

УДК 621.317

В.М. Дідич¹, В.О. Поджаренко², О.М. Васілевський²¹Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова, м. Вінниця
кафедра біофізики, медичної інформатики та медичної апаратури²Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця
кафедра метрології та промислової автоматикиE-mail: wasilevskiy@mail.ru

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ ЗАСІБ КОНТРОЛЮ АКТИВНОСТІ ІОНІВ СКЛАДОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ГУМУСУ В ҐРУНТІ ТА ЙОГО КАЛІБРУВАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Анотація

Дідич В.М., Поджаренко В.О., Васілевський О.М. Потенціометричний засіб контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті та його калібрувальні характеристики. Розроблено структурну схему засобу контролю активності іонів і побудовано його експериментальні калібрувальні характеристики з іоноселективними електродами для визначення амонійного і нітратного азоту, калію і фосфатів.

Ключові слова: *потенціометричний засіб контролю, складові елементи гумусу, калібрувальні характеристики, методики калібрування, іоноселективні електроди.*

Вступ та постановка задачі. Ґрунт, як будь-яке природне тіло біосфери, обов'язково вміщує в собі продукти життєдіяльності мікроорганізмів, які посилюють його родючість. Одним з таких найважливіших продуктів є гумус – специфічний органічний субстрат, який характеризує ґрунт в плані його потенційної родючості. Тому на сьогоднішній день актуальною є задача побудови засобів контролю основних складових елементів гумусу з підвищеними метрологічними характеристиками. Від складових елементів гумусу залежать і хімічна активність ґрунту, оскільки гумус утримує своїми хімічними зв'язками цілу низку дуже корисних для рослин живлячих речовин (амонійний азот, калій, нітратний азот, фторид), і фізичні властивості ґрунту, такі як водопроникність, щільність, вологоємність, які напряму впливають на якість врожаю.

Існуючі засоби контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті дозволяють визначати концентрацію із похибкою 5 – 10 % за досить тривалий проміжок часу. При цьому в більшості випадків такими засобами контролю є або дуже просте лабораторне обладнання, що не забезпечує потрібної точності аналізу, або дуже складне обладнання (спектрофотометричне, рентгеноструктурне, хроматографічне), яке є дуже дорогим. Тому розробка нового засобу контролю активності іонів та його калібрування з іоноселективними електродами для контролю амонійного та нітратного азоту, рухомого калію та фосфатів в ґрунті з підвищеною вірогідністю поставлено за мету даної статті.

Розв'язання задачі. Для підвищення вірогідності контролю в роботі [1] було досліджено похибки потенціометричних засобів контролю активності іонів і встановлено, що найменшу методичну і інструментальну похибку має засіб контролю активності іонів з перетворювачами напруга-частота (ПНЧ). Структурна схема потенціометричного засобу контролю активності іонів з ПНЧ представлена на рис. 1. Як видно з рис. 1 до складу потенціометричного засобу контролю активності іонів реалізованого на ПНЧ входять: іон-селективні перетворювачі (pX/U) і електрод порівняння (pX_c/U_c); два операційні підсилювачі в кожному із ВК активності іонів (A1 – A4) для забезпечення вимірювання як позитивних, так і негативних значень величини pX (активність іонів $pX_i = -\lg a_i$); мультиплексори (MX1 та MX2);

ПНЧ (U_c/F_c і U/F) для перетворення потенціалів електроду порівняння U_c/F_c та іон-селективних електродів U/F в частоту; мікроконтролер (MC); ріднокристалічний дисплей (LCD); перетворювач рівнів напруги (RS232) для послідовної передачі даних до комп'ютера PC. А також ВК температури, який складається з терморезистивного перетворювача, МП та ПНЧ.

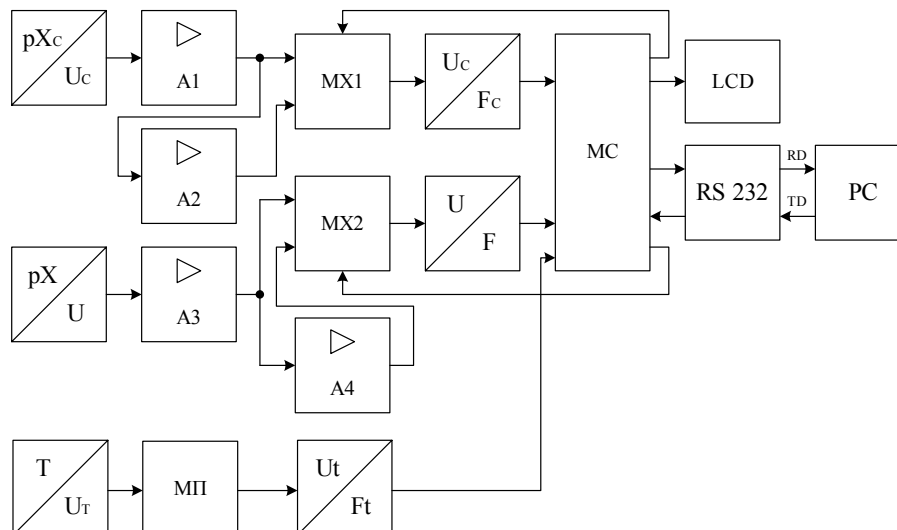


Рисунок 1 – Структурна схема потенціометричного засобу контролю активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті

Процедура калібрування полягає у вимірюванні потенціалу іонселективного електроду у стандартних розчинах з відомим вмістом іону, активність якого контролюється. Далі на основі отриманих результатів вимірювань будується градуювальний графік. Концентрацію іонів в іонметрії прийнято виражати через величину pX , яка пов'язана з активністю іонів таким співвідношенням

$$pX = -\lg a, \tag{1}$$

де a – активність вільних іонів, яка пов'язана з концентрацією виразом $a = kC$; C – молярна концентрація; k – коефіцієнт активності.

Постійність коефіцієнта активності k досягається при піддержанні однакової іонної сили в калібрувальних розчинах та розчинах, що аналізуються шляхом додавання фонового електроліту. Коефіцієнт залишається постійним при умові, що температура суттєво не змінюється. Якщо дані умови не виконуються, то це призводить до збільшення похибки вимірювання [2, 3, 4].

Для вимірювання активності іонів калію, амонійного і нітратного азоту та фосфатів, як основних складових елементів гумусу в ґрунтах, необхідне використання селективного до контролюємого іону електродів. Для контролю перерахованих іонів в складі автоматизованого засобу контролю потрібно побудувати градуювальні графіки залежності різниці потенціалів ΔU від активності стандартних (градуювальних) розчинів з відомою концентрацією для кожного з перерахованих електродів. Подальше знаходження концентрації середовища, що аналізується, здійснюється за вимірними значенням різниці потенціалів за формулою:

$$N_{U/F} = \frac{U_{\max} f_0 \tau}{\left(U_0' - \frac{\alpha(273,16+t)}{n_a} pX_i \right) k}, \tag{2}$$

$$\Delta U = U_0' - \frac{\alpha(273,16+t)}{n_a} pX_i, \tag{3}$$

де U_{\max} – значення опорної напруги ПНЧ (10 В); $\tau = RC$ – постійна часу ПНЧ, що використовується для задавання повномасштабного вихідного частотного діапазону ($R=1\text{кОм}$, $C=47\text{мкФ}$); f_0 – частота кварцового резонатора мікроконтролера (8МГц); k – коефіцієнт підсилення ОП, α – температурний коефіцієнт крутизни, який дорівнює $198,4 \cdot 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$; t – температура середовища, що аналізується ($^{\circ}\text{C}$), U_0' – ізопотенціальна точка (стандартний потенціал електрода порівняння).

Для калібрування засобу контролю (ЗК) активності іонів калію готується головний еталонний розчин з вмістом 1 мг/мл K_2O . При цьому зважується на аналітичних вагах 1,583 г KCl , який поміщують мірну колбу з 1 л дистильованої води і доводять до мітки. З цього еталонного розчину готують серію робочих розчинів. Для цього відміряють бюреткою головний еталонний розчин в мірні колби по 250 мл такі об'єми: 1,0; 1,85; 2,5; 5; 10; 15; 20; 25,0 мл. Потім доводять до мітки уксусно-кислим амонієм і перемішують. Ці значення відповідають таким концентраціям $C_{\text{ст}1} = 0,21 \cdot 10^{-3}$ (3,68 рК); $C_{\text{ст}2} = 0,39 \cdot 10^{-3}$ М (3,42 рК); $C_{\text{ст}3} = 0,53 \cdot 10^{-3}$ М (3,28 рК); $C_{\text{ст}4} = 1,05 \cdot 10^{-3}$ М (2,98 рК); $C_{\text{ст}5} = 2,11 \cdot 10^{-3}$ М (2,68 рК); $C_{\text{ст}6} = 3,16 \cdot 10^{-3}$ М (2,5 рК); $C_{\text{ст}7} = 4,21 \cdot 10^{-3}$ М (2,38 рК); $C_{\text{ст}8} = 5,26 \cdot 10^{-3}$ М (2,28 рК) K_2O на 1 л [3, 4].

За серією робочих розчинів будують градувальну характеристику засобу контролю активності іонів калію. В результаті калібрування засобу контролю активності іонів калію отримано такі результати: для стандартної активності іонів калію 3,68 різниця потенціалів складає $\Delta U_1 = 4,75$ мВ і температура досліджуваного середовища на момент проведення експерименту дорівнює 22°C ; при рК = 3,42 – різниця потенціалів складає $\Delta U_2 = 10,0$ мВ; при рК = 3,28 – різниця потенціалів складає $\Delta U_3 = 15,34$ мВ; при рК = 2,98 – різниця потенціалів складає $\Delta U_4 = 24,72$ мВ; при рК = 2,68 – різниця потенціалів складає $\Delta U_5 = 45,31$ мВ; при рК = 2,5 – різниця потенціалів складає $\Delta U_6 = 65,30$ мВ; при рК = 2,38 – різниця потенціалів складає $\Delta U_7 = 85,66$ мВ; при рК = 2,28 – різниця потенціалів складає $\Delta U_8 = 104,72$ мВ. Побудована експериментально градувальна характеристика засобу контролю активності іонів калію представлена на рис. 2.

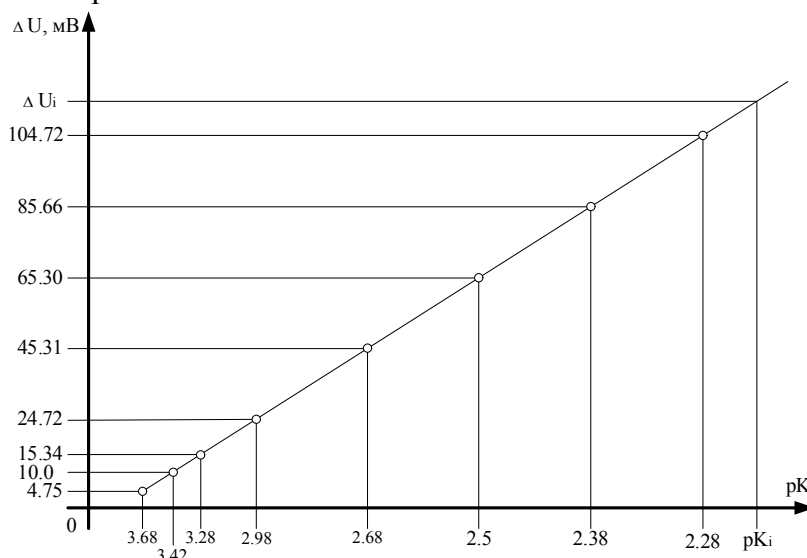


Рисунок 2 – Калібрувальна характеристика ЗК активності іонів калію

При подальшому використанні відкаліброваного ВК активності іонів калію концентрація іонів калію в середовищі, що аналізуватиметься, визначається за градувальним графіком в діапазоні від 0,3 до 6 рК, шляхом вимірювань різниці потенціалів ΔU_i .

Процедура калібрування засобу контролю активності іонів амонійного азоту починається з відбору 10 г ґрунту, який кладуть в колбу на 250 мл і заливають його 100 мл 2 % розчину KCl . Колби трусять на протязі однієї години. Після чого вміст колби фільтрується. По-

тім відфільтрований розчин в розмірі 4 – 5 мл наливають в мірну колбу на 50 мл, до якого додають дистильовану воду приблизно 40 мл, після якої додають 2 мл сегнетової солі і добре перемішують [5]. Зразкові розчини готуються шляхом розливу вище описаного розчину (робочого еталонного розчину) в мірні колби на 50 мл по: 0,1; 0,2; 1; 2; 5; 10; 15; і 20 мл. Далі в приготівлені зразкові розчини додають 40 мл дистильованої води і 2 мл сегнетової солі, після чого такий вміст добре перемішують. Потім готується запасний еталонний розчин. Для цього зважують на аналітичних вагах 0,382 г хімічної частки NH_4Cl , який кладуть в мірну колбу на 1 л, розчиняють дистильованою водою до мітки. Такий запасний зразковий розчин має 0,1 мг NH_4 на 1 мл. Робочий еталонний розчин отримують шляхом розбавлення запасного зразкового розчину в 10 раз. Тобто робочий еталонний розчин вміщує 0,01 мг NH_4 в 1мл. Цей розчин використовується для приготування шкали еталонних розчинів. Виміряні експериментальним шляхом потенціали еталонних розчинів амонійного азоту за допомогою розробленого засобу контролю (ЗК) активності іонів амонійного азоту представлені на рис. 3.

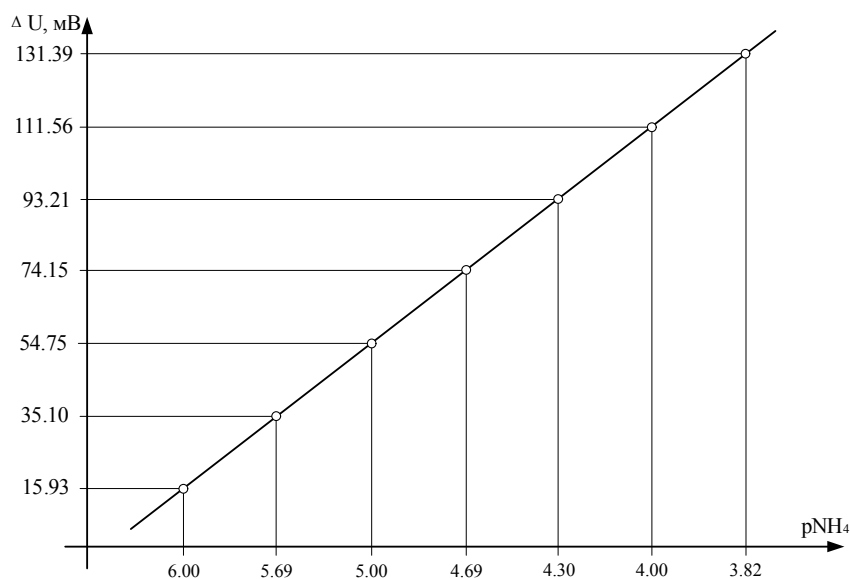


Рисунок 3 – Результати калібрування ЗК активності іонів амонійного азоту

Калібрувальна характеристика (рис. 3), що відповідає ЗК активності іонів амонійного азоту прошивається у мікроконтролер, який на основі вимірюваної температури і визначеної крутизни та побудованої лінійної залежності автоматично визначає вміст у тому чи іншому середовищі активність іонів амонійного азоту в діапазоні від 0,3 до 6 $p\text{NH}_4$.

Вміст нітратів характеризує забезпеченість ґрунтів мінеральним азотом, а також ступінь вираженості процесу нітрифікації, тобто біологічного окислення аміаку азотовмісних органічних сполучень. Азот нітратів легко доступний рослинам і вони можуть вбирати велику кількість нітратів, що не відображається негативно на їх рості чи розвитку, але є досить токсичним для організму тварин і людей, особливо нітриту, токсичність яких в 10 раз вища токсичності нітратів. Це пояснюється тим, що утворені внаслідок відновлення нітратів, нітриту переводять двовалентне залізо гемоглобіну в трьохвалентне, отриманий при цьому метгемоглобін кров'яних тілець не здатний бути переносником кисню. Нітриту також можуть входити в незворотну реакцію з гемоглобіном, утворюючи при цьому нітрогемоглобін, який також не може бути переносником кисню, в результаті чого спостерігається погіршення всіх тканин живого організму. Рекомендована добова доза вживання NO_3 людиною не повинна перевищувати 500 мг/кг, а в дієтичних продуктах до 300 мг/кг.

Процедура калібрування ЗК активності іонів нітратного азоту починається з приготування еталонних розчинів нітратного азоту. Для цього зважують 20 г повітряно-сухого ґрун-

ту і поміщають в колбу на 250 мл, куди доливають 100 мл 0,05 % розчину K_2SO_4 . Цей вміст колби збовтують 3 хв. і відразу фільтрують за допомогою складчастого фільтру. В залежності від очікуваного вмісту нітратів 10 – 50 мл створеного і описаного вище розчину наливають у фарфорову чашку на 100 мл і випаровують насухо на водяній бані. Одночасно в таких же фарфорових чашках випаровують 1, 2, 5, 10, 15, 20 і 40 мл еталонного робочого розчину, а також визначену кількість (10 – 50 мл) 0,05% розчину K_2SO_4 для холостого дослідження. Після випаровування чашкам дають повністю простигнути. Потім в кожну чашку додають по 1 мл дисульфофенової кислоти. Сухий залишок на дні і стінках чашки ретельно розтирають з цією кислотою скляним пестиком. Чашки залишають в покої біля 10 хв, а потім в них наливають 15 мл дистильованої води. Суміш ретельно перемішують і доводять до лужної реакції 20 %-ним NaOH. Лужний розчин перестають додавати, якщо розчин набуває стійкого жовтого забарвлення. Забарвлений розчин через лійку (із складчастим фільтром) переносять в мірну колбу на 50 мл. Об'єм рідини доводять дистильованою водою до відмітки і добре розмішують [5]. Таким чином, значення еталонних робочих розчинів будуть відповідати таким концентраціям $C_{ет1} = 0,01 \cdot 10^{-3}$ (5,0 pNO₃); $C_{ет2} = 0,02 \cdot 10^{-3}$ М (4,69 pNO₃); $C_{ет5} = 0,05 \cdot 10^{-3}$ М (4,3 pNO₃); $C_{ет10} = 0,1 \cdot 10^{-3}$ М (4,0 pNO₃); $C_{ет15} = 0,15 \cdot 10^{-3}$ М (3,82 pNO₃); $C_{ет20} = 0,2 \cdot 10^{-3}$ М (3,69 pNO₃); $C_{ет40} = 0,4 \cdot 10^{-3}$ М (3,39 pNO₃). На основі створених еталонних розчинів проводять вимірювання активності іонів (концентрації). Виміряні експериментальним шляхом потенціали еталонних розчинів нітратного азоту представлені у вигляді калібрувальної характеристики на рис. 4.

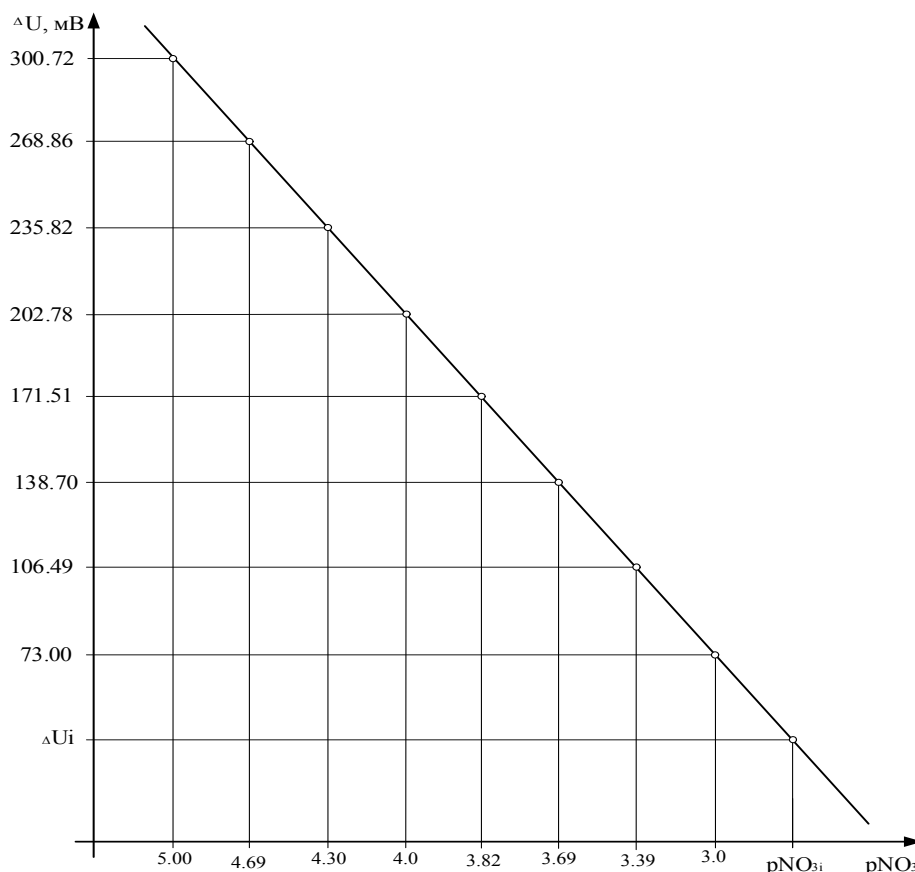


Рисунок 4 – Калібрувальна характеристика ЗК активності іонів нітратного азоту

Калібрувальна характеристика (рис. 4), що побудована для ВК активності іонів нітратного азоту прошивається у мікроконтролер, який на основі вимірюваної температури і визначеної крутизни та побудованої лінійної залежності автоматично визначає вміст у тому чи іншому середовищі активність іонів нітратного азоту в діапазоні від 0,3 до 6 pNO₃.

Для ґрунтів з нейтральною чи близькою до неї реакцією ґрунтового розчину, стандартним методом отримання еталонних розчинів на сьогоднішній день прийнятий метод Чирикова. Даний метод заснований на вилученні рухомого фосфора із ґрунту 0,5 н розчином уксусної кислоти при співвідношенні ґрунт/розчин як 1/25. Процедура калібрування починається з відбору 4 г повітряно-сухого ґрунту, який кладуть в колбу на 250 мл і заливають його 100 мл 0,5 н розчину CH_3COOH . Перемішують ротатором дві години і фільтрують через складчастий фільтр. Перші порції відфільтрованого розчину (5 мл) відкидають, для того щоб звільнитися від домішок. Потім відфільтрований розчин в розмірі 5 – 20 мл наливають в мірну колбу на 100 мл, до якого додають дистильовану воду приблизно до 90 мл, після якої додають 4 мл 2,5 % розчину молібденово-кислого амонія в сірчаній кислоті і добре перемішують. Далі додають в колбу 6 крапель свіжоприготовленого розчину двохлористого олова SnCl_2 , потім додають дистильовану воду до відмітки і ще раз добре перемішують 4-х кратним перевертанням колби.

Для приготування шкали зразкових розчинів спочатку готують головний еталонний розчин, для цього розчиняють 0,1917 г х. ч. K_2HPO_4 в мірній літровій колбі і отримують розчин із вмістом 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. З цього розчину готують робочий еталонний розчин, розбавивши дистильованою водою головний розчин в 50 раз. При цьому утворюється робочий розчин, який вміщує 0,002 мг P_2O_5 в 1 мл.

Для приготування шкали зразкових розчинів беруть серію мірних колб на 100мл і бюреткою відміряють в них 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мл робочого еталонного розчину фосфору, в результаті чого отримують шкалу з концентраціями, відповідно: 0,004; 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,08; 0,1 мг в 100 мл. Всі наступні операції додавання реактивів такі ж самі, як і з досліджуваними розчинами, тобто додають дистильовану воду 90 мл, додають 4 мл, 2,5 % розчину молібденово-кислого амонія в сірчаній кислоті, перемішують, додають 6 крапель SnCl_2 , доводять до відмітки і ще раз перемішують [4]. На основі створених робочих еталонних (стандартних) розчинів та відповідних їм виміряних потенціалів побудовано калібрувальну характеристику розробленого ЗК активності іонів фосфатів, яка зображена на рис. 5. ЗК активності іонів фосфатів також працює в діапазоні вимірювань від 0,3 до 6 pP_2O_5 .

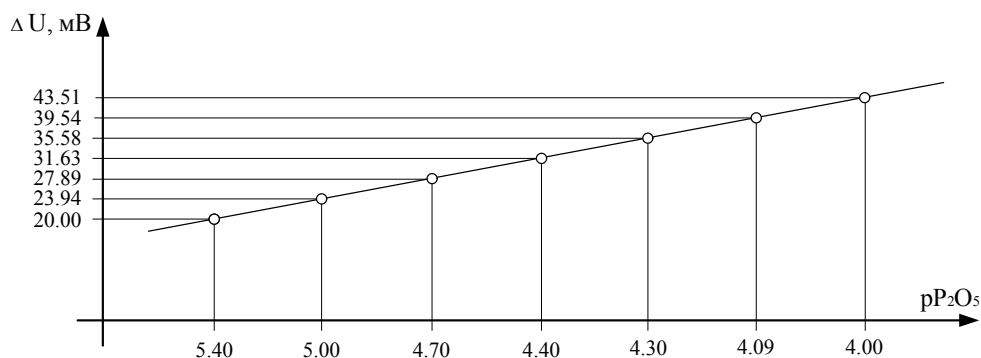


Рисунок 5 – Калібрувальна характеристика ЗК активності іонів фосфатів

Отже, вище описано методики калібрування ЗК активності іонів з селективними електродами до іонів калію, амонійного і нітратного азоту та фосфатів, які дозволяють проводити вимірювання потенціалів еталонних розчинів активностей відповідних іонів та за отриманими градувальними характеристиками визначати за формулою (3) активності іонів в діапазоні від 6 до 0.3 pX_i ; з підвищеною вірогідністю вимірювального контролю. Як видно з отриманих калібрувальних характеристик для різних іоноселективних електродів їх крутизна (нахил електродної функції) є різною. Вона залежить як від активності іонів, що вимірюється, так і від виміряної температури досліджуваних розчинів за допомогою додатково введеного каналу в ЗК активностей іонів (рис. 1). Вимірювання цих двох величин дозволяє точніше ви-

значати нахил електродної функції і тим самим забезпечувати підвищений рівень вірогідності вимірального контролю складових елементів гумусу в ґрунті.

Висновки.

1. На основі аналізу похибок потенціометричних ЗК активності іонів побудовано структурну схему потенціометричного ЗК активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті на основі перетворювачів напруга-частота, який має у своїй структурі вимірвальний канал температури, що дозволяє контролювати активність іонів калію, амонійного і нітратного азоту та фосфатів з підвищеною вірогідністю.

2. Наведено методики калібрування запропонованого ЗК активності іонів та калібрувальні характеристики іоноселективних електродів, які прошиваються в мікроконтролер і дозволяють автоматизувати процедуру контролю складових елементів гумусу в ґрунті та проводити вимірвальний контроль активностей вказаних іонів в діапазоні від 6 до 0,3 рХ_i.

Література

1. Дідич В.М. Потенціометричні засоби вимірювання активності іонів складових елементів гумусу в ґрунті / В.М. Дідич, О.М. Васілевський, В.О. Поджаренко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2008. – № 5. – С. 5 – 10.
2. Датчики измерительных систем / [Ж. Аш, П. Андре, Ж. Бофрон и др.]; под ред. А.С. Обухова. – [Кн. 2]. – М.: Мир, 1992. – 424 с. – ISBN 5-03-001642-2.
3. Почвы. Определение обменного калия по методу Масловой: ГОСТ 26210-91. – [Действует от 1993-07-01]. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991. – 4 с. – (Межгосударственный стандарт).
4. Якість ґрунту. Методи визначення валового фосфору і калію в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н. Соколовського: ДСТУ 4290-2004. – [Чинний з 2005-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 14 с. – (Національний стандарт України).
5. Якість ґрунту. Визначання нітратного і амонійного азоту в модифікації ННЦ ІГА ім. О.Н.Соколовського: ДСТУ 4727-2007. – [Чинний з 2008-03-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 17 с. – (Національний стандарт України).

Аннотація

Дидич В.Н., Поджаренко В.А., Василевский А.Н. Потенциометрическое средство контроля активности ионов составных элементов гумуса в почве и его калибровочные характеристики. Разработано структурную схему средства контроля активности ионов и построено его экспериментальные калибровочные характеристики с ионоселективными электродами для определения аммонийного и нитратного азота, калия и фосфатов.

Ключевые слова: потенциометрическое средство контроля, составные элементы гумуса, калибровочные характеристики, методики калибровки, ионоселективные электроды.

Abstract

Didich V.M., Podzharenko V.O., Vasilevskyi O.V. Potentiometric means of controlling the activity of ion constituent elements of humus in the soil and its calibration characteristics. The structural scheme controls the activity of ions and built his experimental calibration characteristics with ion-selective electrodes for the determination of ammonium and nitrate nitrogen, potassium and phosphate.

Keywords: potentiometric means of control, the constituent elements of humus, calibration characteristics, the calibration technique, ion-selective electrodes.

Здано в редакцію:
19.04.10р.

Рекомендовано до друку:
д.т.н, проф. Зорі А.А.