

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЕМКОСТИ
В СВЕЖИХ ОБРАЗЦАХ ПОЧВ
МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ**

В. И. САВИЧ, Н. Г. УЛЬКО, Н. Н. ЯКОВЛЕВА
(Кафедра почвоведения)

Одним из важных показателей ОВ свойств почв разной степени гидроморфности является их ОВ емкость, для определения которой нами был рекомендован метод потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты [3]. В указанной работе анализу подвергались сухие образцы почв. Представляет интерес установить возможность определения ОВ емкости почв в свежих образцах, поскольку количество окисленных и восстановленных веществ в почве при высушивании значительно меняется. Важно также оценить точность определения ОВ емкости рассматриваемым методом, выяснить влияние рН среды фонового электролита на окисление и восстановление функциональных групп ППК. Этим вопросам и посвящено настоящее сообщение.

В качестве объектов исследования были выбраны дерново-подзолистая почва из учхоза «Михайловское» и выщелоченный чернозем из учхоза «Муммовское» [1, 2]. Эти же почвы использовались для разработки методики определения ОВ емкости методом потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты в сухих образцах. Методика исследования для сухих образцов почв подробно описана в ранее опубликованной работе [3].

Определение ОВ емкости в свежих образцах

Для определения ОВ емкости навеска почвы смешивается и растирается в ступке резиновым пестиком до гомогенного состояния с двойным количеством спектрально чистого угля (частицы <0,01 мм). Полученную смесь переносят в цилиндрический пустотелый электрод в соответствии с методикой [3].

В дальнейшем производятся снятие вольтамперных кривых и потенциостатическое окисление (восстановление) при выбранных значениях Ен. Количество Кулонов, пошедшее на окисление (восстановление) почвы, вычисляется по формуле

$$Q_3 = Q_1 - Q_2,$$

где Q_1 и Q_2 — соответственно количество электричества, пошедшего на окисление (восстановление), и количество электричества, пошедшее на окисление (восстановление) угля при тех же Ен при аналогичных условиях.

Q_3 пересчитывается в количество мг·экв окисленных или восстановленных веществ в расчете на единицу массы абсолютно сухой почвы.

В табл. 1 представлены данные по электрохимическому окислению (восстановлению) образца выщелоченного чернозема и дерново-подзолистой почвы.

В дерново-подзолистой почве количество окисленных веществ, восстанавливаемых при Ен 500 и 200 мВ, было меньше в условиях избыточного увлажнения, что соответствует общепринятым представлениям. Однако такая закономерность наблюдается не всегда, и приведенные в табл. 1 результаты позволяют уточнить ряд существующих положений об ОВ емкости почв.

В каждой почве имеется ряд соединений и функциональных групп, способных окисляться и восстанавливаться при определенных значе-

Т а б л и ц а 1

Количество окисленных и восстановленных веществ (мг·экв/100 г) в дерново-подзолистой почве и черноземе (образцы компостировали 7 сут при влажности 60 % ПВ — в числителе, при избыточном увлажнении — в знаменателе)

Потенциал окисления (восстановления) Ен по ХСЭ*	Чернозем			Дерново-подзолистая		
	при рН фонового электролита					
	2	6	12	2	6	12
-500	1,65	0,38	2,04	8,32	0,61	0,73
	2,39	1,19	0,32	0,65	0,14	0,51
-200	0,25	0,25	0,38	1,22	0,24	0,61
	1,43	1,11	0,24	0,07	0,07	0,22
+500	0,13	0,25	1,78	0,24	0,12	0,73
	0,08	0,16	0,24	0,07	0,22	0,30
+800	0,25	0,89	2,55	0,37	0,49	2,83
	0,16	0,55	0,48	0,14	0,56	1,40

* Потенциал по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения.

ниях Eh и рН. Так как состав и количество этих групп в разных типах почв различны, то, очевидно, и ОВ емкость в разных интервалах Eh и рН в отдельных почвах будет неодинаковой. И если при одних значениях Eh, а также рН ОВ емкость изучаемой почвы по сравнению с другой больше, то в ином интервале Eh и рН может быть и ниже. Например, в черноземе по сравнению с дерново-подзолистой почвой содержится больше органического вещества, но меньше подвижных соединений Fe и Mn. В связи с этим, несмотря на то, что в целом ОВ емкость чернозема чаще выше, но в определенных интервалах Eh и рН, когда значение ОВ емкости обусловлено содержанием гидроокисей, солей и комплексных соединений Fe, Mn, данный показатель будет ниже, чем у дерново-подзолистой почвы. Это подтверждают и полученные нами данные.

Анализируя сухие образцы при рН 6,0, мы такого явления не наблюдали [3]. В свежих образцах при рН 2, 6, 12 указанная закономерность проявилась довольно отчетливо.

Как следует из табл. 1, количество окисленных веществ в черноземе выше, чем в дерново-подзолистой почве, при рН 6 и влажности 60 и 100 % ПВ, рН 2 и влажности 100 % ПВ, рН 12 и влажности 60 % ПВ. Количество восстановленных веществ в черноземе выше, чем в дерново-подзолистой почве, при рН 2 и 6 и влажности 100 % ПВ, а также при рН 12 и влажности 60 % ПВ. В то же время количество окисленных веществ ниже в черноземе по сравнению с дерново-подзолистой почвой при рН 2 и влажности 60 % ПВ, рН 12 и влажности 100 % ПВ. Это можно объяснить растворением при рН 2 гидроокисей Fe, Mn (более энергичным в дерново-подзолистой почве), что и обуславливает вероятность их восстановления при рассмотренных Eh. В условиях избыточного увлажнения (влажность 100 % ПВ) данные соединения могут быть частично связанными в более трудновосстанавливаемые комплексы. При рН 12 также возможен больший выход подвижных соединений Fe, Mn из дерново-подзолистой почвы. Будут ли они окисляться при данном значении рН и влажности 60 и 100 % ПВ, зависит от констант устойчивости образующихся комплексных соединений и эффекта гидратообразования при том же уровне рН. Так как комплексы Fe^{2+} и Mn^{2+} менее устойчивы, чем комплексы Fe^{3+} и Mn^{4+} , то при влажности 100 % ПВ и рН 12 количество окисленных веществ в дерново-подзолистой почве больше, чем в черноземе. Количество восстановленных веществ в черноземе меньше, чем в дерново-подзолистой почве, при тех же значениях рН и влажности, а также при рН 2 и влажности 60 % ПВ. Отмеченный факт также, очевидно, обусловлен большим освобождением в этих условиях подвижных соединений Fe, Mn в дерново-подзолистой почве. Указанное явление, безусловно, требует дальнейшего углубленного исследования.

Данные табл. 1 расширяют наши представления о влиянии избыточного увлажнения почв на их ОВ емкость. Как правило, при избыточном увлажнении почв количество окисленных веществ снижается, а восстановленных увеличивается. Для суммы окисленных и восстановленных веществ это действительно так, но количество соединений, способных окисляться и восстанавливаться при определенных значениях Eh и рН среды, не обязательно будет изменяться при избыточном увлажнении согласно указанной тенденции. Избыточное увлажнение способствует большей подвижности в почвах Fe, Mn, диспергированию минеральной и органической части, освобождению новых реакционных центров органической и минеральной частей почвы, способных к окислению и восстановлению. По полученным данным, избыточное увлажнение обуславливает уменьшение количества окисленных веществ дерново-подзолистой почвы при рН 2; 6 и 12, чернозема — при рН 12 и его увеличение — в черноземе при рН 2 и 6.

Повышение количества способных к восстановлению веществ в черноземе при рН 2 и 6 и влажности 100 % ПВ связано с распадом, гидролизом, а также с гидратацией органического вещества почв при избыточной влажности, что, очевидно, сопровождается освобождением новых реакционных центров, способных к восстановлению. При рН 12 гидролиз органического вещества значителен при любой влажности почвы. Количество восстановленных веществ в условиях избыточного увлажнения возрастало только в дерново-подзолистой почве при рН 6.

Можно предположить, что в избыточно увлажненной почве образуются соединения, окисляемые при более положительных значениях Eh.

Определение количества окисленных и восстановленных веществ в почве при различных значениях среды фонового электролита

Количество восстанавливающихся и окисляющихся компонентов в почве, легкость окисления или восстановления зависят от Eh и рН среды, протондонорных и протоноакцепторных свойств растворителя. Нами выяснялось влияние рН среды фонового электролита на окисление и восстановление.

В почвенной системе возможно восстановление органических и минеральных соединений. Из органических соединений прежде всего восстанавливаются группы с кратными и координационными связями; группы с простыми связями восстанавливаются труднее. В общем виде $C \equiv C \rightarrow C = C, \rightarrow C = O \rightarrow C - OH \rightarrow CH_2$ [4].

Насыщенные и ненасыщенные карбонильные соединения, карбоновые кислоты, сложные эфиры, лактоны и ангидриды легче восстанавливаются при кислой реакции среды [4]. Из минеральных соединений восстановлению подвергаются гидроокиси и комплексные соединения Fe, Mn, сульфаты и нитраты. При кислой реакции среды образование гидроокисей ограничено, комплексы протонируются и становятся менее устойчивыми, что и облегчает восстановление Fe^{3+} , Mn^{3+} . Аналогичные зависимости отмечены и почвоведом Г. Бруммер [5], восстановление Mn^{5+} до Mn^{2+} происходит при рН 6,1 и Eh 450 мВ; рН 7,0 и Eh 400 мВ; восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} — при рН 6,0 и Eh 220 мВ; рН 7,0 и Eh 160 мВ; восстановление SO_4 в S^{2-} — при рН 6,0 и Eh 10 мВ; рН 7,0 и Eh — 50 мВ.

Из табл. 1 также видно, что большее количество соединений ППК восстанавливается при рН 2, меньшее — при рН 6 и 12. Некоторое увеличение количества восстанавливаемых веществ при рН 12 по сравнению с их количеством при рН 6 можно объяснить разрушением отдельных составных частей ППК, их диспергированием, распадом на более простые соединения, а в связи с этим и более легким восстановлением.

Количество окисляемых соединений при изменении рН от 2 до 12 во всех случаях возрастало. Таким образом, полученные данные соответствуют теоретическим представлениям.

Интересно количественно сопоставить влияние рН среды на процессы окисления и восстановления в изучаемых почвах.

Зависимость количества вос-

Таблица 2
Соотношение количества веществ, окисляемых и восстанавливаемых при разных рН в дерново-подзолистой почве и черноземе

Влажность почвы, % ПВ	рН 12 рН 2		рН 2 рН 6	
	Eh, мВ			
	+500	+800	-200	-500
Чернозем				
60	13,7	10,0	1,0	4,3
100	3,0	3,0	1,3	2,0
Дерново-подзолистая почва				
60	3,0	7,0	5,1	13,6
100	4,3	10,0	1,0	4,6

становливаемых веществ от рН среды в дерново-подзолистой почве более выражена, чем в черноземе, особенно при влажности 60 % ПВ (табл. 2). Влияние рН среды на окисление и восстановление сильнее проявляется в почвах, компостированных при 60 % ПВ, а в дерново-подзолистой почве — при избыточном увлажнении, что, очевидно, объясняется повышенным количеством в последнем случае комплексных восстановленных соединений, которые в черноземе при его большой ОБ буферности еще не образовались.

Зависимость $Q=f(pH)$, где Q — количество окисляющихся, восстанавливающихся компонентов, вероятно, будет являться для почв характеристической и требует дальнейшего выяснения.

Оценка точности определения ОБ емкости методом потенциостатической кулонометрии

Чтобы рекомендовать применение метода потенциостатической кулонометрии в почвоведении, требуется оценить точность определения и воспроизводимость данных. Для этой цели мы использовали стандартное соединение V_2O_4 , которое может быть окислено до V_2O_5 , поскольку установить точность метода кулонометрии с угольно-пастовым электродом непосредственно на почвенном образце нельзя. Для доказательства необходима определенная навеска вещества с заранее известными молекулярной массой и степенью окисленности.

В кулонометрии для большей точности желательно иметь не слишком малые количества исследуемого вещества, следует также учитывать, что большое его количество не создает достаточной электропроводности для полного окисления вещества во всем объеме электрода.

В результате методической работы для почв было установлено оптимальное соотношение почва : уголь, равное 1 : 2, а для V_2O_4 : уголь, равное 1 : 10 — 1 : 20. По полученным данным, на окисление 25 мг V_2O_4 и 250 мг С пошло 14,82 Кл. Теоретически эта величина равна 14,47 Кл. Ошибка 2,4 %.

В другом опыте на окисление 13 мг V_2O_4 и 250 мг С израсходовано 8,0 Кл. Теоретически эта величина равна 7,6 Кл. Ошибка 5,2 %, т. е. она выше, чем в первом случае, в связи с малым количеством V_2O_4 .

Таким образом, полученные данные могут служить принципиальным доказательством возможности применения метода кулонометрии для определения количества окисляющихся или восстанавливающихся веществ, введенных в состав угольно-пастового электрода. Ошибка порядка 5 % связана с применением при вычислении результатов графического интегрирования (имеющего ошибку порядка 5 %). Изучение воспроизводимости данных показало, что ошибка не превышает 10 %.

Выводы

1. Предлагается методика определения ОБ емкости в свежих почвенных образцах методом потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты.

2. Значение ОБ емкости чернозема не во всех интервалах E_h и рН выше, чем дерново-подзолистой почвы.

3. У избыточно увлажненных почв ОБ емкость в окислительном интервале не при всех значениях E_h и рН выше, а в восстановительном интервале не при всех значениях E_h и рН ниже, чем у почв оптимального увлажнения.

4. При изменении рН фонового электролита от 2 до 12 количество окисляемых соединений в почвах возрастает.

5. Точность метода потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты при расчете количества электричества методом графического интегрирования составляет 5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поддубный Н. Н., Савич В. И., Заболотнов Б. В., Кравцова Т. М. Почвы опытных полей учебного хозяйства «Михайловское». — Докл. ТСХА, 1969, вып. 149, с. 101—114. — 2. Поддубный Н. Н. Развитие современного почвообразовательного процесса в автоморфных почвах и изменение их вещественного состава под влиянием сельскохозяйственного использования. — Автореф. докт. дис. М., ТСХА, 1973. — 3. Савич В. И., Улько Н. Г., Яковлева Н. Н., Драман К. Определение буферной емкости почв в окислительно-восстановительном интервале методом потенциостатической кулонометрии на электродах из почвенно-угольной пасты. — Почвоведение, 1979, № 11, с. 157—161. 4. Электрохимия органических соединений. Под ред. М. М. Вайзера: М.: Мир, 1976. — 5. Brümmer G. — Geoderma, 1974, Bd 12, N 3, S. 207—222.

Статья поступила 29 января 1980 г.

SUMMARY

The technique of determining the reduction-oxidation capacity in fresh soil samples is discussed in the paper. It is established that not in all Eh and pH ranges the value of redox capacity in chernozem is higher than in soddy-podzolic soil. In soils with excessive amount of moisture the redox capacity in the oxidation range is not with all Eh and pH values higher and in the reduction range it is not with all Eh and pH values lower than in soils with optimal amount of moisture. It is shown that the amount of oxidized compounds in soils increases with the change of background electrolyte pH from 2 to 12.

The accuracy of the technique discussed in calculating the amount of electricity by the method of graphic integration makes 5 %.