

Talaj pH-Eh-EC-T multiparaméteres szonda fejlesztése

A monitormérésre alkalmas, helyszíntre telepített talajszonda mérés technikai megoldásának megfogalmazása nehezen született meg. Az alábbiakban egybeszerkesztett vélemények jól tükrözik az elfogadható kompromisszum kidolgozásának szükségességét a felhasználói-, a talajtani- és az analitikai-mérés technikai alapállásból induló fejlesztési szemléletek között.

A műszerfejlesztési feladat célja: a természetes, *in situ* körülmények közötti pH, redox potenciál és vezetőképesség mérésének megalapozása. E paraméterek *in situ* értékei határozzák meg ugyanis a talajban fennálló kémiai egyensúlyokat és a lejátszódó mikrobiológiai folyamatokat. A jelenleg alkalmazott mérés technikák csak közvetve jellemzik a természetes körülményeket.

A problémamegoldás során a következő szempontok érvényesítésére törekszünk:

- Mivel a célzott pH-tartomány viszonylag szűk (4-10 között), nem szükséges érzékeny és törékeny üvegelektrodát használni, a robosztusabb fénoxid-szenzorok is megfelelnek.
- Multiszenzoros készülék összeállítása a cél.
- Fontos a pH és a redox potenciál elkülönített mérése. Erre megvan a műszaki lehetőség.
- Az *in situ* mérésekhez szükség van egy közvetítő anyagra, aminek a pórusaiba felszívott folyadék egyensúlyba kerül a környezettel. Az egyensúly beállása órákat vehet igénybe. Ezt azonban nem kell kivárni, ha a görbe mentéből extrapolálni lehet a végeredményt. Egy 10 percenkénti mérés terepi viszonyok között is elfogadható.
- Fejlesztésünk során olyan nedvszívó anyagot keresünk, ami inert és ütésálló. Ilyen lehet a gipsz, ami használható talajok nedvesség mérésére is.
- Utána kell nézni annak, milyen nedvszívó anyagokat használnak a mezőgazdaságban és egyéb területeken, hátha ezek között is találunk a céljainkhoz adaptálhatókat.
- Ha sikerül egy megbízható *in situ* műszert kidolgoznunk, akkor egy későbbi feladat a monitoring rendszer kifejlesztése, amely folyamatosan gyűjti az adatokat tetszőleges leolvasási időt megengedve.

A komplex mérés fejlesztése természetesen a talajban állandó telepítésre lesüllyesztett szenzorfej kialakítására fog törekedni, ugyanis a felvázolt méréstechnika a fellépő diffúziós időállandók miatt 1 órás nagyságrendű beállási idővel rendelkezik. Egy bármilyen szenzor konstrukció csak a sajátjánál még nagyobb időállandójú (azaz lassúbb) folyamatok megfigyelését teszi lehetővé a klasszikus behelyezéssel (= minden mérésnél újra a mintába behelyezett szenzor) mérési módszernél. Amennyiben azonban **folyamatosan** a mintával érintkezik a szenzor (állandó beépítés) akkor korszerű adatfeldolgozási algoritmussal (dekonvolúció) a szenzor időállandójánál kb egy nagyságrenddel gyorsabb folyamatok is biztonságosan megfigyelhetők. A talajban lejátszódó folyamatok sebességeit illetően ez az 1 óra időállandó illetve a dekonvolúciós adatfeldolgozással elérhető 5-10 perc időfelbontás még nagy valószínűséggel megfelelőnek tekinthető.

A vizsgált rendszerben (talaj) az adott helyen és időszakban a folyamatok megkívánt felbontású követéséhez **szükséges és elégséges mérési gyakoriságot** az adatfeldolgozás első sorozatai alapján kell meghatározni az ismert méréstechnikai alapelvek segítségével, majd ennek megfelelően kialakítani a végleges módszert.

Sajnos meg kell állapítani, hogy a talajok in situ méréstechnikája ezen paraméterek vonatkozásában megakadt a 20-30 évvel ezelőtti szinten. Az elméleti egyensúlyok elegánsan le vannak írva, a gyakorlati méréstechnika ismertetése azonban a szonda leszúrása közben a mechanikai sérülések kivédésének módjaira szorítkozik. A pH mérés ajánlott módszere a talajszuszpenzió készítése (Electrochemical Methods in Soil and Water Research, Pergamon Press, 1993). Hasonló szuszpenziós méréstechnikát (igaz hogy kontrollált atmoszféra alkalmazásának lehetőségével) ír le az egyébként nagyon alapos Chemistry in Soil Environment, ASA Spec. Publ. Nr 40, Am.Soc.Agronomy, 1981). Ugyanezen forrás, miközben a talajba telepített pH és Eh monitor-szondák alkalmazási példáit ismerteti, a pH szonda részletezését ravaszul kifelé fordítja és kizárólag a Pt elektródokkal ellátott Eh szondát tárgyalja. Egy további, valamelyest relevánsabb munka a Pt redox szenzorok felületi rétegeinek kémiai stabilitásával foglalkozik, mely kérdés természetesen minden telepített (azaz **két mérés között fel nem újítható**) szenzornál előfordul mint a hosszúidejű megbízhatóság elemzése. Méréstechnikai alapszabályként a „hosszúidejű mérés” a mérőrendszer beállási idejének (90%-os válaszidő) 100- szorosánál kezdődik. Esetünkben tehát 100 óra, azaz mintegy négy nap folyamatos működés (az in situ telepített szenzor akkor is működik amikor nincs mérés, minden folyamata megy, csak a jel nincs kiolvasva!!) a kritikus időhossz.

Egyértelműen le kell szögezni, hogy egy K+F projekt eredményei csak akkor tekinthetők szabatosan megalapozottnak ha az adatelőállítási módszerek (itt analitikai méréstechnikák + adatfeldolgozási módszerek) alapos és szakszerű kritikai elemzéssel, tervezéssel (=fejlesztéssel) és korszerű adatszűrési módszerekkel (verifikálás) vannak alkalmazva. A felvázolt problémák fenti rövid összefoglalása bőven indokolja a megfogalmazott kombinált szenzorfejlesztési tervet, mely az ismert méréstechnikák legkritikusabb pontjainak megkerülését tűzi ki.

Porózus anyagok alkalmazása *in situ* pH mérésre

Felmerült a gipszblokkos mérés lehetősége. Első lépésben szimpatikus megoldás, mert régen használták a talaj nedvességtartalom detektálására. Ha a gipszblokkot talajba helyezünk, akkor vizet vesz fel addig, míg nedvességpotenciálja azonos nem lesz a talaj nedvességpotenciáljával. A gipszblokkot kiemelve a tömegnövekedésből meghatározható a talaj nedvességtartalma.

Tovább gondolkodtam ezen a lehetőségen és felmerült bennem két probléma:

1. Az **ioncsere reakciókat** vajon hogyan tudom kiküszöbölni? **A porózus anyagnak ugyanis kémiailag inertnek kell lennie!** Ha ugyanis a hidrogénion reakcióba lép a CaSO_4 molekulákkal, akkor vajon mit mérek? Ha a hidrogénionok helyett kalciumionok kerülnek az oldatfázisba, akkor ez a pH értékét is befolyásolja. Hogyan tudom megakadályozni, hogy a hidrogénionok NE LÉPJENEK kölcsönhatásba a CaSO_4 –tal? Mégsem biztos, hogy a gipszblokkos módszer jó lesz!

Gondot jelent még a háromfázisú rendszer hitelesítése is. Hogyan lehet korrektül egy ismert pH értékű filmréteget létrehozni a talajban?

2. A **gázdifúzió** pH módosító hatását, hogyan tudom blokkolni? Háromfázisú rendszerben a CO_2 és O_2 a pórusokban szabadon tud mozogni. A talajban igen jelentős CO_2 koncentráció van, ami igen nagymértékben befolyásolja a talajoldat pH értékét, különösen a semleges körüli pH tartományokban.

A redox mérések

A redox potenciál jellemzése a talajban nem egyszerű probléma.

1. Talajokban csak „kevert” potenciált tudok mérni. Azaz soha nem tudom a mért értéket egyetlen redox reakcióhoz kapcsolni! Ez objektív, át nem léphető korlát az értelmezés során.

2. A mért pH érték és a mért redox potenciál megkülönböztetése igen nehéz feladat. Mindkét mérés során elektromotoros erőt mérünk egy standard potenciálhoz képest, s a két EME megkülönböztetése sokak szerint nem lehetséges.

3. Tapasztalataim szerint a redox potenciál mérése aerob körülmények között nem igazán megbízható. Anaerob körülmények között megbízhatóbban tudunk mérni. Én leginkább nedvességgel telített, kétfázisú talajban szeretek redox potenciált mérni.

4. Háromfázisú, oxigénnel átjárt talajokban a redox potenciál mérését nem tartom értelmes feladatnak. Nem hiszem ugyanis, hogy érdemi és megbízható információkat fogok kapni.

Következtetés:

A redox potenciál mérését is kétfázisú, nedvességgel telített talajban értelmezhető.

Az elektromos vezetőképesség mérése

A talajok sótartalma igen fontos jellemző. Szennyezett területeken különösen gyakran találkozunk nagy sótartalmú talajoldatokkal. A talaj mikrobiológiai vitalitása igen lecsökken nagy só-koncentrációk esetében. Szikes talajokban ezért nem tud sok mikroorganizmus megélni. A revitalizáció szempontjából a sótartalom is egy olyan tényező, amelyet fontos jellemeznünk.

A pH és a redoxpotenciál méréshez hasonlóan itt is a vízzel telített, kétfázisú állapot az a közbenső érték, ami a jelenlegi mérésekhez képest többlet információt adhat.

Néhány jelenleg alkalmazott megoldás értékelése

Norten Senzo 2 pH Meter (Hollandia) talaj pH mérő szonda vizsgálata (2006.05.06)

Analitikai méréstechnikai szempontból megvizsgáltam egy, a BMGE Mezőgazd. Kém.Tech. Tsz. által nagyon pozitívan hivatkozott kereskedelmi -talajba szúrható és általuk rendszeresen használt- pH mérőszondát (beszerzési hely: kertészeti bolt, 2000 Ft). A bekerülési összeg már gyanút ébresztett bennem őszintén szólva. Igazam volt.

Első megfigyelések:

1/ A készülék "elektronikájának" tanulmányozása után kiderült hogy EZ EGY MÓRICKA KÉSZÜLÉK, különösen az elektrolitban nem bővelkedő talajra gondolva. NEM POTENCIOMETRIÁS MÉRÉS hanem gyakorlatilag rövidrezárási (0.1-10 mikroamper nagyságú) áramot mér egy galvánelemben!

A talaj, mint ionegyensúlyok szenzoros érzékelésre nagyon rosszul kondicionált minta, nem terhelhető ennyi árammal, ez jól látszik amikor cserépföldbe beszúrva kilendül a mutató majd 5-10 sec múlva valami alacsony értékre visszamászik exponenciálisan. Ez tipikusan az elektródok és a minta által alkotott galvánelemben túlerhelési jelensége, valamelyik elektródfolyamatának kimerülése.

2./ A kijelzett érték megbízhatósága -jóindulattal- csak az előjelben érvényes (savas-lúgos), a mutatott érték semmilyen komoly támpontot nem adhat a talaj bármilyen egyensúlyi folyamataival értelmezhető pH értékére.

3./ A készüléket szabványos puffer oldatokkal teszteltem pH 2 és 9 között. Mindkét pH tartomány végén igen jelentős negatív hiba volt (2.14 pufferre 4,5 kijelzés, a lúgos tartományban pedig 9,2 pufferre 7,7 kijelzés).

4./ A szenzort leválasztva a kijelzőről, egy szabványos pH mérőre átkötöttem és mV értékben elektromotoros erőt mértem a két fenti puffer segítségével. A mért EME instabil volt, mászott, ingadozott, letörlés és lemosás után ismételt mérések óriási eltéréseket mutattak.

Jelenlegi álláspontom: ez nem egy szabatos mérőkészülék, tudományos kísérletekre illetve monitor-működtetésre valójában alkalmatlan. Feltételezem hogy egy gyári új eszköz még valamennyit teljesít a skáláján jelzett pH 3-10 tartományban, azonban gyorsan elhasználódik a szenzorfelület (bimetall/oxid elektród rendszer).

A mérési alapelv (rövidrezárási áram) elhibázott, a szonda a kertészeti igényeket kielégíti (azt megmutatja, savas-e vagy lúgos a talaj). Szennyezett talajok kockázatának felmérésére, technológiamonitringra alkalmatlan.

State-of-art a multiszenzor mérés technikában

Az ORION amerikai műszer gyártó cég **Phuture Sensor** elnevezésű választéka a multiparaméteres szondák jelenleg beszerezhető csúcstechnikáját képviselik. Ebben a pH érzékelő ISFET rendszerű, tehát referencia elektród nélküli megoldás.

A talajvizsgálatokhoz szükséges – a mi fejlesztésünkben is kitűzött - további paraméterekkel kiegészítve (EC, Eh, T) Pentrode néven forgalmazták 2005-ig.

Jelenleg azonban már csak olyan multiszenzort fogalmaznak ami a redox-potenciált nem méri, azaz nincs beépített referencia elektród a hozzátartozó sóhíddal!

Ez a tény világosan jelzi, hogy a sóhíd zavaró hatására vonatkozó megfontolások valóságok és jelen fejlesztési projektben feltétlenül szem előtt tartandók.