

OPTIMALIZACJA PROCESU MIARECZKOWANIA  
POTENCJOMETRYCZNEGO KWASÓW HUMINOWYCH W OBECNOŚCI  
SUBSTANCJI SILNIE BUFORUJĄCYCH

*Patrycja Boguta, Zofia Sokołowska*

Instytut Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin

e-mail: p.warchulska@ipan.lublin.pl

**Streszczenie.** Celem niniejszej pracy jest optymalizacja procesu miareczkowania kwasów huminowych w obecności silnie buforujących jonów fosforanowych. Analizą optymalizacyjną objęty został zarówno sposób przygotowania próbek, kalibracja aparatury badawczej, mająca na celu ustalenie odpowiednich parametrów technicznych procesu miareczkowania potencjometrycznego, jak również otrzymanie wiarygodnych i powtarzalnych wyników. W niniejszej pracy badania prowadzone były na modelowych roztworach kwasu huminowego (Aldrich HA). Wszystkie badane roztwory, jak również roztwór titranta, wykonano na bazie 1 M NaCl. Dodatek chlorku sodu stabilizował siłę jonową układu, a tym samym zapobiegał wahaniom mierzonego sygnału. W badaniach optymalizacji procesu miareczkowania uwzględnione zostały aspekty przygotowania próbki: stężenie kwasu huminowego (50 i 500 ppm), stężenie substancji silnie buforującej, jonów fosforanowych (0, 600, 1500, 3500 i 7000 ppm), a także parametry techniczne prowadzenia procesu: objętość titranta (0,1 i 0,01 ml) i wartość progowa potencjału dryfu w roztworze (10 i 70 mV·min<sup>-1</sup>). Z otrzymanych danych wyliczono rozkłady pozornych stałych dysocjacji. Na podstawie uzyskanych charakterystyk zbadane zostały optymalne warunki prowadzenia miareczkowania potencjometrycznego w obecności substancji silnie buforujących.

**Słowa kluczowe:** miareczkowanie potencjometryczne, kwasy huminowe, substancje buforujące

WSTĘP

Metoda miareczkowania potencjometrycznego umożliwia jakościową charakterystykę badanego materiału, między innymi pozwala na wyznaczenie ładunku powierzchniowego, funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji, jak również badania ilościowe najważniejszych powierzchniowych grup funkcyjnych (Dubach i in. 1964, Ephraim i in. 1991, Kohlera i in. 2002, Maes i in. 1992, Matyka-Sarzyńska i in. 2000, Sposito i in. 1979). Krzywe miareczkowania potencjome-

trycznego ( $\text{pH} - V_{\text{titranta}}$ ) mogą również zostać wykorzystane do badania właściwości buforowych gleb (Gamble 1970, Garcia-Gil i in. 2004, Kononowa 1966, Lavelle i Spain 2002, Prado i in. 2006), a na zasadzie prostych, matematycznych przekształceń, można ocenić zdolność gleby do przeciwstawiania się mocno kwaśnym lub mocno zasadowym czynnikom stresowym środowiska (Tro 2007). Mechanizmy te wynikają z faktu, iż utwór glebowy stanowi mieszaninę różnych układów buforowych. Właściwości buforowe gleby wynikają między innymi z obecności naturalnej, glebowej materii organicznej, w tym kwasów huminowych i ich soli - humianów. Jednak znaczny wkład w zdolności buforujące gleb wnoszą również inne substancje, między innymi wykazujące silne właściwości buforowe – jony fosforanowe. Głównym źródłem fosforanów w środowisku są skały zawierające w swoim składzie związki fosforu. Obecność tych substancji w glebie może być również pochodzenia antropogenicznego, głównie ze środków ochrony roślin i nawozów sztucznych, a także z odpadów i ścieków produkowanych przez gospodarstwa wiejskie (Reemtsma i in. 1999, Skorbiłowicz 2003).

Zagadnienie buforowania w układzie kwasy huminowe – jony fosforanowe wydaje się być interesujące nie tylko z przyczyn poznawczych, ale przede wszystkim ze względów ekologicznych. Wyznaczenie zakresów buforowania ( $\text{pH}$ ) poszczególnych składników powyższego układu mogłoby umożliwić określenie ich wpływu na środowisko, a także ewentualnie pozwoliłoby na oszacowanie powiększenia pojemności buforowej naturalnego środowiska glebowego w danych warunkach  $\text{pH}$ , przez silnie buforujący czynnik antropogeniczny, jakim mogą być jony fosforanowe.

Sam proces miareczkowania substancji o właściwościach buforowych następuje szereg problemów natury technicznej. Obecność w miareczkowanych próbkach, różnorodnych chemicznie związków powoduje, że równowaga w układzie podczas miareczkowania ustalana jest w różnym tempie, a dozowanie kolejnej porcji titranta następuje w różnych stadiach ustalania się stanu równowagi całego układu. Może to skutkować zakłóceniami widocznymi na krzywych miareczkowania potencjometrycznego. Problem ten wyraźnie widoczny jest szczególnie w przypadku obecności w materiale badawczym, substancji o różnych właściwościach buforujących, takich jak fosforany, kwasy huminowe, fulwowe itp. Obecność dużych ilości substancji silnie buforujących może powodować, że ich sygnał będzie „maskował” sygnał pochodzący od innych substancji (słabiej buforujących). Jony fosforanowe wprowadzane do gleby w dużych stężeniach, np. w postaci nawozów sztucznych, mogą utrudniać badanie właściwości buforowych naturalnej materii organicznej, tj. kwasów huminowych i fulwowych, które dają znacznie niższy sygnał na krzywych miareczkowania potencjometrycznego.

Istotne znaczenie w procesie miareczkowania potencjometrycznego ma także właściwe przygotowanie próbek do pomiaru. Główny problem tym etapie to moż-

liwość absorpcji z powietrza atmosferycznego dwutlenku węgla przez przygotowane roztwory. Konieczność minimalizacji sorpcji dwutlenku węgla występuje również podczas samego procesu miareczkowania potencjometrycznego. Powstające w roztworze jony węglanowe są niepożądane, gdyż ich obecność prowadzi do zwiększonej konsumpcji titranta podczas analizy, a w konsekwencji może zawyżać wyliczane na podstawie krzywych, wartości pojemności buforowej i ładunku powierzchniowego.

W związku z powyższym, optymalizacja miareczkowania potencjometrycznego substancji wykazujących duże zróżnicowanie właściwości buforujących, wydaje się być istotną częścią prac badawczych. Celem niniejszej pracy jest optymalizacja procesu miareczkowania kwasów huminowych w obecności silnie buforujących jonów fosforanowych. Analizą optymalizacyjną objęty został zarówno sposób przygotowania próbek, kalibracja aparatury badawczej, mająca na celu ustalenie odpowiednich parametrów technicznych procesu miareczkowania potencjometrycznego, jak również otrzymanie wiarygodnych i powtarzalnych wyników.

#### MATERIAŁ I METODY

Technika miareczkowania potencjometrycznego polega na pomiarze sygnału elektrycznego (w postaci różnicy potencjałów) ogniwa złożonego z elektrody wskaźnikowej i elektrody porównawczej, w funkcji objętości dodanego titranta. Miareczkowanie potencjometryczne przeprowadza się poprzez dodanie małymi porcjami titranta (wodorotlenku sodu) do badanej próbki. Pomiar prowadzi się najczęściej wobec elektrody szklanej, jako elektrody wskaźnikowej. Uzyskuje się wynik w postaci zależności potencjału od objętości dodanego titranta. Powyższa zależność jest automatycznie przekształcana przez układ titratora na zależność pH od objętości dodanego titranta. Parametry techniczne układu miareczkowanego mają istotny wpływ na przebieg procesu miareczkowania potencjometrycznego, a więc i na jakość uzyskiwanych charakterystyk elektrochemicznych badanego materiału. Do najważniejszych parametrów należą: objętość porcji dodawanego titranta, stężenie titranta, próg potencjału dryfu lub szybkość dozowania kolejnych porcji titranta, a także zakres pH miareczkowania. Możliwość zastosowania w pomiarach ustalonej wartości potencjału dryfu jest korzystniejsza, niż stosowanie stałej szybkości dozowania titranta. Wartość potencjału dryfu jest wartością progową potencjału w roztworze analizowanym, przy której następuje dodanie kolejnej porcji titranta przez aparat. Każda kolejna porcja titranta wprowadzana do roztworu powoduje lokalny skok potencjału w roztworze, a tym samym zaburzenie stanu równowagi potencjału. Stałe mieszanie ma na celu przyspieszenie reakcji dodanego titranta z roztworem badanym, a tym samym ponowne osiągnię-

cie stanu równowagi potencjału w roztworze. Szybkość reakcji w pobliżu stanu równowagi jest jednak często zbyt wolna i ustalenie się stałej wartości potencjału w roztworze mogłoby być długotrwałe. Ustalenie progowej wartości potencjału dryfu, stanowi informację dla układu dozującego, przy jakim potencjale roztworu badanego może zostać dodana kolejna porcja titranta. Wybór wartości niższych, zbliżonych do potencjału w stanie równowagi będzie wydłużał okres pomiędzy kolejnymi porcjami titranta, natomiast zastosowanie wyższych wartości potencjału dryfu, będzie przyspieszało czas przeprowadzenia miareczkowania potencjometrycznego.

W niniejszej pracy badania prowadzone były na modelowych roztworach kwasu huminowego (Aldrich HA). Wszystkie badane roztwory, jak również roztwór titranta, wykonano na bazie 1M NaCl. Dodatek chlorku sodu stabilizował moc jonową układu, a tym samym zapobiegał wahaniom mierzonego sygnału. W badaniach optymalizacji procesu miareczkowania uwzględnione zostały następujące aspekty:

Przygotowanie próbki:

- Stężenie kwasu huminowego (50 i 500 ppm),
- Obecność substancji silnie buforującej - jonów fosforanowych (0, 600, 1500, 3500 i 7000 ppm).

Parametry techniczne:

- Objętość titranta (0,1 i 0,01ml),
- Wartość progowa potencjału dryfu w roztworze (10 i 70 mV·min<sup>-1</sup>).

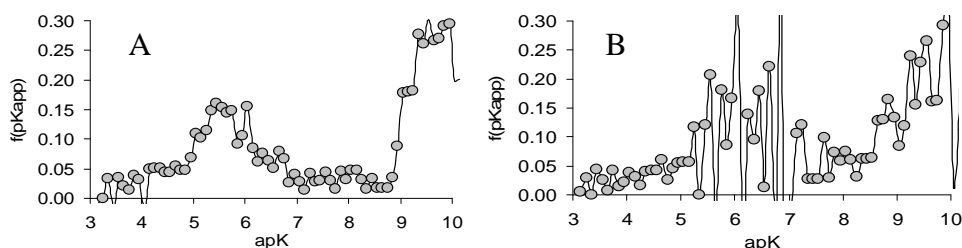
Miareczkowano roztwory kwasów huminowych o wyżej wymienionych stężeniach z dodatkiem chlorku sodu i różnych stężeń fosforanów, jak również równolegle miareczkowano roztwory odniesienia o identycznej mocy jonowej i stężeniu fosforanów, ale bez kwasu huminowego. Krzywą miareczkowania czystego kwasu huminowego, pozbawionego sygnału pochodzącego od chlorku sodu czy fosforanów, otrzymano poprzez odjęcie krzywej miareczkowania roztworu zawierającego fosforany i 1 M NaCl od krzywej miareczkowania roztworu zawierającego kwas huminowy, fosforany i 1 M NaCl.

Podstawy teoretyczne obliczeń rozkładów pozornych stałych dysocjacji przedstawiono szczegółowo w pracach Matyki-Sarzyńskiej i in. (2000) oraz Józefaciuka i Shina (1996).

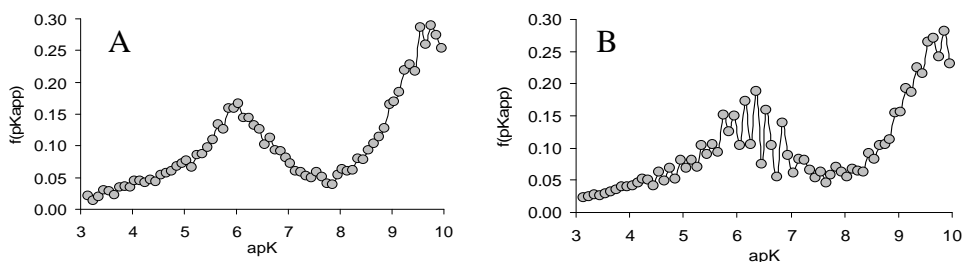
## WYNIKI I DYSKUSJA

Wpływ czynników badanych pod kątem optymalizacji zilustrowano na przykładzie funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji (rys. 1 i 2), a także na krzywych miareczkowania potencjometrycznego, tj. na zależnościach: objętość zużytego titranta (V) – pH (rys. 3 i 4).

Z przeprowadzonych badań wynika, że wzrost stężenia kwasu huminowego w układzie (z 50 do 500 ppm) pozwalał osiągnąć krzywe miareczkowania potencjometrycznego o wyraźniejszym kształcie i mniejszym rozrzucie punktów pomiarowych. Znaczną poprawę jakości sygnału zaobserwowano zarówno w przypadku braku fosforanów (rys. 1A, 2A), jak również w ich obecności w układzie (rys. 1B, 2B).



**Rys. 1 A, B.** Funkcja rozkładu pozornych stałych dysocjacji kwasu huminowego; bez dodatku fosforanów (A), z dodatkiem 600 ppm fosforanów (B). Stężenie kwasu huminowego wynosiło 50 ppm  
**Fig. 1 A, B.** Distribution function of surface dissociation constants of humic acid; without phosphates (A), with phosphates addition 600 ppm (B). Concentration of humic acid was 50 ppm

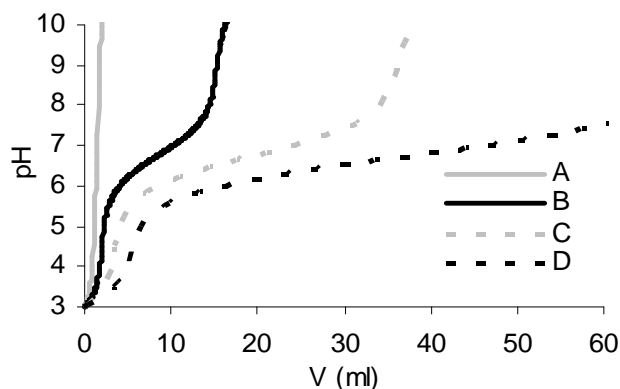


**Rys. 2 A, B.** Funkcja rozkładu pozornych stałych dysocjacji kwasu huminowego; bez dodatku fosforanów (A), z dodatkiem 600 ppm fosforanów (B). Stężenie kwasu huminowego wynosiło 500 ppm  
**Fig. 2 A, B.** Distribution function of surface dissociation constants of humic acid; without phosphates (A), with phosphates addition 600 ppm (B). Concentration of humic acid was 500 ppm

Roztwór kwasu huminowego o niższym stężeniu (50 ppm HA) generował słabszy sygnał, przez co wartość sygnału była w niektórych zakresach pH bliska wartości sygnału pochodzącego od szumu aparatury, bądź też od matrycy roztworu. W powyższych badaniach, zastosowano czysty, handlowy ekstrakt kwasu huminowego celem wyeliminowania potencjalnych zakłóceń mogących pochodzić od innych składników. W badaniach naturalnej, glebowej materii organicznej, należy jednak mieć na uwadze wieloskładnikowy charakter gleby. Analizy

z udziałem substancji humusowych powinny być poprzedzone dokładną ekstrakcją, jak również oczyszczeniem otrzymanej substancji humusowej z części popielnych, kationów i anionów nieorganicznych, które potencjalnie mogłyby stać się źródłem dodatkowego ładunku na powierzchni cząsteczek kwasów huminowych.

Wpływ obecności substancji silnie buforującej w układzie (jony fosforanowe) był widoczny już na samych krzywych miareczkowania roztworów kwasów huminowych z fosforanami. Uzyskane wyniki pokazały, że wzrastające stężenie silnie buforujących jonów fosforanowych w znacznej mierze pogarszało proces miareczkowania potencjometrycznego ekstraktów kwasów huminowych (rys. 3). Zastosowanie fosforanów o stężeniu 1500 ppm powodowało wysokie zużycie titranta (około dwukrotnie większe niż dla próbki kwasu huminowego nie zawierającego fosforanów). Natomiast przy stężeniu 7000 ppm fosforanów, zakończenie procesu miareczkowania było niemożliwe ze względów technicznych (zbyt długi czas miareczkowania, konsumpcja zbyt dużej objętości titranta w stosunku do objętości roztworu miareczkowanego, rozcieńczenie kwasu huminowego). Założona wartość pH10 punktu końcowego miareczkowania nie została osiągnięta. Zaobserwowano bardzo powolny etap miareczkowania przy pH = 7 (wartość pH utrzymywała się na stałym poziomie przez długi okres czasu, co wskazywało na kompensację w tym obszarze ładunku pochodzącego od silnie buforujących jonów fosforanowych). Stan równowagi w obecności fosforanów ustalał się bardzo długo, co uwidaczniało się również w postaci licznych interferencji na wykresach funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji kwasu huminowego (rys. 1b, 2b).



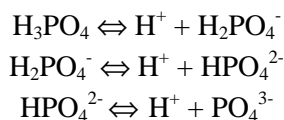
**Rys. 3.** Krzywe miareczkowania potencjometrycznego kwasów huminowych przy różnych stężeniach jonów fosforanowych; bez dodatku jonów fosforanowych (A), 1500 ppm fosforanów (B), 3500 ppm fosforanów (C), 7000 ppm fosforanów (D)

**Fig. 3.** Potentiometric titration curves of humic acids with different phosphates concentrations; without phosphates (A), 1500 ppm of phosphates (B), 3500 ppm of phosphates (C), 7000 ppm of phosphates (D)

Zwiększona konsumpcja titranta będąca konsekwencją wzrostu stężenia substancji silnie buforujących w układzie, była również przyczyną znacznego powiększenia całkowitej objętości analizowanego roztworu. Roztwór kwasu huminowego był więc podczas miareczkowania rozcieńczany, co może skutkować wystąpieniem zjawisk fizykochemicznych związanych ze wzrostem prawdopodobieństwa oddziaływań cząsteczek rozpuszczalnika z cząsteczkami kwasu huminowego, a także w obrębie samych cząsteczek rozpuszczalnika.

Kwasy huminowe należą do grupy związków silnie zróżnicowanych pod względem kwasowo-zasadowych właściwości powierzchniowych. Różna konsumpcja ilości titranta podczas miareczkowania, sugeruje istnienie na powierzchni cząstek, grup funkcyjnych o zróżnicowanym charakterze kwaśnym, będących źródłem zmiennego ładunku powierzchniowego (Janos i in., 2008). Miareczkowanie potencjometryczne w zakresie pH 3-10 umożliwia analizę właściwości kwasowo zasadowych materii organicznej, a tym samym badanie najważniejszych grup funkcyjnych występujących w powyższym zakresie pH, w tym: grup -COOH (silniej kwaśne) występujących przy niskim zakresie pH i grup słabiej kwaśnych, głównie -OH lub aminowych, występujących przy wyższych wartościach pH (Bergelin i in., 2000, Campitelli i in., 2003, Kononowa, 1966). Dlatego im wyższe jest pH roztworu glebowego, tym wyższy jest ładunek powierzchniowy materii organicznej.

Fosforany mogą występować w trzech formach anionowych, pochodzących od różnego stopnia dysocjacji słabego kwasu fosforowego (V):



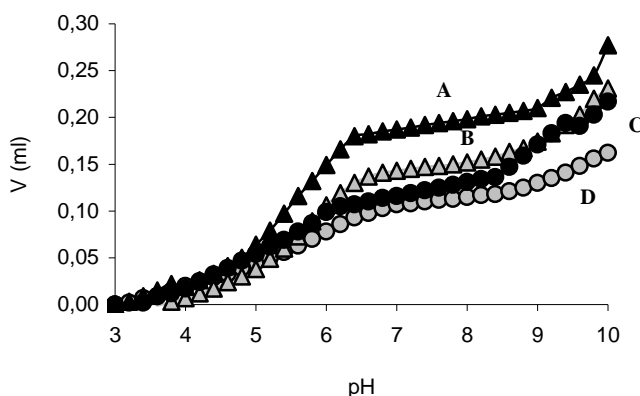
Proporcje poszczególnych form jonów fosforanowych zależą głównie od pH roztworu. Z danych literaturowych wynika, że jony fosforanowe mają najsilniejsze działanie buforujące w zakresie pH 6-8, gdy w roztworze dominują dwie składowe buforu fosforanowego, tj. aniony  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Bohn i in. 1979).

W przeprowadzonych badaniach powyższy zakres pokrywał się częściowo z obszarem występowania powierzchniowych grup funkcyjnych kwasów huminowych, co uwidaczniało się na rozkładach pozornych stałych dysocjacji wyliczonych z krzywych miareczkowania (rys. 1 i 2). W związku z możliwością „maskowania” obszarów niektórych grup funkcyjnych kwasów huminowych przez sygnał pochodzący od fosforanów, parametry wyliczane z krzywych miareczkowania kwasów huminowych w obecności jonów fosforanowych, tj. funkcja rozkładu

pozornych stałych dysocjacji, ładunek powierzchniowy czy pojemność buforowa, mogły wykazywać zaniżone wartości.

Do celów optymalizacji procesu miareczkowania kwasów huminowych w obecności jonów fosforanowych można wykorzystać również zmianę parametrów technicznych titratora, takich jak próg potencjału dryfu, krok objętości, stężenie i szybkość dozowania titranta.

Jak wspomniano wcześniej, próg potencjału dryfu jest graniczną wielkością potencjału w roztworze, przy której następowało zadozowanie kolejnej porcji titranta. Analizie poddane zostały dwie progowe wartości potencjału dryfu: 10 i 70  $\text{mV}\cdot\text{min}^{-1}$ . Zastosowanie wyższego progu potencjału dryfu powodowało, że miareczkowanie przebiegało szybciej, gdyż potencjał spadał do określonej, zadanej wartości progowej potencjału dryfu ( $70 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ ) i aparat dodawał kolejną porcję titranta. Jednakże wyższa wartość potencjału dryfu sprawiła, że objętość zużytego titranta potrzebna do osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania ( $\text{pH} = 10$ ) była wyższa niż dla potencjału dryfu  $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$  (rys. 4).



**Rys. 4.** Zależność wartości potencjału dryfu od kroku miareczkowania: Potencjał dryfu  $70 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ : A, B;  $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ : C, D. Krok miareczkowania 0,1ml: A, C; 0,01 ml: B, D

**Fig. 4.** Relationship between potential drift value and titration step; Drift potential  $70 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ : A, B;  $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ : C, D. Titration step 0.1 ml: A, C; 0.01 ml: B, D

Wzrost objętości titranta, zużytego do miareczkowania, przy zastosowaniu wyższej wartości progu potencjału dryfu wskazywałby na brak równowagi w układzie badawczym pomiędzy poszczególnymi dozowaniami. Fakt ten może wynikać z niepełnego przereagowania zadozowanej porcji titranta. Wartość progu potencjału dryfu  $70 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$  mogła być przypuszczalnie za wysoka, przez co kolejna porcja titranta była dozowana w momencie, gdy w roztworze znajdował się nadmiar nieskonsumowanych jonów titranta. Z kolei niska wartość pro-



gowa potencjału dryfu ( $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ ), bardzo spowalniała proces miareczkowania, tym samym próbka narażona była na zwiększoną sorpcję  $\text{CO}_2$  z atmosfery. Z powyższych rezultatów i rozważań wynika, że wartość potencjału dryfu powinna być więc stosunkowo niska, ale nie minimalna, tak aby proces nie był czasochłonny.

Szybkie dozowanie titranta, przy wysokim progu potencjału dryfu i zbyt duży krok objętości dozowanego titranta powodowały wolniejsze ustalenie się stanu równowagi, co uwidaczniało się na krzywych potencjometrycznych znacznym rozrzutem punktów pomiarowych. Dodatkowo, w przypadku analizy funkcji rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych, zastosowanie wysokiej wartości progowej potencjału dryfu i kroku objętości titranta skutkowałoby otrzymaniem mniej dokładnych charakterystyk, co wiązało się z możliwością pominięcia sygnału pochodzącego od mniej licznych grup funkcyjnych kwasów huminowych. Próg potencjału dryfu i objętość kroku titranta powinny być zatem kompromisem pomiędzy dokładnością i szybkością analiz. Wydłużony czas miareczkowania, spowodowany niewłaściwie dobranymi parametrami technicznymi, czy też obecnością substancji silnie buforujących, może być przyczyną niekorzystnej sorpcji dwutlenku węgla, a w konsekwencji może powodować powstawanie dodatkowego ładunku w roztworze. Ładunek ten może być różny w zależności od czasu miareczkowania, a więc i czasu sorpcji dwutlenku węgla z otoczenia. Podobnie jak w przypadku obecności jonów fosforanowych, sygnał pochodzący od tworzących się jonów węglanowych, również może maskować sygnał pochodzący od grup funkcyjnych badanych kwasów huminowych.

Podsumowując, powyższe badania dowiodły, że szybkość miareczkowania kwasów huminowych wobec substancji silnie buforujących nie powinna być stała w całym zakresie miareczkowania. Szybkość dozowania titranta powinna być uzależniona od zadanej progowej wartości potencjału dryfu. Wiąże się to z faktem, iż zakres pH buforowania fosforanów rozpoczyna się przy wartości pH około 5, osiąga maksimum w pH około 6,5 i kończy się przy wartości pH 8. W konsekwencji czas dochodzenia próbki do ustalonej progowej wartości potencjału dryfu jest różny, tak więc proces dozowania dla poszczególnych kroków nie powinien tym samym zachodzić z tą samą prędkością.

Badania wykazały również konieczność ograniczenia kontaktu roztworu podawanego analizie z powietrzem (sorpcja  $\text{CO}_2$  i powstawanie węglanów), a więc także konieczność prowadzenia miareczkowania w atmosferze gazu obojętnego (azotu). Stosowanie inertej atmosfery, a tym samym minimalizacja pochłaniania  $\text{CO}_2$  umożliwia prowadzenie pomiarów dokładniejszych, a także wolniejszych – przy zastosowaniu niskich progowych wartości potencjału dryfu.

Optymalizacja procesu miareczkowania potencjometrycznego kwasów huminowych w obecności substancji silnie buforujących pozwala na otrzymanie wyni-

ków badań dokładnych, wiarygodnych i powtarzalnych, które mogą zostać wykorzystane w kolejnych etapach do wyznaczenia np. funkcji rozkładu powierzchniowych grup funkcyjnych, buforowości czy ładunku powierzchniowego. Poprawnie dobrane parametry techniczne miareczkowania umożliwiają zminimalizowanie interferencji i oddzielenie sygnału substancji mierzonej od substancji silnie buforującej.

#### PIŚMIENNICTWO

- Bergelin, A., van Hees, P.A.W., Wahlberg, O. and Lundstrom, U. S., 2000. The acid–base properties of high and low molecular weight organic acids in soil solutions of podzolic soils. *Geoderma*, 94, 223- 235.
- Bohn, H., McNeal, B. and O'Connor, G., 1979. *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Campitelli, P., Velasco, M. and Ceppi, S.J., 2003. Charge development and acid-base characteristics of soil and compost humic acids. *Chil. Chem. Soc.*, 48, 3.
- Dubach, P., Metha, N.C., Jakab, T., Martin, F. and Routlet, N., 1964. Chemical investigations on soil humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1567-1578.
- Ephraim, J., Reid, M. and Marinsky, J.A., 1991. Ion binding in humic substances: Considerations based on the solution chemistry and heterogeneity of humic substances. In: B. Allard, H. Boren and A. Grimvall (Editors), *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*. Springer, Berlin, 263-276.
- Gamble, D.S., 1970. Titration curves of fulvic acid: The analytical chemistry of a weak acid polyelectrolyte. *Can. J. Chem.*, 48, 2662-2669.
- Garcia-Gil, J.C., Ceppi, S.B., Velasco, M.I., Polo, A. and Senesi, N., 2004. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. *Geoderma*, 121, 135-142.
- Janos, P., Krzyszczyńska, S. and Madronova, L., 2008. Acid–base titration curves of solid humic acids. *Reactive & Functional Polymers*, 68, 242-247.
- Józefaciuk G., Shin J.S., 1996: Distribution of apparent surface dissociation constants of some Korean soils as determined from back titration curves, *Korean J. Soil Sci. and Fertilizer*, 29(4), 328-335.
- Kohler S., Hruska, S., Jonsson, J., Lovgren, L., Lofts, S., 2002. Evaluation of different approaches to quantify strong organic acidity and acid-base buffering of organic-rich surface waters in Sweden. *Water Research*, 36, 4487-4496.
- Kononowa M.M., 1966. *Soil Organic Matter*. Pergamon, Elmsford, N.Y.
- Lavelle P., Spain, A.V., 2002. *Soil Ecology*. Chapman & Hall, London.
- Maes A., Tits J., Mermans G., Dierckx A., 1992. Measurement of the potentially available charge and the dissociation behaviour of humic acids from cobaltihexamine adsorption. *J. Soil Sci.*, 43, 669-677.
- Matyka-Sarzyńska D., Sokołowska Z., Józefaciuk G., 2000. Variable surface charge of selected peat materials as determined from back titration. *Acta Agrophysica*, 26, 51-58.
- Prado A.G.S., Torres J.D., Martins P.C., Pertusatti J., Bolzon L.B., Faria E.A., 2006. Studies on copper(II)- and zinc(II)-mixed ligand complexes of humic acid. *J. Hazard. Mater.*, 136, 585.
- Reemtsma T., Bredow A., Gehring M., 1999. The nature and kinetics of organic matter released from soil by salt solutions. *European J. Soil Sci.*, 50, 53-64.

- Skorbiłowicz E., 2003. Evaluation of pollution state of small ground waters in Knyszyńska Forest. *Acta Agrophysica*, 87, 1(2), 311-320.
- Sposito G., Holtzclaw K.M., LeVesque-Madore C.S., 1979. Cupric ion complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge-soil mixtures. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 1148-1155.
- Tro N.J., 2007. *General Chemistry: Molecular Approach*. Westmont College, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

## OPTIMALIZATION OF POTENTIOMETRIC TITRATION PROCESS OF HUMIC ACIDS IN PRESENCE OF STRONG BUFFERING SUBSTANCES

*Patrycja Boguta, Zofia Sokołowska*

Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences  
Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27, Poland  
e-mail: p.warchulska@ipan.lublin.pl

**Abstract.** Main object of study was to find out optimal conditions for potentiometric titration of humic acids in presence of strong-buffering substances. Studies were carried out for commercial humic acids sample (Aldrich HA). Phosphates (V) ions were used as strong buffering substance. In case of optimalization of potentiometric titration, both sample preparation and technical parameters were studied. Suspensions of humic acids were prepared in concentration 50 and 500 ppm. Phosphates concentration was established at (0, 600, 1500, 3500 and 7000 ppm). Volume step of titrant was set on 0,1 and 0,01 ml as well as value of potential drift was established at 10 and 70mV/min. Studies showed that titration rate should not be constant for all range of pH. Potential drift value was main parameter which decided about quality of obtained relationships. Low value of this parameter caused that titration process was slower but sorption of CO<sub>2</sub> was greater what was visible on the relationships of calculated apparent surface dissociation constant. Higher concentration of humic acids and smaller volume step of titrant let obtain potentiometric titration curves with lower level of noises.

**Key words:** potentiometric titration, humic acids, buffer substances