

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 16

rok 1975

**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

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

PROBLEMY AGROFIZYKI

16

JAN GLIŃSKI, ZOFIA STĘPNIEWSKA

ZASTOSOWANIE ELEKTROD SELEKTYWNYCH W BADANIACH GLEBOZNAWCZYCH

**WROCŁAW · 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), Mcnokrystaly (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.

PÓDZIAŁ 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.

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

Elektrody stałe

Opracowana przez Ruzioka 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^+ .

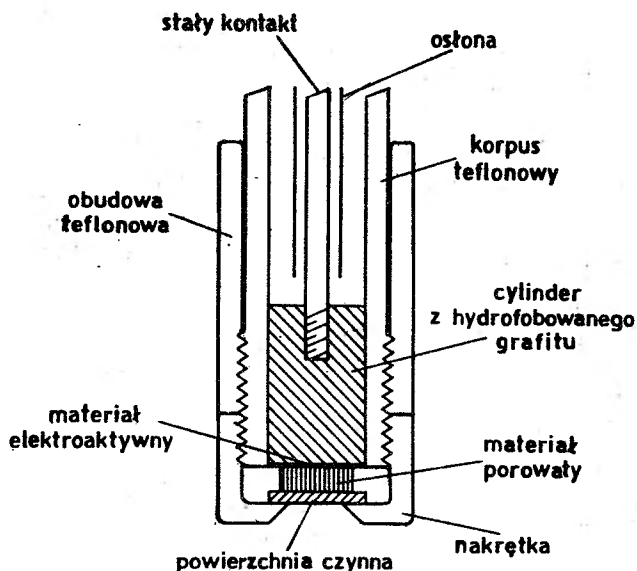
Wśród elektrod stałych dobrymi parametrami odznaczają się elektrody krystaliczne, np. halogenowe firmy Orion (ryc. 2).

Tabela 1. Elektrody selek

Elektroda	Orion Research Inc. USA		
	typ	zakres stężeń. mg/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}	$\text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{Ag}^+$
Mg^{+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}

tyczne będące w handlu

Beckman RFN	Radelkis Elektrochem. Inst. Węgry	Inst. Monokrystal Turnov CSRS	Collenman Inst. May- wood USA	Corning Glass Works Anglia	Nat. Inst. Labon. Rockville	Arthur Thomas Inc. Philadel- phia	Philips 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	-	-	-

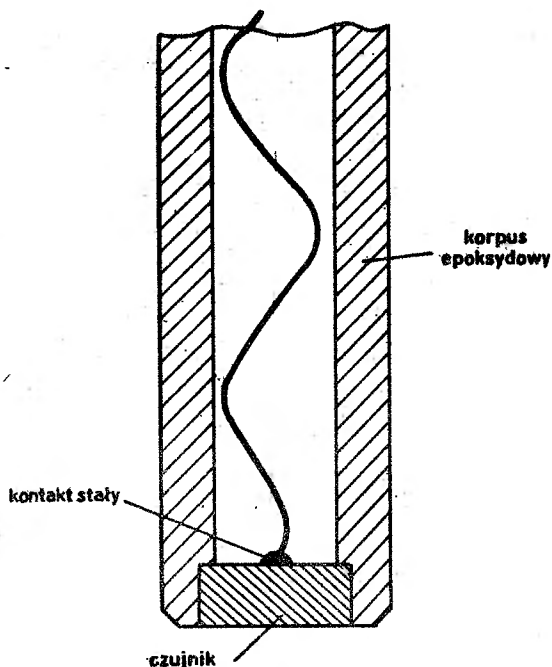


Ryc. 1. Elektroda stała uniwersalna wg Ruzicka (66)

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

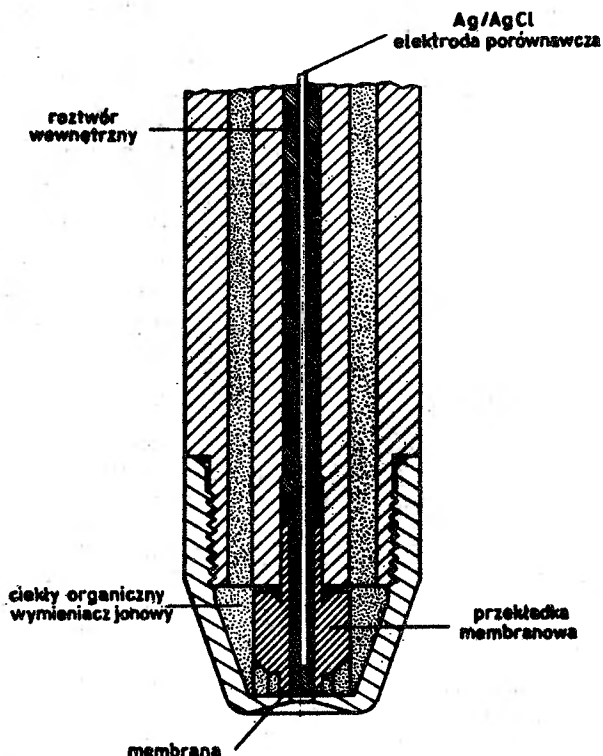
Często używanymi elektrodami do oznaczeń NO_3^- , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} są elektrody cieczowe (68). Elektroda np. azotanowa (ryc.3) jest zbudowana z dwu części: wewnętrznej zawierającej elektrodę odniesienia Ag-AgCl zanurzoną w wodnym roztworze chlorków i azotanów, oraz części zewnętrznej zawierającej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



Ryc. 2. Elektroda halogenowa Orion

np. pochodną 1-10 fenantroliny wp-nitrooymenie. 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



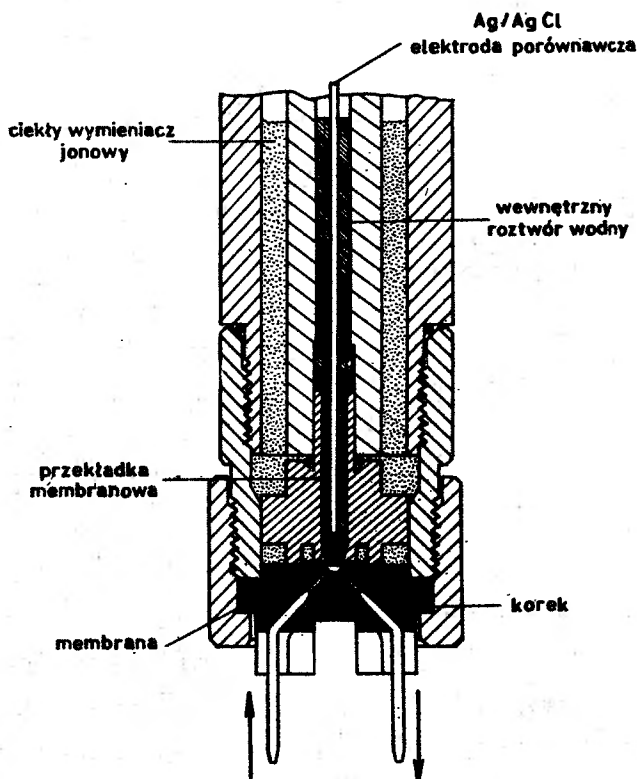
Ryc. 3. Elektroda membranowa cieczowa Orion

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

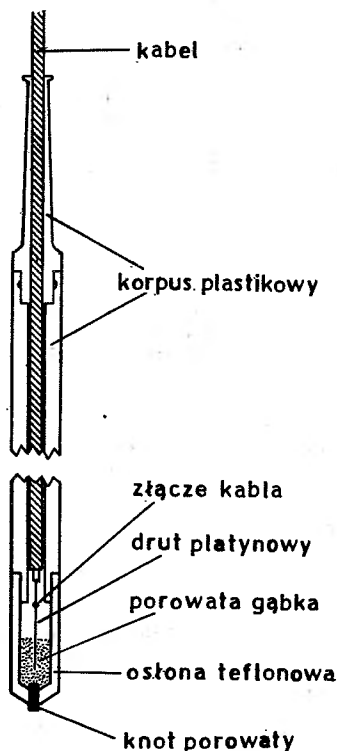
Davies (15) przedstawił elektrodę azotanową, której membrana wykonana jest z polichlorku winylu z wbudowanym wymiennikiem jonowym. Okazała się ona bardziej trwała (3-miesiące) i wykazała lepsze nachylenie krzywej kalibracyjnej (około 57 mV na dekadę) niż elektroda Orion nr 92-07 i Corning nr 4761134.

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



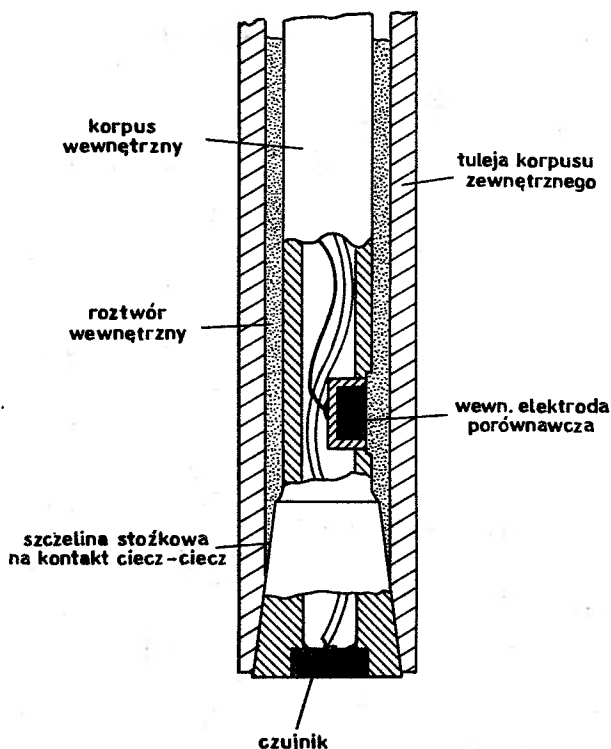
Ryc. 5. Elektroda azotanowa
wg Hulanickiego (36)

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 ułatwiania 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 najoczęściej 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 ,

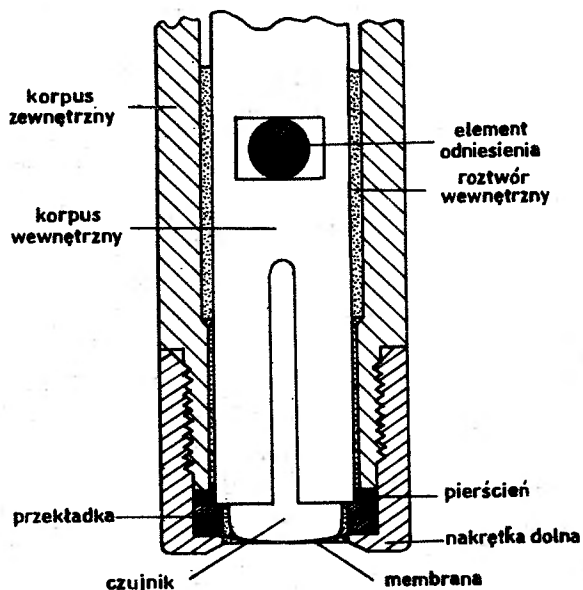


Ryc. 6. Elektroda kombinowana Orion

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.

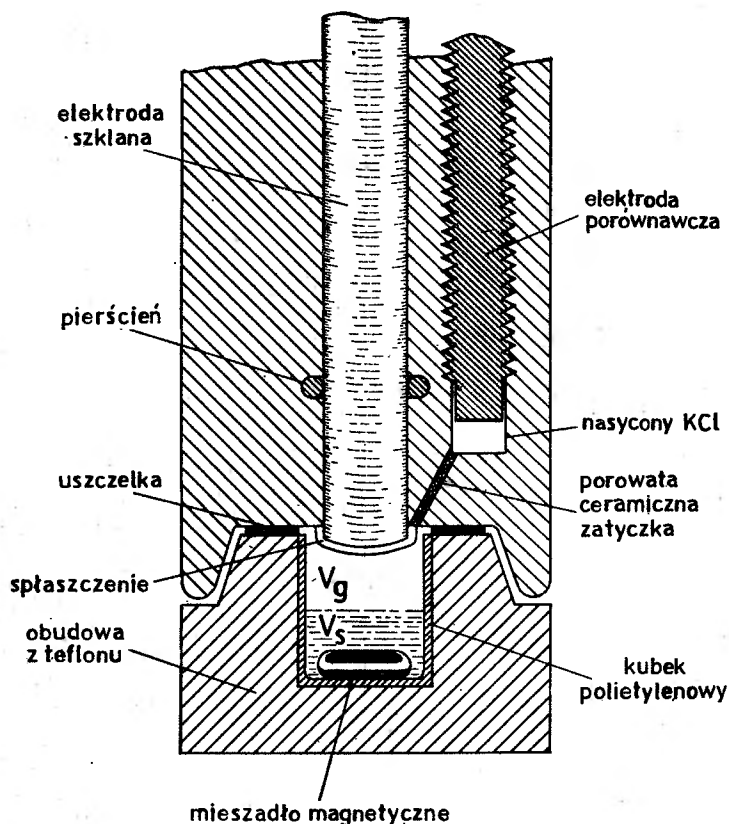


Ryc. 7. Elektroda gazowa Orion

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 wysiekiem, 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. Pomiędzy roztworem wewnętrznym i mierzonym umieszczony jest mostek soli,

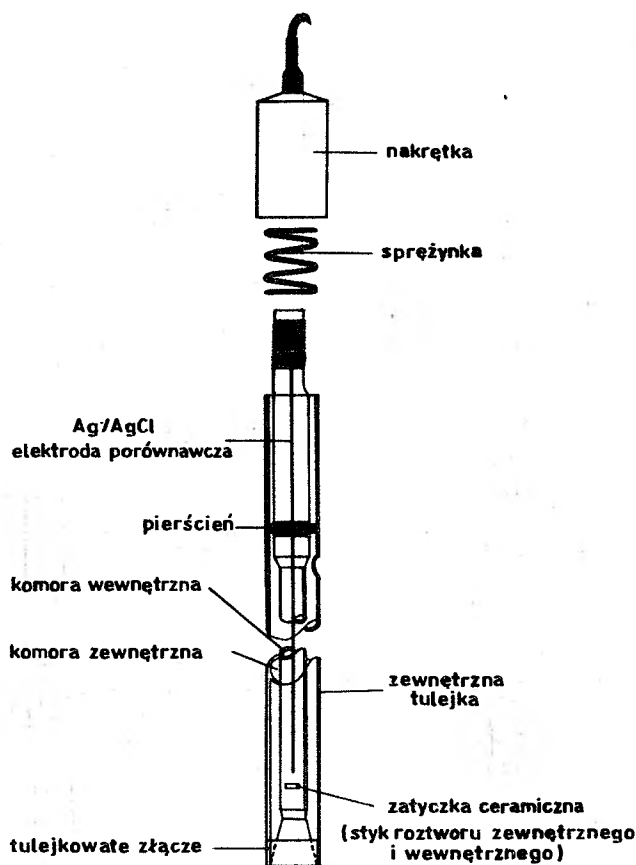


Ryc. 8. Elektroda gazowa wg Ruzicka (67)

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

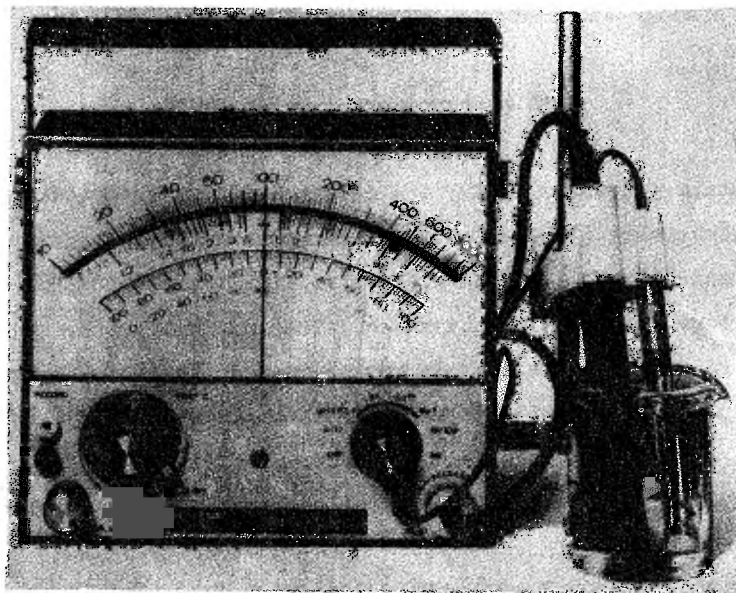
Stosunkowo duży opór wewnętrzny elektrod ($1 \text{ meg } \Omega$ dla Cl^- , $25 \text{ meg } \Omega$ dla Ca^{+2} , $30 \text{ meg } \Omega$ dla NO_3^- , $250 \text{ meg } \Omega$ dla K^+ oraz



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:

$${}^uCl^- (k) = {}^uCl^- (r)$$

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

$$\mu_{\text{Cl}^-}(\text{k}) = \mu_0(\text{k}) - zF\varphi(\text{k})$$

$$\mu_{\text{Cl}^-}(\text{k}) = \mu_0(\text{r}) - zF\varphi(\text{r}) + RT \ln a_1$$

W wymienionych równaniach: μ_0 - standardowy potencjał, z - wartościowość jonu, F - liczba Faradaya, φ - potencjał chemiczny.

$$\mu_0(\text{k}) - zF\varphi(\text{k}) = \mu_0(\text{r}) - zF\varphi(\text{r}) + RT \ln a_1$$

$$\Delta\varphi = \varphi(\text{r}) - \varphi(\text{k}) = \frac{\mu_0(\text{r}) - RT \ln a_1 - \mu_0(\text{k})}{zF} =$$

$$\frac{\mu_0(\text{r}) - \mu_0(\text{k})}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln a_1 = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \ln a_1$$

Ponieważ

$\Delta\varphi = E$, więc:

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln a_1.$$

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 zakłada obecność innych jonów, które z osadem krystalicznym membrany tworzą trudno rozpuszczalny związek. W przypadku membrany z AgCl , jonami interakującymi 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:

$$\begin{array}{ccccc}
 & R_p & & R_d & \\
 \varphi_1 & | & \varphi_m & | & \varphi_2 \\
 & p & & q & \\
 \mu_{Cl_1^-} & = & \mu_m & & \\
 \mu_{Cl_2^-} & = & \mu_m & &
 \end{array}$$

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 ujemny 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).

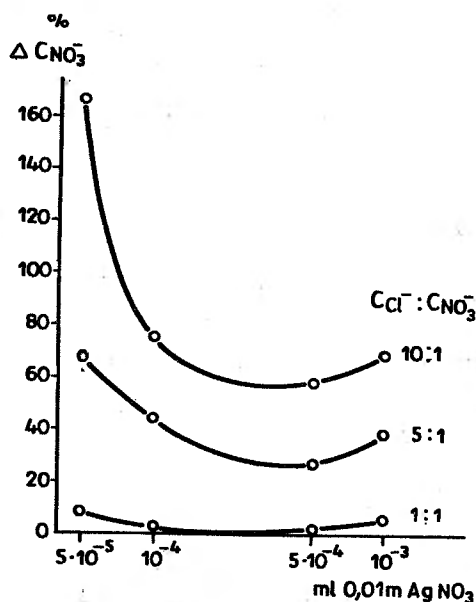
Tabela 2. Porównanie stałych selektywności otrzymanych różnymi metodami wg Carlsona i współaut. (10)

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.

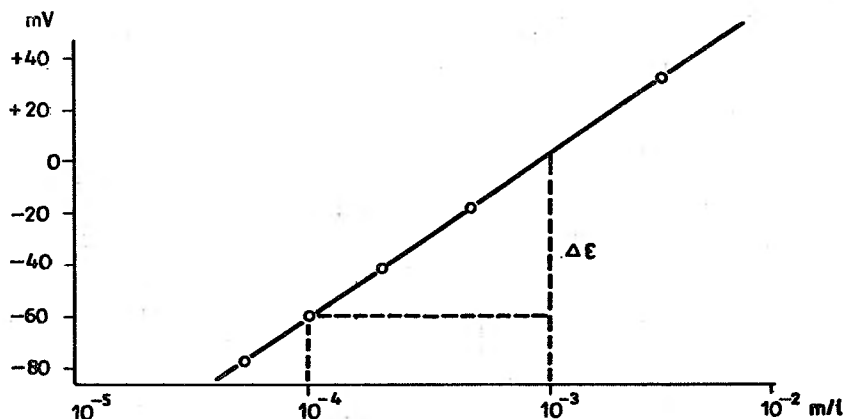


Ryc. 11. Efekt interferencji jonów Cl^- na oznaczanie azotanów elektrodą selektywną wg Bartuziego i współaut. (2)

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 nieznanej 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 nieznane, ale wysokie stężenie szukanego jonu.

Dokładnie odmierzoną objętość nieznannej 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.

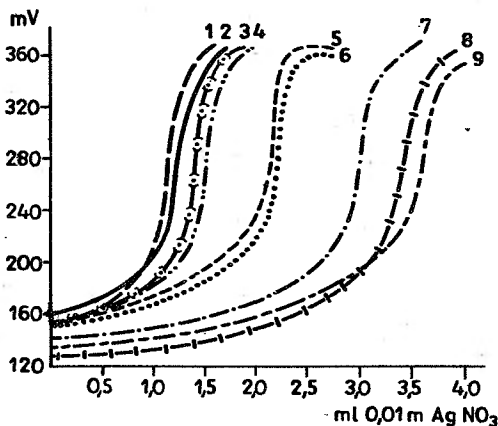
Metoda znanej różnicy

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. Selektynność takiej elektrody jest uzależniona zasadniczo od składu szkła membranowego. Typowa selektynność elektrody szklanej jest następująca: 1:1 dla K^+ , 3:1 dla NH_4^+ , 250:1 dla Li^+ . Selektynność 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 zawieszinie 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.

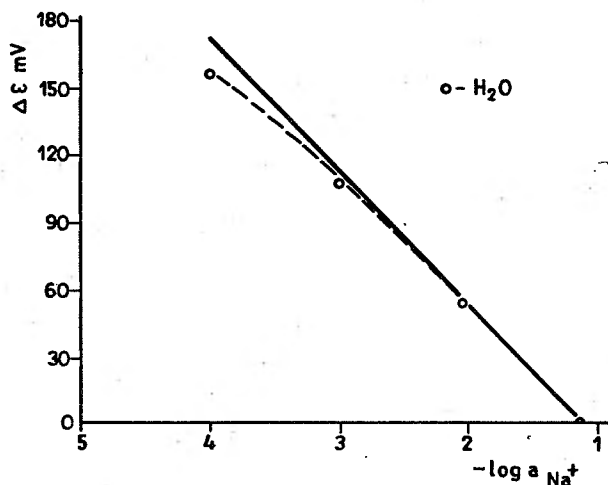
El-Swaify i Gazdar (23) stwierdzili, że elektroda Beckman nr 39278 daje lepszą zgodność oznaczeń aktywności jonów Na^+ w ekstraktach glebowych sporządzonych w wodzie destylowanej lub buforze octanu sodu niż w innych roztworach.

Ryc. 14 przedstawia zależność E od ujemnego $\log \text{Na}^+$ ustaloną na drodze eksperymentalnej. Przebieg krzywej niemal wcalej 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 wymienniczkę jonową - 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 Kjelดาห์la 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 alkalinizowano 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 ilościowo-

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 alkalioznym 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	Odechylenie 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

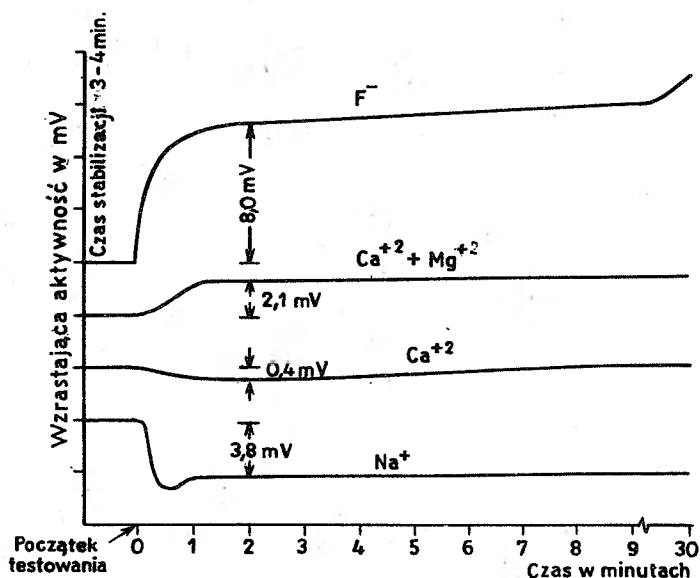
Oznaczanie wapnia

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 do równoczesnego określania zmian aktywności Ca^{+2} , H^{+} , F^{-} , Na^{+} i sumy jonów dwuwartościowych w mieszaninie iłów illitowo-montmorylonitowych, piasku 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 rozpuszczenie 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 iłu z wodą rzeczną dla różnych jonów wg Wooda (75)

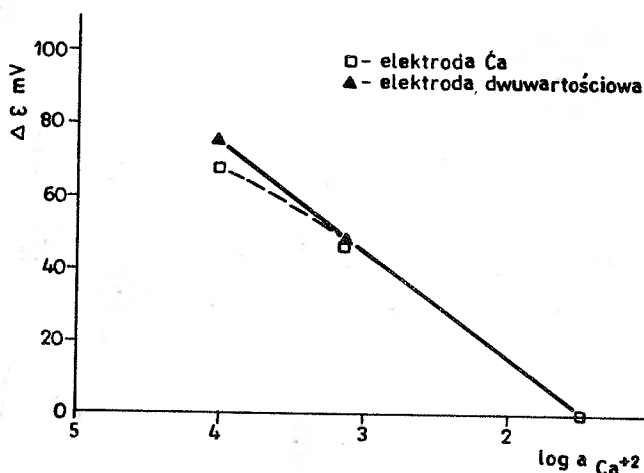
dla oznaczeń Na^+ i elektroda o pojedynczym złączu Orion nr 90-00-01 dla pozostałych oznaczeń. Potencjał mierzono przy pomocy trzech aparatów Orion model 401 i jednego model 407, które podłączono do samopisu. Dzięki zastosowanej technice udało się ustalić przebieg wymiany jonowej i określić czas potrzebny 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^+	$1,41 \times 10^{-8}$	$1,95 \times 10^{-8}$

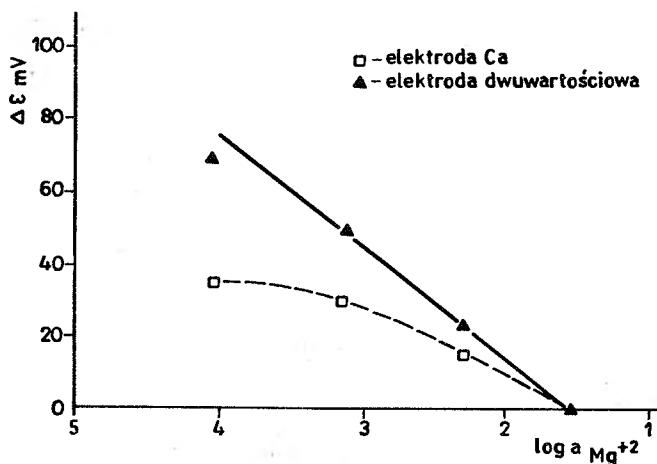
El-Swaify i Gazdar (23) użyli elektrod sodowych (Beckman nr 39278 oraz Orion nr 92-20 i 92-32) do określania aktywności jonów Ca^{+2} i sumy $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$ w ekstraktach glebowych. Pomiar przeprowadzano w układach buforowanych i niebuforowanych o stężeniach soli: 0,2 m; 0,5 m i 1m. 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-Swajfego 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 $\mu g/l$.



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 wyliczoną 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.

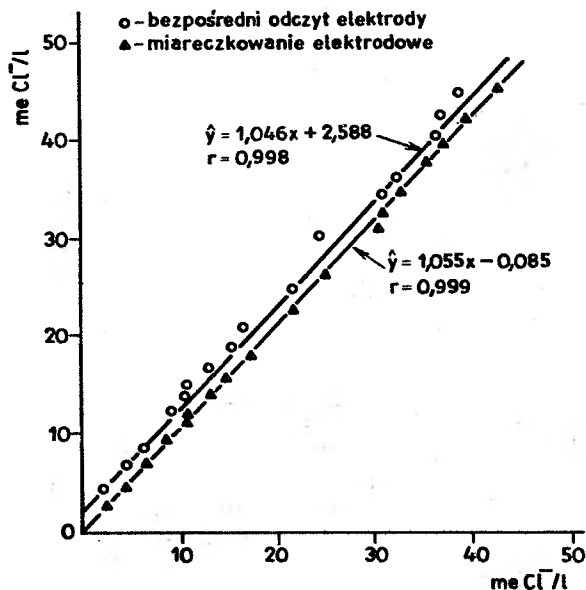
Oznaczanie chloru

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 .



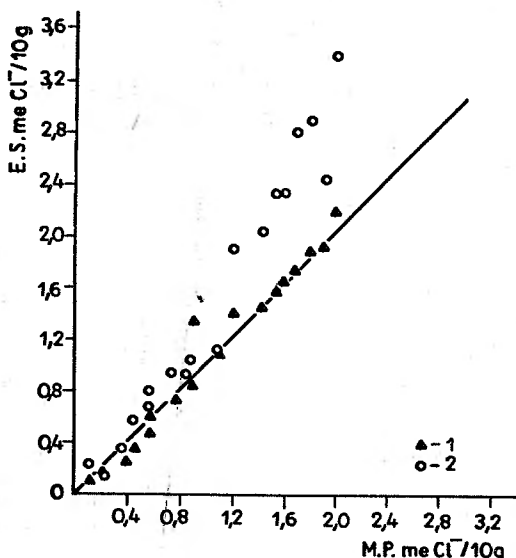
Ryc. 18. Zależności pomiędzy zawartością chlorków oznaczonych drogą miareczkowania AgNO_3 przy użyciu elektrody Ag i wyznaczonych elektrodą stałą chlorkową wg Hippa i współaut. (33)

Współczynnik korelacji między przedstawionymi metodami zastosowanymi do gleb zasolonych w granicach 0,1–0,9 me Cl^-/l wyniósł dla elektrody chlorkowej krystalicznej 0,94; dla cieczowej natomiast 0,81. Przy wyższym zasoleniu (1 – 1,9 me Cl^-/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^- , $1,4 \cdot 10^{-3}$ 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 $0,02 \text{ n CuSO}_4$, 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 $0,01 \text{ m}$ 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 ₂ O		P.D.S.			
	X		w H ₂ O		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 NO₃⁻

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 foto-metryczne, 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 jono-wej 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-naj-większa dla elektrod krystalicznych i zdecydowanie mniejsza dla elektrod cieczowych lub gazowych. Wynosi ona np. kilka miesięcy dla elektrody azotanowej, jeden miesiąc dla cieczowej chlorko-wej, wapniowej i amonowej oraz 1-3 tygodnie dla potasowej.

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

Trudności związane z zakupem elektrod selektywnych zagra-nicą 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., Stepniowska 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, Waschington 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. *Protosplasma* 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 specific ion 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 Walozak - 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.



