

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ МОЛИБДОФОСФАТА КАЛИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛИЯ В ПИТАТЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Н. П. МОРОЗОВА, В. В. КРАСНОЩЕКОВ, Д. А. КНЯЗЕВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Для определения калия в питательных растворах методом прямой потенциометрии используют стеклянные электроды или электроды на основе валиномицина [2]. Однако стоимость последних очень высока, что препятствует широкому внедрению их в сельскохозяйственный анализ. Удобным и дешевым электродным материалом в данном случае могут оказаться малорастворимые калиевые соли гетерополикислот. Известны ионоселективные электроды на основе гетерополикислот для определения цезия, органических красителей, четвертичных аммониевых оснований, фосфатов [1—3, 4, 8, 9].

Нами предложен аммонийселективный электрод на основе соли гетерополикислоты для определения аммиака в прудовых водах [4]. В настоящей статье описан калийселективный электрод и показана возможность его использования для определения калия в питательных растворах.

## Изготовление и основные характеристики калийселективного электрода

Исходную 12-молибдофосфорную кислоту синтезировали эфирным методом [6] и анализировали по общепринятым методикам [7]. Основность определяли методом кислотно-основного титрования. Синтезированная кислота соответствует формуле  $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 19 H_2O$ .

В ИК-спектре идентифицированы полосы 710—780  $cm^{-1}$ , 980—985  $cm^{-1}$  (Mo—O связь), 1090—1000  $cm^{-1}$  (P—O связь) и 1075  $cm^{-1}$  (P—Mo связь). Индивидуальность синтезированной кислоты и отсутствие примесей доказывались методом оса-

дочной бумажной хроматографии (бумага марки «С», осадитель — 6 н. KCl, растворитель — диоксан — вода 2:1). Значение  $R_f$  для единственного пятна 0,59, что свойственно 12-молибдофосфорной кислоте.

Калиевую соль этой кислоты получали осаждением из 50 мл 0,1 н. раствора гетерополикислоты 1,5-кратным избытком KCl. Осадитель прибавляли медленно при энергичном перемешивании. После 10-часового отстаивания осадок отделяли от раствора на воронке Бюхнера, промывали водой и высушивали при температуре 105 °С.

При изготовлении мембран для калийселективного электрода тщательно смешивали калиевую соль 12-молибдофосфорной кислоты с 10% раствором поливинилхлорида в циклогексаноне в соотношении по массе 1:1, затем выливали на гладкую алюминиевую фольгу и высушивали в течение 1 сут. Толщина полученной мембраны 1,0—1,5 мм.

Как видно на рисунке, изменение концентрации ионов водорода от  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  г·ион/л практически не сказывалось на функции калиевого электрода.

Поскольку концентрация ионов водорода в питательных растворах колеблется от  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  г·ион/л, калиевый электрод может быть использован для контроля за содержанием калия в этих средах. Его рабочий диапазон  $10^{-1}$ — $10^{-4}$  г·ион/л, угол наклона 41 мВ, что согласуется с литературными данными [8, 9].

Важной характеристикой ионселективных электродов является длительность их работы. Так, при испытании калиевого электрода, проводившемся в течение 4 мес, он практически полностью сохранял все это время свою электродную функцию (табл. 1).

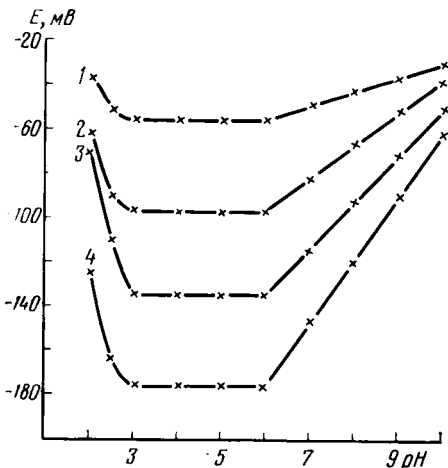
## Селективность электрода и определение калия в питательных средах

При использовании калиевого электрода для анализа питательных сред необходимо установить его селективность по отношению к ионам кальция и магния, а также ионам аммония, которые могут содержаться в этих растворах (табл. 2). Следует, однако, указать, что концентрация ионов аммония в воде, используемой для приготовления питательных растворов, не превышает  $10^{-5}$  г·ион/л.

Для определения селективности готовили растворы хлорида калия с переменной активностью и растворы мешающих ионов постоянной активности, рассматриваемых как примеси: NaCl,  $NH_4Cl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ .

Коэффициент селективности рассчитывали по уравнению

$$K_{M-S} = \frac{a_M}{a_S}$$



Влияние концентрации ионов водорода на электродную характеристику калиевого электрода.

1, 2, 3, 4 — соответственно при концентрации ионов калия  $10^{-1}$ ;  $10^{-2}$ ;  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  г·ион/л.

Результаты исследования стабильности работы калиевого электрода

Время, мес	Концентрация				Коэффициент Нернста
	1	2	3	4	
0	53,1±0,4	94,3±0,8	135,8±2,5	177,8±0,7	41,5±1,1
1,0	53,0±0,6	94,3±1,0	134,9±1,0	175,0±0,6	40,6±0,8
1,5	53,0±0,6	94,0±0,5	134,1±0,5	174,8±0,7	40,5±0,6
2,0	52,8±0,8	94,0±0,6	133,7±1,2	172,9±0,6	40,0±0,8
2,5	52,3±2,1	93,8±0,7	132,2±1,6	172,0±0,2	39,9±1,2
3,0	52,1±0,5	93,2±1,0	131,7±1,2	171,5±1,6	39,7±1,1
3,5	51,7±0,7	92,9±1,2	129,8±0,6	169,5±0,6	39,2±0,3
4,0	50,8±0,9	90,6±0,7	125,1±0,3	162,3±0,7	38,0±0,7
ΔE	2,23	3,71	10,68	15,53	

Таблица 2

Состав питательных растворов

Элемент	Кнопа		Гельригеля		Тамия	
	г·экв/л	K <sup>+</sup> /Э <sup>+</sup> n	г·экв/л	K <sup>+</sup> /Э <sup>+</sup> n	г·экв/л	K <sup>+</sup> /Э <sup>+</sup> n
Калий	0,0017	1,00	0,0010	1,00	0,029	1,00
Кальций	0,0017	1,00	0,0008	1,25	0,000	—
Магний	0,0005	3,40	0,0002	5,00	0,005	5,86

где  $a_M$  — активность определяемых ионов;  
 $a_S$  — активность мешающих ионов, и получили следующие результаты:

$$\begin{aligned} \text{NH}_4^+ & 9,0 \times 10^{-1} \\ \text{Na}^+ & 3,2 \times 10^{-1} \\ \text{Mg}^{2+} & 4,4 \times 10^{-1} \\ \text{Ca}^{2+} & 4,7 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

Из них следует, что калиевый электрод обладает низкой селективностью по отношению к изученным ионам; причем влияние мешающих примесей изменяется в следующем порядке:

$$K^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+.$$

Поскольку натрий и аммоний присутствуют в питательных растворах в следовых количествах, их влиянием практически можно пренебречь. Содержание магния и особенно кальция соизмеримо с содержанием калия, поэтому их мешающее влияние необходимо устранять. Последнего можно достигнуть сорбцией этих ионов в виде труднорастворимых фторидов и фосфатов на аннионите соответственно в  $F^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  формах.

Таблица 3

Результаты определения калия в питательных растворах при устранении мешающих примесей на аннионите АВ-11 в  $F^-$  форме (в числителе) и в  $\text{HPO}_4^{2-}$  форме (в знаменателе)  $n=5$ 

Анализируемая среда	Содержание калия, г/л	
	взято	найдено
Кнопа	0,0666	$\frac{0,0696 \pm 0,0167}{0,0716 \pm 0,0151}$
Гельригеля	0,2115	$\frac{0,2234 \pm 0,0267}{0,2248 \pm 0,0337}$
Тамия	1,1445	$\frac{1,1865 \pm 0,0169}{1,1565 \pm 0,0104}$

Как видно из табл. 3, калиевый электрод может быть использован для контроля за содержанием калия в питательных растворах Кнопа, Тамия и Гельригеля при условии устранения мешающих ионов магния и кальция.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир 1980. — 2. Лакшминараянайах Н. Мембранные электроды. Л.: Химия, 1979. — 3. Магли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. — М.: Мир, 1980. — 4. Полотебнова Н. А., Ру-

дягина О. Т., Мигунова Л. Т. и др. Аммонийные ионселективные электроды на основе гетерополиоксидов. Вып. 2. ТСХА, 1980, с. 164—166. — 5. Справочник химика. М.: Госхимиздат, 1953. — 6. Хомченко Г. П., Дорохова Е. Н., Краснощеков В. В. Исследование некоторых

физико-химических свойств кремнемолибденовой и фосфорномолибденовой гетерополикислот. — Докл. ТСХА, 1972, вып. 176, с. 297. — 7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Т. 1—2. М.: Химия, 1969. — 8. Guilbault G. G., Brignac P. I. —

Anal. Chim. Acta, 1971, vol. 56. — 9. Coetzee C. I., Basson A. J. — Anal. Chim. Acta, 1971, vol. 57.

*Статья поступила 3 июля 1981 г.*

#### SUMMARY

Problems of manufacturing an electrode with potassium function on the basis of 12-molibdphosphate of potassium are dealt with. Its properties are defined. Method of detecting potassium in nutritive solutions with the help of this electrode is suggested.