

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО АММОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАЛИЯ В ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВ МЕТОДОМ ИОНОМЕТРИИ

Г.И. Бебешко, ВНИИ минерального сырья, А.М. Капустин,
Л.В. Мохорова, Е.Ю. Широкова, ООО НИКО АНАЛИТ

Разработана экспресс-методика определения обменного аммония в вытяжке из почв с помощью аммоний-селективного электрода ЭЛИТ-051. В качестве экстрагента использован 9 мМ раствор сульфата аммония.

Ключевые слова: метод ионометрии, аммонийселективный электрод, обменные формы, стандартный образец.

Для оценки степени обеспеченности растений легкодоступными формами азота и калия, а также для принятия решения об объемах и сроках внесения минеральных удобрений определяют обменные формы аммония и калия в различных солевых вытяжках и сравнивают со стандартизованным содержанием [1].

Полученные солевые вытяжки фильтруют и в фильтратах определяют калий пламенно-фотометрическим методом, а аммоний – фотометрическими методами с реактивом Несслера или по «индофенольной зелени». Очень ограниченно используется экспрессный и мобильный ионометрический метод. Метрологически аттестованы методики ионометрического определения водорастворимого калия и аммония в тепличных грунтах [2] и обменного калия в почвах с использованием экстрагирующего электролита 0,025М CaCl₂ [3].

Целью настоящей работы является разработка экспрессной методики определения обменного аммония в вытяжке из почв методом ионометрии и создание предпосылок для разработки методики совместного определения калия и аммония из одной вытяжки.

Методика. В работе использовали жидкостные калий- и аммонийселективные электроды с твердым внутренним контактом, выпускаемые фирмой Нико Аналит (Москва). Электродом сравнения служил хлоридсеребряный с электролитическим мостиком, который заполняли раствором 1М трисбуфера (2-амино-2 оксиметилпропандиол-1,3) при pH 7,0-7,5. ЭДС гальванической цепи измеряли рН-иономером Эксперт 001 фирмы Эконикс Эксперт (Москва). Реактивы были квалификации «хч» или «осч». Для приготовления растворов применяли воду, свободную от аммиака. Ее получали путем дополнительной очистки дистиллированной воды на ионообменных смолах.

Компоненты вытяжки в том количестве, в каком они экстрагируются из различных почв и грунтов, а также компоненты самих экстрагирующих электролитов не влияют на функцию калийселективного электрода. К ним относятся ионы Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, CH₃COO⁻, частицы гумуса, микрокомпоненты (цинк, медь, свинец) и другие. Исключение составляют значительные количества ионов аммония и натрия в составе экстрагирующих электролитов. На функцию аммонийселективного электрода из компонентов вытяжки отрицательно влияет калий, количество которого в вытяжке, как правило, превышает содержание аммония. Кроме того, значительное количество натрия, калия и кислоты в составе экстрагирующих электролитов также отрицательно сказывается на поведении аммонийселективного электрода. Остальные из вышеперечисленных компонентов не оказывают влияния на функцию аммонийселективного электрода.

В качестве буферного раствора, регулирующего общую ионную силу, выбрали раствор, содержащий сульфат алюминия в количестве 9 мМ/л при pH 3,7±0,2. Буфер не содержит ионов, на которые реагируют электроды и, как будет показано далее, может служить экстрагирующим электролитом при определении аммония и калия.

Результаты исследований. Получены удовлетворительные градуировочные характеристики для обоих электродов на

фоне выбранного буферного раствора. Устранить мешающее влияние калия на аммонийный электрод обычными приемами комплексообразования (осаждения) представляет собой практически неразрешимую задачу. Однако влияние калия можно учесть расчетным путем, при условии, что коэффициент селективности по отношению к калию является постоянным параметром уравнения Никольского-Эйзенмана, описывающего функцию электрода. На фоне выбранного буферного раствора были сняты градуировочные характеристики аммонийселективного электрода в интервале концентраций (4-2) рNH₄ при разных уровнях содержания калия (табл. 1).

1. Градуировочные характеристики аммонийселективного электрода при разных уровнях содержания калия								
№ гр-го р-ра, i	рNH ₄	Потенциал электрода (мВ) в присутствии разного количества калия, мМ/л						
		0	1	2	4	6	8	10
	фон	269	352	364	378	388	390	396
1	4,0	327	357	367	379	384	390	396
2	3,5	356	368	374	384	388	393	398
3	3,2	369	376	380	388	391	395	400
4	3,1	378	382	385	392	394	398	402
5	3,0	384	388	390	395	397	400	404
6	2,8	394	395	397	399	402	405	408
7	2,7	400	401	403	404	407	409	411
8	2,5	410	411	411	412	414	415	417
9	2,4	417	417	418	418	420	420	422
10	2,3	422	423	423	423	424	424	426
11	2,1	431	431	431	431	432	431	433
12	2,0	437	437	437	437	437	437	438
13	2,0	442	442	442	442	442	442	443
		1	2	3	4	5	6	7
Номер градуировочного графика, j								

По методу наименьших квадратов в интервале концентраций аммония 4,0 – 1,97 рNH₄ для 7 уровней содержания калия от 0 до 10 мМ/л получена со стандартным отклонением 0,04 при Р = 0,95 следующая аппроксимирующая зависимость градуировочной характеристики: E=E₀ + S•lg(C_{NH4} + 0,13C_K), где E₀ – потенциал аммонийселективного электрода в мВ при концентрации аммония C_{NH4} = 1мМ/л и концентрации калия C_K = 0 мМ/л, равен 552мВ; S – крутизна функции аммонийселективного электрода, равна 57мВ/рХ; 0,13 – коэффициент селективности (K_{сел}) электрода по отношению к калию.

Ранее были получены близкие к найденной величине значения K_{сел} на фоне 0,5М LiCl для электродов с внутренним раствором сравнения [4], что свидетельствует о специфичности мембраны в присутствии калия вне зависимости от конструкции электрода и выбора буфера, регулирующего общую ионную силу. Постоянство и сама величина коэффициента селективности аммонийселективного электрода указывают на теоретическую возможность определения аммония в широком диапазоне концентраций в присутствии 7-8-кратного избытка калия (в молярных единицах концентрации).

Выполнение определения. Пробу почвы подготавливают, как описано в ГОСТ 26483-85. Навеску пробы 10 г заливают 50 мл экстрагирующего буферного раствора, содержащего 9 мМ/л сульфата алюминия. Вытяжку перемешивают на ротаторе в течение 30 мин и оставляют выстаиваться не менее чем на 6 часов или на ночь. Затем декантируют раствор и последовательно измеряют в нем концентрацию калия в растворе с помощью калийселективного электрода и концентрацию аммония с помощью аммонийселективного электрода.

Калийселективный электрод градуируют по растворам KCl, а аммонийселективный – по растворам NH₄Cl. Все градуировочные растворы готовят на фоне экстрагирующего буфера.

Измеренную концентрацию аммония корректируют по формуле: $C_{NH_4}^* = C_{NH_4} - 0,13 \cdot C_K$, где C_{NH_4} и C_K – измеренные с соответствующим электродом концентрации аммония и калия в мМ/л; $C_{NH_4}^*$ – реальная концентрация аммония в солевой вытяжке, в мМ/л. Найденную концентрацию аммония в солевой вытяжке $C_{NH_4}^*$ пересчитывают на содержание аммония в почве, в мг/кг.

Обсуждение результатов. Одним из достоинств ионометрического метода является возможность выполнения измерений в мутных средах. Установлено, что для данной пробы почвы в вытяжке, которую отфильтровывали и в вытяжке, которую не подвергали фильтрованию, концентрация аммония была практически одинаковой. Кроме того, установлен факт негативного влияния этой процедуры на правильность результатов анализа. При фильтровании экстрагирующего раствора через фильтры, хранившиеся в течение 15-17 лет, вследствие сорбции аммиака из атмосферы на фильтре, в фильтрате было найдено до 0,15 мМ/л аммония, что завышает содержание обменного аммиака в почве на 13,5 мг/кг.

Для оценки эффективности экстрагирующего раствора с сульфатом алюминия выполнили определения в вытяжках различного состава. Показано, что количество обменного аммония, экстрагируемого сульфатом алюминия, превосходит количество подвижного аммония, переходящего в водную вытяжку.

Выполнен сличительный эксперимент, в котором 9 проб почв со средним содержанием аммония 5,9 мг/кг проанализировали по предлагаемому (аттестуемому) методу и по независимому [5]. При этом в независимом методе обменный аммоний экстрагировали стандартным электролитом – 1М KCl.

В качестве независимого использовали метод определения аммония, основанный на статической газовой экстракции аммиака из анализируемого раствора и измерении его концентрации с помощью аммонийселективного электрода в газочувствительной ячейке [6]. Независимый метод отличается высокой селективностью, практически не имеет ограничений по составу анализируемых проб, однако требует специального оборудования и характеризуется недостаточной производительностью. Результаты сличительного эксперимента представлены в таблице 2. Эти расчеты, показывают, что среднеквадратическая погрешность между методами составляет 18,7% отн. и систематическая составляющая погрешности с вероятностью $P = 0,95$ незначима по критерию ничтожной погрешности. При этом концентрация калия в вытяжке превышала концентрацию аммония в 1-21,4 раза.

Содержания обменного аммония, полученные в различных вытяжках и различными методами, совпадают между собой, что свидетельствует о правильности определения предлагаемым методом и о том, что экстрагирующая способность выбранного буфера совпадает с таковой для стандартного электролита. Оценены относительные расхождения между повторными определениями, которые были выполнены разными исполнителями в разное время в течение 1 месяца.

Относительное отклонение результатов от среднего значения при двух повторных определениях не превышает 22,2% отн., а концентрация калия в вытяжке в 3,7-24,4 раза превышает концентрацию аммония. Правильность и воспроизводимость определения обменного аммония по предлагаемому методу оценена также с помощью стандартных добавок по способу «введено-найден» (табл.3) и по результатам определения аммония в стандартном образце САЧоб-01(ОСО 29107) обыкновенной тяжелосуглинистой чернозема.

2. Сравнение результатов определения обменного аммония разными методами с разными экстрагирующими электролитами (n=9, P=0,95)				
№п/п	№ пробы	Содержание обменного аммония в почве, мг/кг		[K]/[NH ₄]
		9 мМ Al ₂ (SO ₄) ₃ C _{ai}	1М KCl C _{ni}	
1	190	6,6	5,8	1,7
2	191	3,9	4,0	1,0
3	192	4,5	5,5	1,2
4	194	9,7	10,0	21,4
5	209	7,5	8,0	3,0
6	210	2,7	3,4	2,7
7	211	2,8	3,5	7,6
8	212	5,5	7,0	2,3
9	53	7,6	5,8	6,2

3. Оценка правильности и воспроизводимости определения обменного аммония по способу “введено-найден”					
№ п/п	№ пробы	Содержание аммония в почве, мг/кг (n=3)	Концентрация аммония в добавке, мМ/л		[K]/[NH ₄]
			введено C _o	найденно C _i	
1	213	33,3	0,364	0,384	2,8
2	234	3,8	0,190	0,195	2,7
3	245	4,7	0,190	0,186	2,3
4	102	6,2	0,190	0,185	5,5
5	106	6,5	0,190	0,175	10,8
6	149	2,7	0,190	0,193	2,4
7	11	16,5	0,190	0,190	6,2
8	65	21,6	0,190	0,190	5,1
9	125	14,6	0,190	0,174	12,1
10	155	16,7	0,190	0,180	11,3
11	163	24,4	0,190	0,195	6,1
12	178	16,3	0,190	0,192	2,4

Как показали расчеты среднее значение концентрации аммония в стандартной добавке 0,203 мМ/л найдено с относительной среднеквадратической погрешностью 4,7% и незначимой систематической составляющей погрешности. При этом концентрация калия в вытяжке в 2,3-12,1 раз превышает концентрацию аммония. В стандартном образце почвы найдено среднее содержание обменного аммония 8,77 мг/кг со среднеквадратической погрешностью 20,4% отн. и незначимой систематической составляющей погрешности. По свидетельству на стандартный образец пределы допускаемых значений составляют 6,69-15,56 мг/кг (табл. 4).

4. Результаты определения обменного аммония в стандартном образце САЧоб-01/1 (ОСО № 29107) почвы черноземной обыкновенной тяжелосуглинистой C _o = 8,66±0,3 мг/кг, [K]/[NH ₄] = 4.0											
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обм. аммоний, мг/кг	7,70	7,36	7,16	7,26	7,00	11,14	11,12	11,72	8,80	8,69	8,52

Таким образом, полученные результаты указывают на удовлетворительную воспроизводимость и точность разработанного метода ионометрического определения обменного аммония в вытяжке из почв. Метод отличается простотой исполнения, высокой селективностью, производительностью и невысокой стоимостью. Ограничением для него является присутствие значительного избытка калия, более чем в 25 раз по отношению к аммоний в молярных единицах концентра-

ции. Этим методом были проанализированы 250 проб подзолистых почв при проведении экологического мониторинга на территориях Владимирской и Нижегородской областей РФ.

Поскольку составной частью определения аммония является определение калия в той же вытяжке, есть основание считать, что определение обменного калия в выбранном экстрагирующем электролите также характеризуется удовлетворительной точностью и воспроизводимостью. Однако в пред-

варительных опытах получены заниженные результаты определения калия в стандартных образцах почв, в которых содержание калия установлено по методу Кирсанова, либо по методу Чирикова. Вероятно, из почвенно-поглощающего комплекса в раствор сульфата алюминия переходит меньше калия, чем, например, в раствор 0,2н HCl (метод Кирсанова) или 0,5н CH₃COOH (метод Чирикова).

Для разработки метода совместного определения обменных форм аммония и калия в вытяжке необходимо установить соотношение между количеством калия, экстрагируемого стандартными электролитами и раствором сульфата алюминия. Эта проблема будет решена в дальнейшем.

Литература

1. Практикум по агрохимии. Под ред. Минеева В.Г.//М.: МГУ. 2001. С. 189-194, 153-156, 660-661.
2. Василевская Н.В., Самохвалов С.Г., Прижукова В.Г. и др. Методические указания по определению основных агрохимических показателей тепличных грунтов.//М.: ЦИНАО. 1986. 74 с.
3. Овчаренко М.М., Прижукова В.Г., Чукова Т.В. Методические указания по определению легкоподвижного калия в почвах ионометрическим методом.//М.: ЦИНАО. 1996. 13 с.
4. Логинова Л.П., Решетняк Е.А. Потенциометрическое определение калия и аммония при совместном присутствии.//Ж. аналит. химии. 1985. Т. 40. №10. С. 1818-1822.
5. Бебешко Г.И., Нестерина Е.М. Ионометрическое определение аммоний-иона в водах.//М.: ВИМС. Инструкция НСАМ №444-Х. 1995. 13 с.

Ionometric determination of exchangeable ammonium in soil extract in the presence of potassium

G.I. Bebeshko, A.M. Kapustin*, L.V. Mokhovova*, E.Yu. Shirikova*

All-Russian Institute of Mineral Raw Materials, Staromonetnyi per. 31, Moscow, 119017 Russia

*ООО Нико Аналит, ул. Озерная 44, Moscow, 119361 Russia, e-mail: nico@tst.ru

Summary. A procedure was developed for the rapid determination of exchangeable ammonium in soil extracts using an ELIT-051 ammonium ion-selective electrode. A 9 mM ammonium sulfate solution was used as an extractant.

Key words: ionometry, ammonium ion-selective electrode, exchangeable forms, reference sample