

УДК 541.135.5

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНОМЕТРИИ И КОНДУКТОМЕТРИИ ПРИ АНАЛИЗЕ ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ

С. Г. САМОХВАЛОВ, Д. А. КНЯЗЕВ, А. В. БОЧКАРЕВ, В. В. КРАСНОЩЕКОВ,
К. Х. АБИЛХАНРОВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Предлагается косвенный метод определения содержания сульфатов в многокомпонентных водно-солевых системах в присутствии хлорида иона. Метод основан на сочетании ионометрии и кондуктометрии. Обсуждаются возможные области применения этого метода анализа засоленных почв.

Среди комплекса мер по мелиорации засоленных почв важное значение имеет разработка надежных экспрессных методов их агрохимического анализа. В состав водных вытяжек засоленных почв преимущественно входят ионы натрия, калия, кальция, магния, хлориды, сульфаты и бикарбонаты. Содержание калия и бикарбонатов, как правило, не превышает в общем балансе 1—3 % (рис. 1), поэтому в большинстве случаев ими можно пренебречь и анализ сводится к определению количества натрия, кальция, магния, хлоридов и сульфатов.

В последние годы благодаря простоте, экспрессности и достаточной точности в аналитической химии все шире применяются методы прямой потенциометрии, основанные на использовании ионоселективных электродов. Промышленностью СССР выпускаются калийные, кальциевые, магниевые, аммонийные, нитратные, хлоридные и натриевые электроды. Однако, как показано ниже, селективность кальциевых и магниевых электродов, особенно по отношению к двухвалентным элементам, очень низкая. Что же касается потенциометрического определения сульфат-иона, то надежных в работе сульфат-селективных электродов не имеется. В связи с этим возникает необходимость разработки экспрессного метода определения содержания сульфатов в

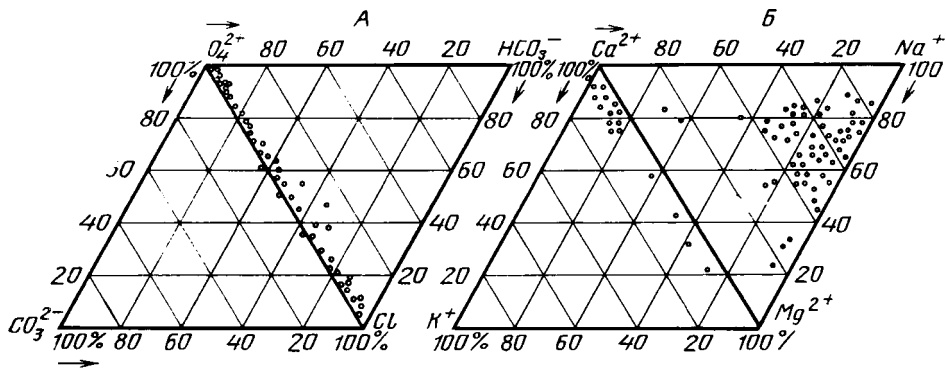


Рис. 1. Тетрагональные анионная (А) и катионная (Б) диаграммы водных вытяжек засоленных почв.

водных вытяжках в присутствии других ионов. Данному вопросу и была посвящена настоящая работа.

Имеющиеся методы определения содержания сульфатов в водных вытяжках основаны на их потенциометрическом титровании солями свинца с использованием кадмий-, фторид- или свинец-селективных электродов. Однако их нельзя применять при наличии в водных средах больших количеств хлоридов и кальция [1, 5, 6]. Кроме того, точность и воспроизводимость указанных методов, как показали проведенные нами исследования, довольно низкие. Так, при определении сульфатов с помощью свинец-селективного электрода даже в стандартных растворах отдельных солей относительная ошибка достигает $\pm 10\%$, а в присутствии других солей почвенных растворов $\pm 30\%$.

В работах [2, 7, 8] предпринята попытка установить взаимосвязь между электропроводностью почвенных вытяжек и содержанием в них солей. Найдено следующее приближенное соотношение между удельной электропроводностью и ионной силой раствора [7, 8]:

$$I \cong \alpha \kappa, \quad (1)$$

где κ — удельная электропроводность раствора, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$; α — коэффициент пропорциональности (постоянная величина для данного типа засоления); I — ионная сила раствора. Одни авторы [7] при подсчете ионной силы учитывали образование ионных пар, другие [8] считали все соли полностью диссоциированными, т. е. использовалась номинальная ионная сила. Ионная сила водных вытяжек засоленных почв определяется концентрацией свободных ионов натрия, калия, кальция, магния, сульфата, хлорида и бикарбоната. Однако, как отмечалось выше, содержание бикарбонат-ионов и ионов калия в засоленных хлоридных, хлоридно-сульфатных, сульфатно-хлоридных и сульфатных почвах незначительное, и их вкладом в общую ионную силу можно пренебречь. Следовательно, измерив электропроводность раствора и определив концентрацию в нем ионов натрия, кальция, магния и хлоридов, косвенным путем из уравнений (1) и (2) можно рассчитать содержание в растворе сульфатов:

$$I = 1/2 \sum C_{(\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})} \cdot Z^2. \quad (2)$$

Определение ионной силы растворов в ионометрии является важнейшим моментом, так как предопределяет способ калибровки ионоселективных электродов.

На рис. 2 дана прямая, характеризующая зависимость между удельной электропроводностью модельных растворов засоленных почв и их ионной силой. Последний показатель вычисляли без учета образования ионных пар. Математически эта зависимость аппроксимируется уравнением

$$I = (0,0134 \pm 0,0007) \cdot \kappa^1 \quad (3)$$

Содержание сульфатов в растворе можно установить путем совместного решения уравнений (2) и (3) или из уравнения электронейтральности раствора:

$$n_{г.экв}^{Ca^{2+}} + n_{г.экв}^{Mg^{2+}} + n_{г.экв}^{Na^+} = n_{г.экв}^{Cl^-} + n_{г.экв}^{SO_4^{2-}} \quad (4)$$

Между тем промышленные кальциевые и магниевые электроды обладают очень низкой селективностью, особенно по отношению друг к другу. В табл. 1 приведены коэффициенты селективности некоторых мембранных и стеклянных электродов, выпускаемых промышленностью. Коэффициенты селективности определяли способом раздельно измеряемых растворов и способом смешанных растворов. Активность мешающих ионов в обоих случаях составляла 1 г·ион/л. Коэффициенты селективности зависят от ионной силы раствора и методики расчета, поэтому приведенные в табл. 1 данные несколько различаются. Однако прослеживается одна закономерность — селективность кальциевых и магниевых электродов очень низкая, поэтому их применение для анализа таких многокомпонентных систем, как засоленные почвы, сопряжено с возможностью получения неправильных результатов. Действительно, при использовании электродов ЭМ-Ca-01 и SM-Mg-01 ошибка определения достигала 100 %. В связи с этим нами были испытаны кальциевые и магниевые электроды на основе соответственно тетрапаратоликселилендифосфиноксидкселилена и теноилтрифторацетона.

Электроды на основе тетрапаратоликселилендифосфиноксидкселилена обладают вполне удовлетворительной селективностью по отношению к ионам магния ($K_{Ca/Mg}$, определенный способом смешанных растворов, оказался равным $5 \cdot 10^{-3}$) и могут быть использованы для установления содержания кальция в водных вытяжках засоленных почв. Электрод с мембраной на основе теноилтрифторацетона реагирует на присутствие ионов кальция и магния, однако он быстро теряет чувствительность к ионам магния и через 15—20 дней преимущественно реагирует на кальций. Другими словами, имеется возможность при использовании ионометрического метода установить концентрацию² ионов натрия, кальция и хлоридов в водных вытяжках засоленных почв. Определив электропроводность раствора по уравнению (3), возможно рассчитать ионную силу раствора и, наконец, решив систему уравнений (3) и (4), возможно провести полный анализ засоленных почв.

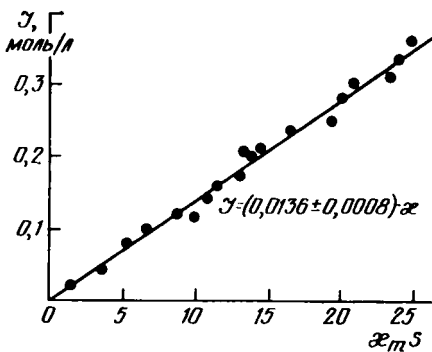


Рис. 2. Зависимость электропроводности раствора от ионной силы.

В табл. 2 приведены результаты полного анализа предложенным методом модельных растворов, соответствующих по составу водным вытяжкам хлоридно-сульфатных и сульфатно-хлоридных засоленных почв. Точность определения содержания кальция ионометрическим методом в вытяжках хлоридно-сульфатных засоленных почв выше, чем в сульфатно-хлоридных (табл. 2), поскольку в хлоридных системах комплексобразование незначительно, в то время как в сульфатных системах оно преобладает. В табл. 3

¹ Измерения проводили с помощью венгерского кондуктометра ОК-102/1 и термостата УТУ-2/77 (Польша). Постоянная ячейки, определенная с помощью хлорида калия, равна 0,186.

² Концентрацию кальция и магния в растворах контролировали по соответствующим ГОСТ [4]. Среднеионные коэффициенты активности при $J < 0,1$ находили по уравнению Дебая-Хюккеля, при $J \geq 0,1$ — по методу, предложенному Е. М. Кузнецовой [3].

представлены значения рК индивидуальных солей засоленных почв, а в табл. 4 данные о количестве ионных соединений в хлоридных и сульфатных системах, рассчитанном на основании значений рК_с. Содержание натрия и хлоридов определяется с достаточной высокой точностью, что обусловлено вполне удовлетворительной селективностью соответствующих электродов и отсутствием комплексообразования в хлоридных системах.

Содержание магния и сульфатов в растворе находили косвенным путем из системы уравнений (2) и (3). Точность определения существенным образом зависит от содержания кальция и ионной силы раствора. При увеличении ионной силы раствора от 0,1—0,3 до 0,4—0,8 М ошибка определения магния и сульфатов возрастает соответственно в 2,2 и 1,8 раза.

Таким образом, предложен косвенный метод определения со-

Таблица 1

Коэффициенты селективности ($K_{сел}$)
ионоселективных электродов
(концентрация мешающих ионов
 10^{-1} г·ион/л)

Электрод	Мешающие ионы	Способ определения $K_{сел}$	
		смешанных растворов	раздельно измеряемых растворов
ЭМ-К-01	Na	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$
	Ca	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-3}$
ЭМ-Mg-01	Mg	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$
	Na	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-2}$
ЭМ-Ca-01	K	$3,67 \cdot 10^{-2}$	$4,93 \cdot 10^{-2}$
	Ca	$4,54 \cdot 10^{-1}$	$6,12 \cdot 10^{-1}$
	K	$7,92 \cdot 10^{-3}$	Не опр.*
ЭМ-Cl-01	Na	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$
	Mg	$3,91 \cdot 10^{-1}$	$4,17 \cdot 10^{-1}$
ЭСЛ-01-07 на калий	Сульфаты	$2,51 \cdot 10^{-4}$	Не опр.
	Ca	$3,16 \cdot 10^{-3}$	» »
	Na	$7,19 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-2}$
ЭСП-05-06	Mg	$8,91 \cdot 10^{-2}$	Не опр.
	K	$5,62 \cdot 10^{-1}$	$2,32 \cdot 10^{-1}$
	Ca	$5,62 \cdot 10^{-3}$	Не опр.
	Mg	$7,94 \cdot 10^{-2}$	$3,21 \cdot 10^{-2}$

* Методом «раздельно измеряемых растворов» для приведенных концентраций $K_{сел}$ не определяется.

Таблица 2

Состав водных вытяжек засоленных почв

Электропроводность раствора	Ионная сила раствора	Содержание ионов в растворе, г·ион/л				
		Na	хлориды	Ca	Mg	сульфаты
0,7015	0,0094	0,0020	0,0040	0,0020	0,0020	0,0020
		0,0021	0,0039	0,0020	0,0021	0,0017
0,8582	0,0115	0,0040	0,0040	—	0,0040	0,0040
		0,0043	0,0042	—	0,0036	0,0037
1,0448	0,0141	0,0060	0,0040	0,0040	—	0,0060
		0,0056	0,0042	0,0038	—	0,0056
2,1642	0,0290	0,0080	0,0100	—	0,0010	0,0080
		0,0089	0,0121	—	0,0011	0,0077
0,9701	0,0132	0,0040	0,0040	0,0040	—	0,0040
		0,0038	0,0030	0,0037	—	0,0032
1,7164	0,0229	0,0120	0,0040	0,0020	0,0020	0,0120
		0,0111	0,0039	0,0018	0,0025	0,0124
3,2836	0,0441	0,0140	0,0014	0,0040	0,0010	0,0140
		0,0148	0,0131	0,0036	0,0112	0,0111
3,8806	0,0520	0,0160	0,0160	0,0080	0,0080	0,0160
		0,0171	0,0143	0,0070	0,0094	0,0197
4,3284	0,0583	0,0180	0,0240	0,0120	0,0120	0,0180
		0,0175	0,0270	0,0081	0,0131	0,0146
6,2687	0,0841	0,0200	0,0320	0,0160	0,0160	0,0200
		0,0229	0,0351	0,0119	0,0215	0,0214

Примечание. В числителе указано количество ионов, взятых для расчета, в знаменателе — определенное ионометрическим методом (Na, хлориды) и рассчитанное с помощью уравнений (Ca, Mg, сульфаты).

Таблица 3

Значения констант комплексообразования по первой ступени для компонентов засоленных почв [9] при 25 °С и нулевой ионной силе

Катион	Лиганд	pK
Na ⁺	Cl ⁻	-1,60
K ⁺	Cl ⁻	-0,76
Mg ²⁺	Cl ⁻	-1,00
Na ⁺	SO ₄ ²⁻	0,65
K ⁺	SO ₄ ²⁻	0,84
Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	2,23
Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	2,43

Таблица 4

Комплексообразование в водных растворах солей, входящих в состав водных вытяжек из засоленных почв

Катион	Концентрация, моль/л	Доля свободных ионов, %			
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
K ⁺	0,0001	—	—	99,96	—
	0,001	—	—	99,37	99,94
	0,01	—	—	95,77	99,36
Na ⁺	0,0001	99,99	—	96,33	—
	0,001	99,95	98,24	96,38	99,98
	0,01	99,45	87,70	95,45	99,85
Ca ²⁺	0,0001	99,61	87,79	98,04	—
	0,001	96,55	53,93	85,19	—
	0,01	74,21	22,17	49,65	—
Mg ²⁺	0,0001	99,72	82,79	98,36	—
	0,001	97,23	46,26	87,12	—
	0,01	79,41	18,07	52,75	—

жания магния и сульфатов в водных вытяжках засоленных почв, основанный на совместном решении уравнений зависимости электропроводности от ионной силы раствора и его электронейтральности после предварительного ионометрического установления количества других компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

- Горина М. Ю., Рывкина Л. Е. Ионоселективный электрод для определения сульфатионов. — Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, № 11, с. 2269—2271. — 2. Корольков А. В. Кондуктометрическое определение общей концентрации солей в природных водах и водных вытяжках почв. — Мелиорация земель Поволжья. Тез. докл. Поволжского регионального совещания. Волгоград, 1969, с. 67—69. — 3. Кузнецова Е. М., Дакар Г. М. Выход уравнения для концентрационного коэффициента активности сильных электролитов любого валентного типа в смешанных растворах с любым числом компонентов. — Журн. физ. химии, 1986, т. 60, № 6, с. 1528—1531. — 4. Почвы. Методы определения катионно-анионного состава водной вытяжки. ГОСТ 26423—85 — ГОСТ 26428—85. Государственный комитет СССР по стандартам с. 36. — 5. Тикишвили О. Г., Моцонелидзе Е. П., Керогинцева Ю. М., Давитая П. И. — Сульфатный ионоселективный электрод. — Журн. аналит. химии 1975, т. 30, № 8, с. 1629—1630. — 6. Шпигун Л. К., Еремина Н. Д., Золотов Ю. А. Проточно-инжекционный анализ. Определение свинца и сульфат-ионов с помощью свинецселективного электрода. — Журн. аналит. химии, 1986, т. 41, № 9, с. 1557—1563. — 7. Griffin R. A., Jiirina I. I. — Soil Sci., 1973, vol. 110, N 1. p. 26—30. — 8. Ponnampereuma F. N., T i a n c o E. M., L o u T. A. — Soil Sci., 1966, vol. 102, p. 408—413.

Статья поступила 8 июля 1987 г.

SUMMARY

As a result of obtained data, the technique of determining Mg²⁺ and SO₄²⁻ ions in soil extracts based on combination of ionometric and conductometric measurements is proposed. The data which characterize accuracy of the proposed technique depending on ion force are presented.