

УДК 543:631.417.2:631.413.5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОЧВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ИНТЕРВАЛЕ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

В. И. САВИЧ, С. Н. СМАРЫГИН

(Кафедра неорганической и аналитической химии, кафедра почвоведения)

Окислительно-восстановительный (ОВ) потенциал является интегральной характеристикой почвенных процессов. Величины E_h и pH среды определяют растворимость соединений в почве и константы устойчивости комплексных соединений. С этими показателями в значительной степени связаны миграция веществ по профилю и доступность макро- и микроэлементов растениям. Сезонная динамика ОВ потенциала и кислотности при внесении удобрений, ядохимикатов, при химической мелиорации и под воздействием агротехнических приемов, осушения, орошения зависит от буферных свойств почв в кислом, щелочном и ОВ интервалах. Величина ОВ буферной емкости служит основанием для расчета доз регуляторов ОВ состояния [5]. Однако до настоящего времени буферные свойства почв в ОВ интервале изучены недостаточно. Для их оценки предлагается определение следующих параметров: буферности, буферной емкости, буферной матричности, буферной трансформации и ОВ способности [1, 2, 5, 6].

Под буферной емкостью почв в ОВ интервале понимается их способность противостоять изменению ОВ потенциала при добавлении извне окислителя и восстановителя. Буферная емкость почв в различном интервале E_h неодинакова и зависит от типа применяемого титранта.

Возможны химические и электрохимические методы определения буферной емкости. Одним из электрохимических методов является потенциостатическая кулонометрия [3, 7]. Анализ заключается в определении количества электричества, расходуемого в ходе электрохимической реакции при неизменяющемся потенциале рабочего электрода. В качестве меры ОВ буферной емкости принимается количество электричества, расходуемого на окисление, восстановление изучаемого вещества. Так как ход окисления и восстановления почвенных соединений при разных величинах pH и E_h среды различен (при этом происходят окисление и восстановление различных группировок), то электрод должен иметь такой потенциал, при котором была бы возможна только заданная реакция (это определяется и pH среды). Поэтому буферную емкость почвенных растворов и органических веществ почв в ОВ интервале методом потенциостатической кулонометрии следует определять при различных строго заданных величинах pH и E_h среды.

Для проведения анализа выполняются следующие операции: 1) выбирают величи-

ны потенциала и pH , при которых будет происходить реакция, 2) раствор доводят до заданной величины pH ; на электрод подается заданная величина потенциала, 3) проводится электрохимическая реакция, 4) подбирают метод обнаружения электрохимической реакции, устанавливая ее окончание, 5) выбирают метод вычисления количества израсходованного на реакцию электричества; определяют это количество.

Для обеспечения постоянного потенциала рабочего электрода используется потенциостат (нами использовался П-5827).

Эксперименты проводятся в герметической электрохимической ячейке в инертной атмосфере, создаваемой путем барбатирования аргона через исследуемый раствор. Чтобы полностью удалить кислород, аргон продувается через раствор в течение 30 мин до начала эксперимента. В качестве рабочего электрода используется платиновая сетка, электрода сравнения — насыщенный хлор-серебряный полуэлемент. Контакт электрода сравнения и рабочего электрода осуществляется с помощью капиллярного зонда. Кончик зонда располагается на расстоянии ≈ 1 мм от поверхности рабочего электрода. Вспомогательным электродом служит платиновая проволока. Пространство, в котором находится вспомогательный электрод, отделено от рабочего объема электролита стеклянной диафрагмой, что предотвращает перемешивание окисленного и восстановленного продуктов и их регенерацию. Перемешивание раствора внутри рабочего пространства осуществляется магнитной мешалкой. Электролиз проводится при постоянной температуре, поэтому ячейка снабжена термостатируемой рубашкой. При отсутствии потенциостата в качестве источника напряжения можно использовать стабилизированный выпрямитель или аккумуляторную батарею напряжением 20—40 В. На ячейку (вспомогательный и рабочий электрод) с помощью делителя напряжения накладывают такое напряжение, при котором обеспечивается заданная величина потенциала рабочего электрода. Эту величину относительно электрода сравнения измеряют потенциометром (например, pH 340). Для ее поддержания величину тока поляризации регулируют вручную.

Электролиз следует проводить в таких условиях, когда возможна только электрохимическая реакция (выход по току должен быть равен 100%). Поэтому нужно знать поляризационные кривые $i=f(E_h)$ всех веществ, присутствующих в растворе. Для

снятия этих кривых также используется потенциостат. Кривая $i-E_h$ получается путем регистрации i по мере медленного линейного изменения E_h со временем (можно задать различную скорость изменения E_h). Полученная кривая позволяет определить характеристические значения E_h , при которых происходит окисление (восстановление) отдельных фракций почвенного поглощающего комплекса ППК. Однако для почвенных соединений расшифровка таких кривых затруднена. В целях получения характеристических кривых приходится варьировать состав и концентрацию растворителя, концентрацию анализируемого вещества, pH среды, материал электрода, его форму, применять вращающийся электрод, снятие кривых $i-E_h$ при различной температуре и различной скорости изменения потенциала.

Если расшифровка потенциостатических кривых невозможна, целесообразно проводить следующие определения. Для оценки величин pH, при которых происходят окисление и восстановление, аликвотную часть исследуемого раствора оттитровывают предельно 0,1 н. HCl и 0,1 н. NaOH, определяя pH и E_h среды на потенциометре. Построив на основании полученных данных зависимость $E_h=f(\text{pH})$, находим pK_a . Величины pK_a равны pH в точках пересечения двух соседних линейных участков экспериментальной кривой [4].

В дальнейшем анализ методом потенциостатической кулонометрии следует вести при нескольких значениях pH раствора, а именно, при $\text{pH}=\text{pK}_a$. Величина потенциала должна равняться E_h в точках перегиба экспериментальной кривой $E_h=f(\text{pH})$. Для практических целей необходимо проводить определение при E_h , равном 200; 350; 450 и 700 мВ. Окончание электрохимической реакции может быть установлено с помощью химических индикаторов, фотометрически, спектрофотометрически и т. д., а в данном случае наиболее удобно по снижению величины силы тока.

В ходе кулонометрического определения буферной емкости при постоянном потенциале рабочего электрода концентрация веществ, которые могут окисляться или восстанавливаться при этом значении потенциала, непрерывно снижается. В результате уменьшается сила тока, проходящего через ячейку, что описывается экспоненциальной зависимостью $I=I_0 \cdot 10^{-kt}$, где I_0 — ток в начальный момент электролиза; k — константа, зависящая от коэффициента диффузии электроактивных веществ, площади электрода и объема раствора; t — время электролиза. Теоретически окончание электролиза ($I=0$) достигается только через бесконечное время. Количество электричества в этом

случае равно $Q = \int_0^{\infty} idt$. Практически при

анализе почвенных объектов вполне допустима 0,1 и даже 1% погрешность, что соответствует уменьшению силы тока соответственно в 1000 и 100 раз. Указанное снижение силы тока и служит индикатором окончания реакции.

Количество электричества, израсходован-

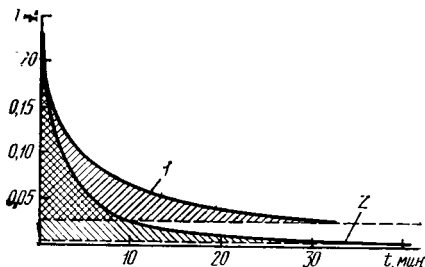
ного на реакцию, определяется путем измерения тока в течение всего процесса электролиза с последующим установлением величины площади, ограниченной осями координат и кривой $I-t$ (графическое интегрирование). Данный метод является наиболее простым и для анализа почвенных объектов наиболее точным. Количество электричества выражается в ампер-секундах и кулонах. Для более точного определения количества электричества применяются различные типы кулонометров.

В проведенной методической работе определялась окисляемость заводской гуминовой кислоты. Эксперименты показали, что длительность электролиза зависит от концентрации этой кислоты: чем больше навеска, тем продолжительнее электролиз. Метод потенциостатической кулонометрии позволяет анализировать малые навески, что дает возможность сократить длительность электролиза. Однако при уменьшении массы навески одновременно возрастает погрешность определения окисляемости. Минимальная величина навески гуминовой кислоты, которая может быть проанализирована методом потенциостатической кулонометрии с погрешностью, не превышающей погрешности графического интегрирования, составляет 0,005 г. При такой величине навески гуминовой кислоты продолжительность электролиза не превышает 40 мин.

Выяснено, что без применения буферных растворов в процессе электролиза pH растворов меняется, что приводит к окислению в последовательности не одинаковых, а разных функциональных групп. При нейтральных и кислых значениях pH среды часть фракций гуминовых кислот выпадает в осадок, что в большей степени выражено при увеличении концентрации гуминовой кислоты. Указанное явление ограничивает диапазон pH для окисления гуминовых кислот от 6 до 14. На первом этапе исследования окисление проводилось при pH 6,4 и pH 11. Для поддержания постоянной величины pH все растворы гуминовой кислоты готовили на основе буферных растворов. При pH 11 в раствор входил тетраборат натрия, а при pH 6,4 — дигидрофосфат калия и гидрофосфат натрия. Рабочий диапазон потенциалов определялся по началу окисления буферных растворов путем снятия поляризационных кривых. При pH 11 буферный раствор был устойчив до потенциала +520 мВ, при pH 6,4 — до потенциала +1,0 В. Для удаления окисляющихся примесей, которые могут привести к завышенным значениям окисляемости гуминовых кислот, буферные растворы до внесения анализируемого вещества подвергались электролизу при потенциале +500 мВ по насыщенному хлорсеребряному электроду в течение 1 ч. После этого ток, проходящий через заполненную буферным раствором ячейку, был постоянным. В подготовленный таким образом буферный раствор в пространство рабочего электрода вносили навеску гуминовой кислоты.

Полученные в данных условиях поляризационные кривые гуминовой кислоты оказались маловыразительными, что не позволило идентифицировать потенциалы, при которых

окисляются отдельные функциональные группы. В качестве рабочих нами были выбраны потенциалы 300 и 500 мВ по отношению к принятому электроду сравнения. Изменение силы тока в процессе электролиза фиксировали с помощью электронного потенциометра КСП-4 при скорости подачи диаграммной ленты 600 мм/ч. Электролиз заканчивался при достижении некоторой практически неизменной величины силы тока. Количество электричества, затраченного на окисление гуминовой кислоты, рассчитывали путем графического интегрирования площади, ограниченной кривой зависимости



Изменение силы тока во время электролиза гуминовой кислоты при потенциале +500 мВ (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода).

1 — pH 11; 2 — pH 6,4;

силы тока от времени электролиза, горизонтально к которой асимптотически стремится эта кривая, и осью ординат. Типичные кривые зависимости I от t , использованные для расчета окисляемости гуминовых кислот, приведены на рисунке. Площадь, соответствующая искомому количеству электричества, заштрихована. Определение количества электричества методом графического интегрирования возможно с точностью, не превышающей 5%. В таблице в качестве примера представлены некоторые полученные данные, из которых видно, что при большем значении потенциала на окисление гуминовой кислоты затраты электричества больше, поскольку при этом окисляются дополнительные функциональные группы. Окисляемость гуминовой кислоты была выше при щелочных значениях pH среды, что объясняется частичным гидролизом и возможностью окисления новых функциональных групп. Большие затраты на окисление гуминовых кислот при подщелачивании среды обусловлены также уменьшением ОБ потенциала этих кислот при увеличении величины pH.

По полученным данным можно оценить буферную емкость гуминовых кислот в окислительном интервале. При условии 100% выхода по току можно рассчитать количество (мг·экв) окисленных группировок на 100 г вещества по количеству затраченного на окисление электричества:

$$x = \frac{Q \cdot 100 \cdot 1000}{96 \cdot 500} = \frac{Q}{0,965},$$

если в реакции $Ox + ne = Red$, $n = 1$. Для

Окисляемость гуминовой кислоты при определении методом потенциостатической кулонометрии
(в числителе — затрачено на окисление кулонов на 1 г кислоты, в знаменателе — количество окисленных веществ, мг·экв/100 г)

Потенциал рабочего электрода (насыщенный хлорсеребряный электрод), мВ	рН	
	рН 6,4	рН 11,0
300	2,6	7,5
	2,7	7,8
500	11,1	18,5
	11,5	19,2

анализируемой гуминовой кислоты, как следует из таблицы, количество окисленных в условиях эксперимента веществ составляет 2,7—19,2 мг·экв на 100 г, что не более 4% емкости поглощения гуминовых кислот.

Выводы

1. Для определения буферной емкости почвенных растворов и органических веществ в ОБ интервале, для селективного окисления и восстановления почвенных компонентов при заданном потенциале предлагается использовать метод потенциостатической кулонометрии.

2. Количество группировок, окисляемых в гуминовой кислоте, возрастает с увеличением ОБ потенциала и щелочности среды.

Затраты электричества при Eh 300—500 мВ по насыщенному хлорсеребряному электроду составляют от 2,6 до 18,5 Кл на 1 г гуминовой кислоты (2,7—19,2 мг·экв окисляемых веществ на 100 г).

ЛИТЕРАТУРА

- Кауричев И. С., Латфулина Г. Г., Савич В. И. Окислительно-восстановительная буферность почв. — Изв. ТСХА, 1974, вып. 2, с. 75—85.
- Кауричев И. С., Латфулина Г. Г., Савич В. И. Изменение окислительно-восстановительной буферности почв по данным сезонной динамики. — Докл. ТСХА, 1975, вып. 208, с. 71—76.
- Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М., «Высшая школа», 1975.
- Окредметрия. Под ред. Б. П. Никольского и В. В. Пальчевского. Л., «Химия», 1975.
- Савич В. И. Теоретические аспекты улучшения заболоченных почв внесением кислородных удобрений. — Тез. докл. V Всесоюз. съезду почвоведов. VI комиссия, Минск, 1977.
- Савич В. И. Комплексная оценка подвижности ионов в почве. — В кн.: Особенности почвенных процессов дерново-подзолистых почв. М., ТСХА, 1977, с. 84—101.
- Электрохимия органических соединений. Под ред. М. Байзера, М., «Мир», 1976.

Статья поступила 8 декабря 1978 г.