

Учен-корреспондент АН СССР В. А. КОВДА, Е. А. МАТЕРОВА,  
Г. К. ЗЫКИНА, В. В. ШАКИН, Т. Л. БЫТРИЦКАЯ,  
А. Н. ТЮРЮКАНОВ

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПОЧВЕННО-АГРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Методы количественного определения ионных компонентов систем с применением ионселективных электродов (и.с.э.) завоевывают все большую популярность в самых различных областях науки и практики. Экспрессность, простота, надежность, возможность измерений без нарушения целостности и в связи с этим отсутствие операции фильтрования для выделения раствора — вот те качества метода ионметрии, которые привлекли внимание почвоведов сразу же после появления первых и.с.э. (1-3). В настоящее время стало уже классическим определение величины рН водных растворов, суспензий и паст при помощи стеклянных H<sup>+</sup>-селективных электродов. С тех пор ассортимент и.с.э. значительно расширился: имеются разработки электродов для определения более двух десятков ионов — H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, J<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и др. Селективность и чувствительность многих из этого числа электродов делает возможным их применение в почвенно-агрохимических исследованиях. Теоретические основы и современное состояние ионметрии достаточно полно и подробно изложены в обзорах (4-5).

В обычном варианте использования и.с.э. измерительная система состоит из индикаторного электрода, электрода сравнения и регистрирующего прибора — рН-метра или милливольтметра. Уравнением, связывающим показания регистрирующего прибора, т. е. э.д.с., с концентрацией (точнее активностью) ионов в растворе, является уравнение Нернста:

$$E = E_0 \pm \frac{0,059}{n} \lg a_x,$$

где  $E$  — э.д.с. цепи, мв;  $E_0$  — стандартная э.д.с. данной системы, мв;  $n$  — валентность иона  $X$ ;  $a_x$  — активность измеряемого иона. Таким образом, по калибровочному графику  $E - \lg a_x$ , построенному для стандартных растворов с известной активностью ионов, можно определить активность измеряемого иона в системе при известном значении  $E$ . Возможность непосредственного измерения активности является достоинством ионметрии, поскольку именно активность («эффективная концентрация»), а не общая концентрация ионов играет определяющую роль во всех химических превращениях, в том числе и процессах, происходящих в почве (6).

Для определения концентрации растворов калибровочный график следует строить в координатах  $E - \lg c_x$ , где  $c_x$  — концентрация иона  $X$ , г-ион/л. При этом калибровочные растворы следует готовить таким образом, чтобы соблюдалось постоянство ионной силы, а состав их максимально приближался к составу исследуемого раствора.

Существенным моментом при использовании и.с.э. является то, что на потенциал электрода оказывает влияние только ионная форма данного элемента. Его нерастворимые соединения и педиссоциирующие комплексы остаются за пределами измерений. Тем не менее применение дополнительных методов (например, разрушение образца с переведением вещества

в единую форму, метод добавок и др.) позволяет определить валовое количество и значительно увеличить точность определений.

Первые исследования в практике почвоведения были связаны с лабораторными измерениями концентрации некоторых ионов ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ) в почвенных пастах и суспензиях. Эти работы имеют большое значение, поскольку они поставили на службу почвоведения новый экспрессный метод, позволивший ускорить и удешевить проведение химических анализов.

Однако электроды могут предоставить еще более заманчивую возможность измерений непосредственно в природе, в живых объектах (*in vivo*, *in situ*). С этой целью нами (<sup>10-12</sup>) и другими авторами (<sup>13, 14</sup>) были приняты исследования в почвах ненарушенного естественного залегания. При подобного рода исследованиях встает целый ряд вопросов и проблем, требующих разрешения: прежде всего следует выяснить, что измеряет в почве электрод, как влияет на результаты температура почвы, ее влажность и другие факторы. Все это мы попытались выяснить предварительными исследованиями.

Результаты работы по сравнению показаний и.с.э. в свежих почвенных образцах и их почвенных растворах, полученных по методу П. А. Крюкова и Н. А. Комаровой, с убедительностью доказывают их сходимость в пределах ошибки опыта (<sup>12</sup>). Это позволяет сделать вывод о том, что в свежих почвенных образцах при помощи ионоселективных электродов измеряется состав почвенного раствора.

В литературе широко известно явление, названное Пальманом и Вигнером «суспензионным эффектом» (<sup>15</sup>), который заключается в том, что показания электродов в суспензиях и выделенных из них фильтратах или центрифугатах в общем случае неодиноквы. Для выяснения влияния этого фактора нами были проделаны опыты с шестью типами электродов ( $pCa^{2+}$ ,  $pK^+$ ,  $pNa^+$ ,  $pCl^-$ ,  $pNO_3^-$ ,  $pCa^{2+}+Mg^{2+}$ ), на десяти типах почв и их суспензиях в лабораторных условиях. Полученные данные показывают возрастание суспензионного эффекта по мере увеличения соотношения вода:почва, что, по всей видимости, объясняется увеличением степени пентизации с разбавлением раствора. Минимальные отклонения э.д.с. (недовероятные) наблюдаются для почвы с полевой влажностью и в суспензии 1:1, а максимальные (свыше 20%) в суспензии 10:1. При этом обращает на себя внимание тот факт, что разница в величинах э.д.с. для суспензии и фильтрата варьирует в зависимости от типа почвы. Если в суспензии 10:1 серо-бурой почвы (содержание илистой фракции 1%) она составляет 13% (среднее по шести типам электродов), то в луговой солончаковой и солонце лугово-степном (содержание илистой фракции 20-40%) достигает 60%, возрастая с глубиной горизонта. Таким образом, для уменьшения погрешности измерения предпочтительно проводить непосредственно в почвах либо в суспензиях с незначительным разведением (1:1 и менее).

Минимальная полевая влажность, при которой и.с.э. дают устойчивые показания, составляет 10-15 вес.%. Экспериментальным путем было установлено, что зависимость потенциала электрода от температуры близка к теоретической и поэтому при полевых измерениях может быть компенсирована регулировочным резистором, имеющимся в каждом измерительном приборе.

Предварительные лабораторные опыты позволили нам перейти к равным и длительным (около 2 мес.) наблюдениям за изменением концентрации компонентов непосредственно в полевых условиях (Биосферная станция Института агрохимии и почвоведения АН СССР в Пушчино и на территории заповедника «Хомутовская степь»). Полевые исследования показали, что состав почвенного раствора даже в свежестекообразных образцах значительно отличается от состава почвенного раствора почв ненарушенного естественного залегания. Например, для пока кальция получили величины концентрации, отличающиеся более чем в 10 раз, что объяс-

няется, по всей вероятности, нарушением карбонатного равновесия. Таким образом, лишь прямые измерения в ненарушенных почвах могут отражать динамические явления, реально существующие в природе.

В качестве примера, иллюстрирующего полевые наблюдения, на рис. 1 изображено изменение концентрации ионов кальция под костровой ассоциацией и на паровом участке. Как видно, растущая жизнедеятельность растений в мае обуславливает значительные сезонные повышения и колебания содержания ионов кальция в почвенном растворе под костровой

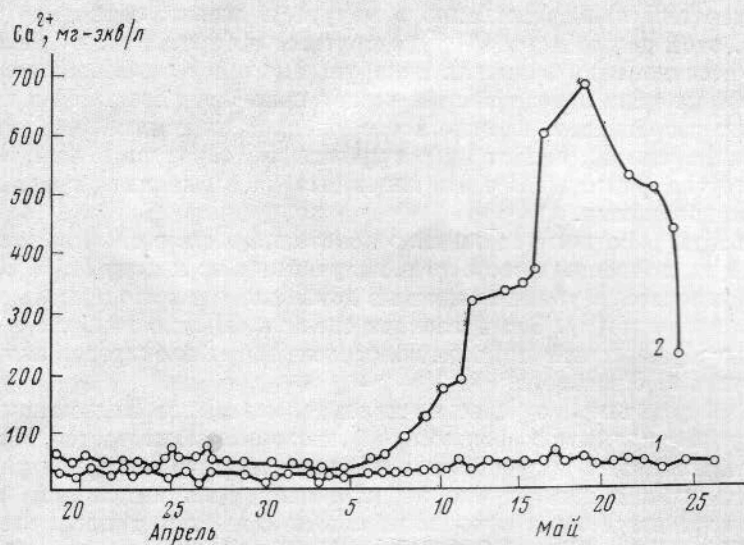


Рис. 1. Изменение концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов в почвенном растворе участка под паром (1) и под костровой ассоциацией (2) при непосредственном измерении в почве ненарушенного залегания

ассоциацией, в то время как на паровом участке отмечаются лишь незначительные изменения в поведении кальция, соответствующие гидротермическим условиям почвы и сезона.

Резюмируя изложенное, следует отметить, что ионометрию необходимо рассматривать не только как удобный и экспрессный метод определения содержания ионов в различных образцах почв, но и как метод, позволяющий проводить ряд новых исследований непосредственно в природных почвах, что способствует выяснению реально существующих взаимосвязей в природных биогеоценозах.

Институт агрохимии и почвоведения  
Академии наук СССР  
Пушкино Московской обл.

Поступило  
20 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Никольский, К. С. Евстропьев, Тр. Ленингр. отдел. Всесоюзн. н.-и. ин-та удобрений и агропочвовед., в. 12, 1930. <sup>2</sup> А. В. Трофимов, Почвоведение, № 2, 5 (1931). <sup>3</sup> С. Е. Marshall, Soil Sci. Soc. Am. Proc., в. 7 (1942). <sup>4</sup> П. А. Крюков, Руководство для полевых и лабораторных исследований почв, т. 4, в. 2, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 16. <sup>5</sup> Н. Г. Зырин, Д. С. Орлов, Вестн. Московск. ун-та, № 1, 73 (1965). <sup>6</sup> Р. Бейрс, Определение рН. Теория и практика, Л., «Химия», 1972. <sup>7</sup> Ионоселективные электроды, ред. Р. Дарст, М., «Мир», 1972. <sup>8</sup> В. П. Никольский, Е. А. Матерова, А. Л. Грекович, ЖАХ, т. 30, в. 11, 2223 (1975). <sup>9</sup> Д. С. Орлов, Бюлл. науки, т. 10, 95 (1967). <sup>10</sup> V. Leontyev, V. Snakin et al., Worlds Fair Spoken, U.S.A., Exro 1974. <sup>11</sup> Г. К. Зыкина, Т. Л. Быстрицкая и др., Использование ионоселективных электродов для лабораторных и полевых исследований почв, Препринт, Пушкино, 1975. <sup>12</sup> Те же, В кн.: Почвенно-биогеоценологические исследования в Приазовье, в. 1, М., «Наука», 1975. <sup>13</sup> П. А. Керзум, С. И. Васильчикова и др., Почвоведение, № 10, 105 (1970). <sup>14</sup> С. G. Lamt, E. H. Kansen, I. Rugicka, Anal. Lett., v. 5, 7, 451 (1972). <sup>15</sup> G. Wigner, H. V. Pallman, Koll. Zs., B. 51, H. 1 (1930).