

КОМПЕНСАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ПОЧВ

Выведена теоретическая зависимость потенциала ионоселективной системы от температуры для диапазона 0—50°. Экспериментально определены температурные коэффициенты различных ионоселективных электродов, используемых в почвенно-агрохимической практике. Показана возможность определения активности ионов в объекте, имеющем нулю по сравнению с калибровочными растворами температуру.

Ионоселективные электроды (ИСЭ) к настоящему времени прочно вошли в практику почвенно-агрохимических исследований. При этом часто возникают ситуации (особенно при полевых измерениях *in situ*, изучении динамики почвенных процессов), когда температура стандартных растворов, используемых для калибровки ИСЭ, и анализируемых объектов значительно различается. Таким образом, нарушается одно из неизменных условий разработанных *ионометрических методик*.

Указание на то, что в необходимых случаях температурная зависимость ИСЭ (точнее, электродной пары: ИСЭ — электрод сравнения) может быть компенсирована имеющимся практически во всех иономерам и рН-метрах температурным резистором, неправомерно по двум причинам: 1) температурная компенсация регистрирующих приборов не работает в режиме милливольтметра, который используют, применяя калибровочные кривые; 2) в режиме *pX* иономеров (рН-метры в режиме рН) учитывают лишь температурный коэффициент градиента ионной функции электрода в уравнении

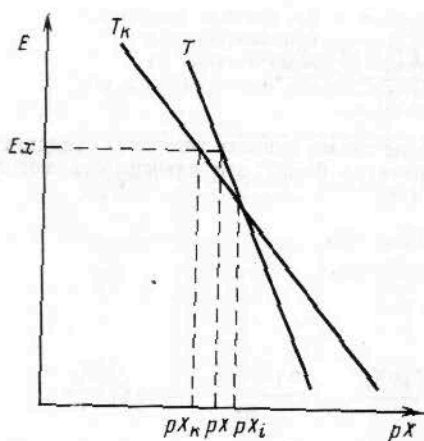


Рис. 1

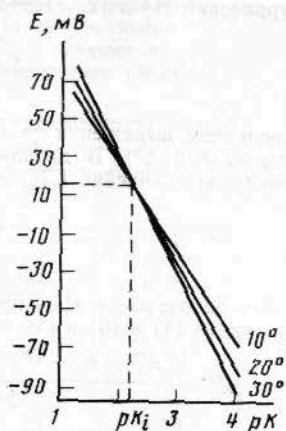


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочные кривые катионселективного электрода при температурах T_k и T

Рис. 2. Температурная зависимость ЭДС измерительной цепи с pK -электродами

Рис. 3. Температурная зависимость ЭДС измерительной цепи с pNO_3 -электродами

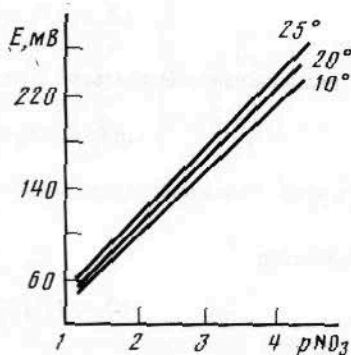


Рис. 3

Нернста¹. При этом в основе температурной компенсации лежат исследования в основном стеклянных pH -электродов и часто «многие фирмы-изготовители рекомендуют совершенно непригодные для работы температурные компенсаторы» (Камман, 1980).

Кроме того, известно, что различные ИСЭ обладают различными температурными характеристиками (Negus, Light, 1972; Снакин и др., 1987) и, следовательно, имеется принципиальная сложность в создании универсального температурного компенсатора в приборе.

В связи с изложенным попытаемся расчетным путем определить искомую величину концентрации (активности) иона в том случае, если калибровка построена при одной температуре, а образец (почва, почвенная суспензия, паста, природная вода) анализируется при другой. Вначале рассмотрим теоретическую зависимость потенциала ионоселективной системы от температуры на основе известных уравнений.

На рис. 1 изображена типичная температурная зависимость калибровочных кривых катионселективного электрода. Многие ионоселективные системы обладают в рабочей области так называемой изопотенциальной точкой (pX_i), при которой их потенциал практически не зависит от температуры. Чем больше концентрация определяемого иона отличается от ее величины, тем сильнее влияние температуры на соответствующий электродный потенциал. В общем случае, определяя pX через ЭДС электродной пары (E_x) по калибровочной кривой, определенной при температуре T_k ($^{\circ}K$), мы получаем величину pX_k , которая может существенно отличаться от реальной (pX), поскольку объект измерения имеет другую температуру (T , $^{\circ}K$).

Воспользуемся уравнением Нернста для описания этого случая. С одной стороны,

$$E_x = E_k^0 - bT_k pX_k^2 \quad (1)$$

с другой,

$$E_x = E^0 - bT pX. \quad (2)$$

¹ Помимо температурного коэффициента ионной функции в уравнении Нернста определенный вклад в температурную зависимость ионоселективной системы вносят изменения стандартного потенциала с температурой.

² Коэффициентом b в уравнении (1) для удобства обозначена величина $2, 3 R/nF$, где R — универсальная газовая постоянная, n — заряд иона, F — число Фарадея; $pX = -\lg a_x$, где a_x — активность иона X .

Из уравнений (1) и (2) следует

$$\rho X = \frac{E^0 - E_k^0 + bT_k \rho X_k}{bT} \quad (3)$$

В последнем выражении от температуры также зависят величины стандартных потенциалов (E_k^0 и E^0). В диапазоне температур 0–50° эта зависимость может быть аппроксимирована линейно (Лурье, 1971), т. е.

$$E_k^0 = nT_k + m, \quad (4)$$

$$E^0 = nT + m, \quad (5)$$

где n и m — некоторые коэффициенты.

Подставляя (4) и (5) в (3), получим

$$\rho X = \frac{nT + m - nT_k - m + bT_k \rho X_k}{bT} = \frac{n(T - T_k)}{bT} + \rho X_k \frac{T_k}{T} \quad (6)$$

Обозначив величину n/b за коэффициент C , получим искомое выражение

$$\rho X = \rho X_k \frac{T_k}{T} - C \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right) \quad (7)$$

При наличии изопотенциальной точки $\rho X = \rho X_k = \rho X_i$;

$$\rho X_i = \rho X_i \frac{T_k}{T} - C \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right), \quad (8)$$

откуда

$$C = \rho X_i$$

и, следовательно

$$\rho X = \rho X_k \frac{T_k}{T} - \rho X_i \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right) \quad (9)$$

Легко показать, что при определении анионов уравнение имеет вид

$$\rho X = \rho X_k \frac{T_k}{T} + C \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right) \quad (10)$$

Следовательно, задача определения температурной зависимости ионоселективной системы сводится к определению коэффициента C , совпадающего с изопотенциальной точкой системы. Зная его, по калибровочной кривой, построенной в лабораторных условиях для температуры T_k (°К), можно найти активность (концентрацию) иона в объекте измерения, имеющего иную температуру T (°К).

Рассмотрим конкретные примеры, опираясь на результаты исследования температурной зависимости ионоселективных электродов, полученные при измерении в условиях климатокамеры, т. е. при условии одинаковости температуры объекта и самих электродов (Снакин и др., 1987).

Определение рН с помощью стеклянного электрода наиболее изучено во всех аспектах. По нашим данным, выпускаемые промышленностью электроды типа ЭСЛ-43-07 и ЭСП-04-14 в паре с хлорсеребряным насыщенным электродом сравнения ЭВЛ-1М (Гомельский завод измерительных приборов) имеют изопотенциальную точку ρH_i $7,2 \pm 0,5$ и, следовательно, температурная зависимость этой пары выглядит:

$$\rho H = \rho H_k \frac{T_k}{T} - 7,2 \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right) \quad (11)$$

Выражение (11) несколько отличается от известного ранее уравнения для стеклянных рН-электродов (Ковингтон, 1972), учитывающего лишь температурный коэффициент градиента ионной функции электрода в уравнении Нернста:

$$\rho H = \rho H_k - \rho H_i \left(- \frac{T_k}{T} - 1 \right)$$

Определение рК получило наибольшее распространение с помощью пленочных электродов типа ЭМ-К-01 на основе валиномицина (внутренний раствор 0,1 н. КСl + + AgCl_{нас}). Для системы ЭМ-К-01 — ЭВЛ-1М также характерно наличие изопотенци-

Сравнение величин pX в почвенных растворах, определенных по калибровочной кривой при 20° (1), рассчитанных по соответствующим уравнениям (2) и найденным по калибровочной кривой, снятой при температуре объекта измерения (3)

Определяемый ион	Температура объекта, °C	pX		
		1	2	3
pH	10	4,36	4,26	4,27
	10	8,74	8,79	8,80
	25	4,36	4,41	4,43
pK	10	3,86	3,92	3,92
	10	2,98	3,00	3,03
	10	1,34	1,36	1,40
	25	3,86	3,76	3,74
	25	2,98	2,97	2,95
	25	1,34	1,31	1,27
pNO ₃	10	2,86	3,08	3,06
	10	3,76	3,64	3,64
	10	1,95	1,86	1,85
	25	2,86	2,76	2,75
	25	3,76	4,01	4,02
	25	1,95	2,13	2,11

альной точки с $pK_i = 2,3 \pm 0,3^3$ (рис. 2) и, следовательно, компенсация должна проводиться по уравнению

$$pK = pK_k \frac{T_k}{T} - 2,3 \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right). \quad (12)$$

Определение pCa в почвенно-агрохимических анализах проводится также пленочными электродами типа ЭМ-Са-01 на основе теноилтрифторацетона (внутреннее заполнение 0,05 н. KCl + 0,05 н. Ca(NO₃)₂ + AgCl_{наэ}). Изопотенциальная точка системы с таким электродом находится в области $pCa_i = 2,0 \pm 0,4$ и для нее уравнение компенсации имеет вид

$$pCa = pCa_k \frac{T_k}{T} - 2,0 \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right). \quad (13)$$

Определение pNO₃ проводили с помощью пленочных электродов типа ЭМ-NO₃-01 на основе соли тетрадециламмония (внутреннее заполнение 0,05 н. KCl + 0,05 н. KNO₃ + AgCl_{наэ}). Для ионоселективной системы с таким электродом характерно отсутствие изопотенциальной точки в рабочей области (рис. 3). Поскольку в этом случае графическое нахождение изопотенциальной точки сопряжено со значительной ошибкой, коэффициент C в уравнении (10) был определен аналитически:

$$C = 3,3 \pm 0,1.$$

Соответствующее уравнение имеет вид

$$pNO_3 = p(NO_3)_k \frac{T_k}{T} + 3,3 \left(\frac{T_k}{T} - 1 \right). \quad (14)$$

Необходимо еще раз отметить, что указанные выше коэффициенты правомерны лишь при использовании хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения. При использовании других электродов сравнения, имеющих другие температурные зависимости, значение коэффициента может быть иным. Например: для системы электродов типа ЭМ-NO₃-01 в паре с каломельным насыщенным электродом сравнения величина коэффициента $C = 1,5 \pm 0,5$, т. е. такая ионоселективная система в меньшей степени реагирует на изменение температуры. Однако для измерения в подобных случаях каломельные электроды не рекомендуются, так как равновесные значения потенциала на границе полуэлемент — электролит при изменении температуры устанавливаются в них гораздо медленнее, чем при применении хлорсеребряных электродов (Справочное руководство..., 1986).

³ На практике при определении изопотенциальной точки графическим пересечением калибровочных кривых, снятых при различных температурах, получается не точка, а некоторая область.

Попытаемся оценить точность предлагаемых уравнений. Для этого ИСЭ были прокалиброваны при 20° и при температуре объекта (почвенные растворы). Как показывают результаты (таблица), использование уравнений (11), (12) и (14) дает практически те же данные (в пределах ошибки работы с ИСЭ: 10% от величины активности для одновалентных ионов), что и определенные по калибровочным графикам, построенным для соответствующих температур. В то же время сравнение 1-й и 3-й граф таблицы с очевидностью свидетельствует о необходимости учета температуры при анализе почвенных растворов.

Таким образом, если мы хотим проводить измерения в объектах с изменяющейся температурой или с температурой, отличной от температуры стандартных калибровочных растворов, то можно при использовании вышеупомянутых ионоселективных систем воспользоваться уравнениями (11)—(14). В общем случае необходимо определить значение коэффициента C в уравнении (7) или (10), численно равное соответствующей изопотенциальной точке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Камман К. Работа с ионоселективными электродами, М.: Мир, 1980. 286 с.
Ковингтон А. Электроды сравнения//Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1972. С. 117.
Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 245.
Снакин В. В., Присяжная А. А., Норов Ш. К., Ниязхонов Т. Н. Влияние температуры на потенциал некоторых ионоселективных электродов при анализе почв//Ионометрия в почвоведении. Пушкино: ОНТИ НЦБИ, 1987. С. 25.
Справочное руководство по применению ионоселективных электродов/Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 231 с.
Negus L. E., Light T. S. Temperature coefficients and their compensation in ion-selective systems//Inst. Tech. 1972. V. 19. P. 23.

Институт почвоведения и
фотосинтеза АН СССР, Пушкино

Поступила в редакцию
17.III.1987

SNAKIN V. V.

COMPENSATION OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF ION-SELECTIVE ELECTRODES DURING SOIL ANALYSIS

*Institute of Soil Science and Photosynthesis,
USSR Academy of Sciences, Puschino*

A theoretical dependence of ion-selective system on temperature in the range of 0—50° C has been derived. Temperature coefficients of various ion-selective electrodes used in soil-agrochemical practice have been experimentally estimated. The possibility of estimation of ion activity in an object with temperature different from that of calibration solutions has been demonstrated.