów nie był kompletny.



Ryc. 19. Zgodność wyników oznaczeń wykonanych selektywną elektrodą chlorkową krystaliczną i cieczową oraz metodą miareczkowania potencjometrycznego wg Bartuziego i współaut. (2). 1 - elektroda chlorkowa krystaliczna, 2 - elektroda chlorkowa cieczowa

Bremner, Bundy i Agarwall (7) użyli elektrodę z ciekłą membraną oraz elektrodę odniesienia z mostkiem soli (10^{-2} m KCl) do określania azotanów w wodnych zawiesinach i ekstraktach glebowych. Odzysk azotanów był całkowity. Błąd oznaczania przewyższający 10% stwierdzono dla roztworów azotanów o stężeniu 10 ppm w obecności: $1,4 \cdot 10^{-3}$ m SO_4^{2-} ; $1,4 \cdot 10^{-3}$ m H_2PO_4^- ; $7,1 \cdot 10^{-3}$ m Cl^- , $1,4 \cdot 10^{-3}$ m NO_2^- . Wymienieni autorzy proponowali ekstrahować gleby

10^{-2} m CaCl_2 , który redukuje interferencję anionów. Związek ten nie może być jednak użyty do oznaczeń małych ilości azotanów.

Mahendrappa (42) przeprowadzał oznaczanie azotanów w glebach leśnych przy zastosowaniu elektrody z ciekłą membraną i elektrody kalomelowej o pojedynczym złączu z porowatą zatyczką - jako elektrody odniesienia. Uzyskał on dużą zgodność z metodą destylacji z parą wodną oraz rozbieżność w porównaniu do metody kolorymetrycznej z kwasem fenolodwusulfonowym.

Øien i Selmer-Olsen (51) porównywali oznaczenia wykonywane elektrodą membranową ciekłą z metodą ksylenową i auto-analizy. Badania przeprowadzone na ekstraktach 16 różnych próbek glebowych w $0,02$ n CuSO_4 , 2 n KCl i w wodzie wykazały dużą zgodność wymienionych metod. Oznaczenia dokonywane w zawiesinach glebowych nie różniły się istotnie od danych uzyskanych dla przesączów. Odzysk dodawanych azotanów był prawie całkowity.

Raveh (62) badała wpływ jonów interferujących na oznaczenia azotanów w glebie. Najlepsze wyniki uzyskała stosując $0,01$ m cytrynian sodu maskujący interferujące aniony oraz przez buforowanie środowiska do $\text{pH} = 3$.

Oznaczenia przeprowadzone w Zakładzie Agrofizyki w Lublinie (2) na ekstraktach dziewięciu gleb najczęściej występujących na obszarze Polski pozwoliły stwierdzić dość dużą zgodność wyników uzyskanych metodą elektrodową z metodą kolorymetryczną przy użyciu kwasu fenolodwusulfonowego (tabela 6).

Stwierdzono ponadto znaczny wpływ chlorków na oznaczenie azotanów, szczególnie przy niskich stężeniach. Błąd oznaczenia jest duży i przy stężeniach chlorków przewyższających 5-krotnie stężenie azotanów zmienia wynik analizy o 67%.

Tabela 6. Wyniki porównania metod oznaczenia azotanów w wyciągach glebowych wg Bartuziego i współaut. (2)

Nr gleby	E.S. w H_2O		P.D.S.			
	X		w H_2O		w 0,2% $CaSO_4$	
	$\bar{x}$	S	X		$\bar{x}$	S
			$\bar{x}$	S		
1	1,5	11,3	4,7	10,4	1,1	8,8
2	5,1	6,2	5,1	10,2	4,1	5,7
3	3,3	4,2	3,0	6,7	2,8	5,8
4	5,0	2,0	6,1	27,3	2,8	5,9
5	10,9	0,7	5,1	0,0	5,8	3,3
6	1,9	22,2	2,2	8,8	1,9	7,4
7	5,9	4,9	5,7	1,7	4,2	2,2
8	16,2	10,3	19,4	3,8	16,7	3,8
9	11,6	6,1	6,3	6,9	4,1	4,5

$$Y = 6,82 + 0,966(X-6,4)$$

$$r = 0,82$$

$\bar{x}$ - średnia wartość NO_3^-

S - odchylenie standardowe w %

KORZYŚCI DLA BADAŃ GLEBOZNAWCZYCH ZE STOSOWANIA ELEKTROD SELEKTYWNYCH

Stosowanie specyficznych elektrod jonowymiennych w badaniach układów gleba-roztwór glebowy-roślina jest nowym podejściem eksperymentalnym.

Nowa technika pozwala określać, na drodze bezpośredniego pomiaru aktywność jonową, która jest ściśle związana z przebiegiem wszystkich procesów fizykochemicznych zachodzących w środowisku glebowym.

Metoda elektrodowa jest metodą szybką, prostą i dostatecznie precyzyjną, pozwalającą zejść z oznaczeniami do bardzo nis-

kich wartości stężeń rzędu 10^{-5} m. Daje ona wyniki będące w dużej zgodności z metodami dotychczas stosowanymi (pomiarы fotometryczne, kolorymetryczne, miareczkowe), które są uciążliwe w praktyce analitycznej. Czas potrzebny do wykonania analizy przy pomocy elektrod selektywnych jest bardzo krótki, a wymagana ilość preparatu do oznaczeń może być niewielka - nawet rzędu 0,1 ml. Zalety te predestynują metodę elektrodową jako przydatną do analiz seryjnych. Należy jednak pamiętać, że metoda elektrodowa nie nadaje się do oznaczeń stężenia jonów, siły jonowej i jonu kompleksującego.

Poważnym ograniczeniem w szerokim stosowaniu elektrod selektywnych jest ich wysoka cena oraz konieczność dysponowania limitem dewizowym. Trwałość natomiast tych elektrod jest różna - największa dla elektrod krystalicznych i zdecydowanie mniejsza dla elektrod cieczowych lub gazowych. Wynosi ona np. kilka miesięcy dla elektrody azotanowej, jeden miesiąc dla cieczowej chlorkowej, wapniowej i amonowej oraz 1-3 tygodnie dla potasowej.

Przed rozpoczęciem pomiarów, elektrody wymagają odpowiedniego przygotowania (napełnienie wymiennicem jonowym, założenie membrany itp.). Należy jednak pamiętać o właściwym ich przechowywaniu. Na ogół elektrody należy umieszczać w statywie w pozycji odchylonej od pionu o 20° . Niektóre elektrody wymagają przechowywania w powietrzu (azotanowa, chlorkowa, wapniowa, potasowa), lub zanurzenia w odpowiednim roztworze (amonowa).

Trudności związane z zakupem elektrod selektywnych zagranicą mogą być wyeliminowane poprzez konstrukcję i produkcję własnych elektrod. Prace w tym kierunku są zaawansowane w kilku krajowych ośrodkach naukowych.

PIŚMIENNICTWO

1. Banwart W.I., Tabatabai M.A., Bremner J.M.: Determination of ammonium in soil extracts and water samples by an ammonia electrode. *Comm. Soil Sci. Plant. Anal.* 1972, 3, 449-459.
2. Bartuzi J., Dechnik I., Stępniewska Z.: Zastosowanie elektrod selektywnych do pomiaru aktywności chlorków i azotanów w glebie. *Roczniki Gleboznawcze* t. 27 z. 2 (w druku).
3. Beckman select. ion electrodes. *Bulletin* 7145-A.
4. Bower C.A.: Sodium electrode and its use for salinity investigations. *Trans. 7th Int. Congr. Soil Sci. (Madison, Wis.)* 1960, II, 16-21.
5. Bower C.A.: Studies on the suspension effect with a sodium electrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1961, 25, 18-21.
6. Bower C.A.: Determination of sodium in saline solutions with a glass electrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1959, 23, 29-31.
7. Bremner J.M., Bundy L.G., Agarwall S.A.: Use of a selective ion electrode for determination of nitrate in soils. *Anal. Lett.*, 1968, 1, 837-844.
8. Bremner J.M., Tabatabai M.A.: Use of an ammonia electrode for determination of ammonium in Kjeldahl analysis of soil. *Comm. In. Soil Science and Plant Analysis*, 1972, 3, 159-165.
9. Cammann K., Beckman report. 1/70, 21, 1970.
10. Carlson R.M., Keeny D.R.: Specific ion electrodes. *Techniques and uses in soil, plant, and water analysis. Instrumental methods for analysis of soils and plant tissue.* 1971, SSSA, South Segoe Road, Madison, Wis. 53711 USA, 39-65.

11. Carr J.D., Swartzfager D.G.: Complexometric titration for the determination of sodium ion. Anal. Chem. 1970, 42, 1238-1241.
12. Coleman.: The completely new Coleman ion-activity sensing system. Bulletin B-329, 1968.
13. Corning - EEL Scientific instruments, pH and ion-selective electrodes (prospekt).
14. Covington A.K.: Heterogenous membrane electrodes. Chapt. 3 of ref. 288.
15. Davies J.E., Mody G.J., Thomas J.D.: Nitrate ion selective electrodes based on polyvinylchloride matrix membranes. Analyst 1972, 97, 87-94.
16. Dumkiewicz J.: Konstrukcja i badanie właściwości selektywnych elektrod typu membranowego. Rozprawa doktorska. Zakład Chemii Analitycznej i Instrumentalnej UMCS Lublin 1974.
17. Durst R.A.: Ion selective electrodes. Special Publ. No 314 NBS, Chapt. 11, Washington 1969.
18. Eisenman D.G., Rudin D.O., Casby J.M.: Glass electrode for measuring sodium ion. Science, 1957, 126, 831-834.
19. Eisenman G., Rudin D.O., Casby J.M.: Glass electrode for measuring sodium ion. U.S. Patent 2,829,090, 1957.
20. Eisenman G., Rudin D.O., Casby J.M.: Glass electrode for measuring potassium ion. U.S. Patent 3, 041,252, 1962.
21. Eisenman G., Bates R., Mattoch G., Friedman S.M.: The glass electrode. Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, 1966.
22. Eisenman G.: An experimental analysis of the origin of the glass electrode potential. Ann. N.Y.Acad. Sci., 1968, 148, 5-35.

23. El-Swaify S.A., Gazdar M.N.: Evaluating the use of Na^+ , Ca^{+2} and divalent cation electrodes in some soil extracting solutions. Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 1969, 33, 665-667.
24. Fechrenbacher J.B., Wilding L.P., Beavers A.H.: Comparison of electrodes and flame photometer methods for sodium analysis of soil water. Soil Sci.Soc.Amer.Proc. 1963, 27, 152-153.
25. Florence T.M.: Differential potentiometric determination of parts per billion chloride with ion-selective electrodes. J. Electroanal. Chem. 1971, 31, 77-86.
26. Foxboro.: Chloride ion measuring electrodes GS 1-3F 1C. April 1970.
27. Frant M.S., Ross J.W.: Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. Science 1966, 154, 1553-1555.
28. Frant M.S., Ross J.W.: Potassium ion specific electrode with high selectivity for potassium over sodium. Science 1970, 167, 987-988.
29. Geyer R., Chojnacki K., Erxleben W., Syring W.: A glass indicating electrode for the direct potentiometric titration of potassium with hexafluorosilicate. Z. Anal. Chem. 1964, 204, 325-331.
30. Geyer R., Chojnacki K., Stief C.: Detection of the end point in titrations of silver ion with a glass electrode. Z. Anal. Chem. 1964, 200, 326-331.
31. Garrels R.M., Sato M., Thompson M.E., Truesdell A.H.: Glass electrodes sensitive to bivalent cations. Ion-exchange models for the new electrode glasses simplify an analyses for calcium and other ions. Amer.J.Sci. 1962, 260, 57-66.
32. Gliński J., Stępniewski W.: Soil analysis by using nitrate-, ammonia-, chloride-, calcium- and potassium-specific ion

- electrodes. *Materials Second European Conference on Analytical Chemistry - Euroanalysis II, Budapest 1975.*
33. Hipp B.W., Laugdale G.W.: Use of a solid-state chloride electrode for chloride determinations in soil extracts. *Soil Sci. and Plant Anal.* 1971, 2, 237-240.
 34. Hulanicki A.: Elektrody membranowe i ich zastosowanie w chemii analitycznej. *Chem. Anal.* 1972, 17, 217-243.
 35. Hulanicki A., Trojanowicz M.: Direct potentiometric determination of calcium in waters with a constant complexation buffer. *Anal. Chim. Acta* 1974, 68, 155-160.
 36. Hulanicki A., Lewandowski R., Maj M.: Determination of nitrate in water with a new construction of ion-selective electrode. *Anal. Chim. Acta* 1974, 69, 409-414.
 37. Instruction manual ammonia electrode model 95-10. Orion Research Inc. 1972.
 38. Krull I.H., Mash C.A., Gasgrove R.E.: A solid potassium ion selective electrode. *Anal. Lett.* 1970, 3, 43-51.
 39. Lal S., Christian G.D.: Response characteristics of the Orion potassium ion selective electrode. *Anal. Lett.* 1970, 3, 11-15.
 40. Lardy H.A., Hohnson D., Mc Murray W.C.: Antibiotics as tools for metabolic studies I. A survey of toxic antibiotics in respiratory, phosphorylative, and glycolytic systems. *Arch. Biochem. Biophys.* 1958, 78, 587-97.
 41. Malcolm R.L., Kennedy V.C.: Rate of cation exchange on clay minerals as determined by specific-ion electrode techniques. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1969, 33, 247-253.
 42. Mahendrappa M.K.: Determination of nitrate nitrogen in soil extracts using a specific ion activity electrode. *Soil Sci.* 1969, 108, 132-136.

43. Malmving H.: Introduction of radiometer selectrodes, ST 56, Radiometer A/S.
44. Mc Lean E.O., Snyder G.H.: Interactions of pH-dependent and permanent changes of clays: I. Use of specific ion electrodes for measuring Ca and Rb activities in bentonite and illite suspensions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1969, 33, 388-392.
45. Mc Lean E.O., Snyder G.H., Franklin R.E.: Interactions of pH-dependent and permanent changes of clays: III. Calcium and rubidium activities versus soybean root uptake from bentonite and illite suspensions. Soil Sci.Soc.Amer. Proc. 1969, 33, 397-400.
46. Meyers R.J., Paul E.A.: Nitrate ion electrode method for soil nitrate nitrogen determination. Can.J. Soil Sci. 1968, 48, 369-371.
47. Mitchell P., Bittar E.E.: Membranes and ion transport. John Wiley and Sons. New York, Chapt. 7, 1970.
48. Mortland M.M.: Using a glass electrode for estimating exchangeable potassium in soils. Quart. Bull. Mich. Agr. Exp. Sta. 1961, 43, 491-498.
49. Mueller P., Rudin D.O., Tien H.T., Westcott W.O.: Reconstitution of excitable cell membrane structure in vitro. Circ. 1962, 26, 1167-71.
50. Nikolski B.P., Materowa E.A.: Theory of the glass electrode. IV. Experimental confirmation of the exchange nature of the potential of glass electrode. Žur. Fiz. Chim. 1951, 25, 1335-1346.
51. Øien A., Selmer-Olsen A.R.: Nitrate determination in plant extracts by the nitrate electrode. J. Agr. Food Chem. 1969, 16, 766-768.

52. Orion Research. Analytical Methods guide. 1971.
53. Papp E., Pungor E.: Determination of the chloride content of biological fluids using a chloride-selective electrode. Z. Anal. Chem. 1969, 246, 26-28.
54. Philips Gloeilampenfabrieken. Ion selective electrodes. (prosp.).
55. Pungor E., Hollos-Rokosinyi E.: The use of membrane electrodes in the analysis of ionic concentration. Acta Chim. Acad. Hung. 1961, 63, 27-33.
56. Pungor E., Toth K.: Selectivity of ion-specific membrane electrodes. Anal. Chim. Acta. 1969, 47, 291-297.
57. Pungor E., Toth K.: Ion selective membrane electrodes. Analyst 1970, 95, 625-648.
58. Pungor E., Toth K., Papay M.: Application of ion-selective electrodes in organic analysis. Chem. Anal. 1972, 17, 947-953.
59. Radelkis Electrochemical Instruments. Ion-selective electrodes. 1971.
60. Radiometer A.S.: Instructions for sodium glass electrode type G 502 Na.
61. Radiometer A.S.: Instructions for chloride selectrode type F 1012 Cl.
62. Raveh A.: Note the adaption of the nitrate-specific electrode for soil and plant analysis. Soil Sci. 1973, 116, 388-389.
63. Rechnitz G.A., Kresz M.R., Zamochnik S.B.: Analitical study of an iodine-sensitive membrane electrode. Anal. Chem. 1966 38, 936-937.
64. Rechnitz G.A., Lin Z.F.: Potentiometric measurements with calcium-selective liquid-liquid membrane electrodes. Anal. Chem. 1968, 40, 696-699.

65. Ross J.W.: Calcium-selective electrode with liquid ion exchanger. *Science* 1967, 156, 1378-1379.
66. Ruzicka J., Lamm C.G., Tjell J.: Selectrode TM - The universal ion-selective electrode. Part. III. Concept, constructions and materials. *Anal.Chim.Acta* 1972, 62, 15-28.
67. Ruzicka J., Hansen E.H.: A new potentiometric gas sensor the air-gap electrode. *Anal.Chim.Acta* 1974, 69, 129-141.
68. Schwabe K., Suschke H.D.: Theory of the glass electrode. *Angew. Chem.* 1964, 76, 39-49.
69. Sollner K., Shean G.M.: Liquid ion-exchange membranes of extreme selectivity and high permeability for anions. *J.Am. Chem.Soc.* 1964, 86, 1901-1902.
70. Sollner K., Shean G.M.: Liquid ion-exchange membranes of extreme ionic selectivity and high transmissivity. *Proto-plasma* 1967, 63, 174-180.
71. Srinivansan K., Rechnitz G.A.: Selectivity studies on liquid membrane, ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* 1969, 41, 1203-1208.
72. Stefanac Z., Simon W.: In vitro-Verhalten von Makrotetroliden in Membranen als Grundlage für hochselektive kationenspezifische Elektrodesysteme. *Chim.* 1966, 20, 436-437.
73. Sucha L., Suchanek M.: Indirect complexometric determination of aluminium using a solid-membrane cupricion-selective electrode. *Anal. Lett.* 1970, 3, (12), 613-621.
74. Woodson E.A., Axley J.H., Kearney P.C.: Soil calcium determination using a calcium-specific ion electrode. *Soil Sci.* 1970, 109, 279-281.
75. Wood W.W.: Rapid reaction rates between water and a calcareous clay as observed by specifician electrodes. *J. Res. U.S. Survey* 1973, 1, 237-241.

S P I S T R E Ś C I

Str.

Wstęp	5
PODZIAŁ I BUDOWA ELEKTROD SELEKTYWNYCH	6
Elektrody stałe	7
Elektrody cieczowe	10
Elektrody gazowe	14
Elektrody odniesienia	15
Aparatura pomiarowa	17
TEORIA DZIAŁANIA ELEKTROD SELEKTYWNYCH	19
WYZNACZANIE STAŁYCH SELEKTYWNOŚCI	24
METODY POMIARÓW PRZY UŻYCIU ELEKTROD SELEKTYWNYCH	26
Metoda bezpośredniego pomiaru	26
Metoda znanego dodatku	28
Metoda znanej różnicy	29
Metoda pomiaru punktu końcowego miareczkowania	29
BADANIE GLEB PRZY UŻYCIU ELEKTROD SELEKTYWNYCH	30
Oznaczanie sodu	30
Oznaczanie potasu	31
Oznaczanie amonu	33
Oznaczanie wapnia	35
Oznaczanie chloru	40
Oznaczanie azotanów	41
KORZYŚCI DLA BADAŃ GLEBOZNAWCZYCH ZE STOSOWANIA ELEKTROD SELEKTYWNYCH	44
PISMIENNICTWO	46

Dotychczas ukazały się następujące numery
PROBLEMÓW AGROFIZYKI

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach.
4. Małgorzata Dąbek Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa.
13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie.
14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb.
15. Janusz Haman, Adam Pukos - Aktualne zagadnienia mechaniki gleb.

Problemy Agrofizyki można nabyć w Księgarni ORPAN - Pałac Kultury i Nauki, 00-901 Warszawa.

