

УДК 541.49

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИНДИКАТОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ (II) В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ

Трубачева Лариса Викторовна

канд. хим. наук

Лоханина Светлана Юрьевна

канд. тех. наук

Антошкина Анна Андреевна

студент

Удмуртский государственный университет, Ижевск

author@apriori-journal.ru

Аннотация. Исследована возможность комплексонометрического определения содержания ионов кальция (II) в почвенных вытяжках, характеризующихся высокими значениями мутности, в присутствии кислотного хромового темно-синего (КХТС), мурексида и флуорексона. Проведен контроль полученных значений методом добавок стандартного образца.

Ключевые слова: титрование; индикатор; мутность; почва; содержание ионов кальция.

APPLICATION OF VARIOUS INDICATORS FOR MEASUREMENT OF CALCIUM (II) IN SOIL EXTRACTS

Trubacheva Larisa Viktorovna

candidate of chemistry

Lohanina Svetlana Yurievna

candidate of technical science

Antoschkina Anna Andreevna

student

Udmurt state university, Izhevsk

Abstract. The possibility of complexometric determination of calcium ions (II) in soil extracts in presence of acid chrome dark blue (ACDB), murexide and fluoreksona was investigated. Soil extract is characterized by high values of turbidity. A control of the obtained values was held by the addition of the standard sample method.

Key words: titration; indicator; turbidity; soil; contents of calcium ions.

Наиболее широкое распространение для определения содержания ионов кальция (II) в различных объектах на сегодняшний день получил метод комплексометрического титрования. Для многих объектов анализа (почвы, воды различного типа, молочные продукты и т.д.) метод комплексометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования положен в основу аттестованных методик измерений [1-4]. Однако визуальная индикация перехода окраски образующего-

ся в ходе определения комплексного соединения ионов кальция (II) с индикатором к окраске свободного индикатора (комплекс ЭДТА с ионами кальция (II) бесцветен) затруднена при анализе почвенных вытяжек и пищевых продуктов, зачастую характеризующихся высокой мутностью.

Авторами статьи [5] подробно изучены возможности комплексонометрического определения содержания ионов кальция (II) в водах в присутствии различных индикаторов. Также исследовано мешающее влияние сопутствующих ионов – магния (II) и стронция (II). Отмечено, что одним из индикаторов (кроме регламентируемых аттестованными методиками измерений), в присутствии которого получают хорошо воспроизводимые результаты, является флуорексон (кальцеин).

Поэтому целью исследования явилось сравнение возможностей комплексонометрического определения содержания ионов кальция в почвенных вытяжках в присутствии флуорексона, мурексида и кислотного хром темно-синего (КХТС). Последний рекомендован к применению при анализе водных и солевых почвенных вытяжек. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение содержания ионов кальция (II) в солевых и водных почвенных вытяжках, а также величины их мутности;
2. Проведение оперативного контроля качества результатов измерений;
3. Сопоставление результатов исследования, полученных с использованием различных металлохромных индикаторов.

В ходе проведения эксперимента исследованы 14 проб дерново-подзолистых почв, отобранных согласно требованиям ГОСТ 17.4.3.01-83 в экологически чистых районах Удмуртской Республики. Для определения концентрации ионов кальция (II) применялся метод комплексонометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования, положенный в основу методик ГОСТ 26428 и ГОСТ 26487. Мутность солевых и водных вытяжек почв определялась фотометриче-

ским методом. Значения pH измерялось с помощью иономера потенциометрическим методом.

Для изучения влияния мутности анализируемых проб предварительно получена зависимость (рис. 1) оптической плотности от величины мутности для шкалы стандартных растворов, выраженной в единицах мутности по формазину (ЕМФ), согласно требованиям ПНД Ф 14.1:2:4.213-05 [6].

Подготовка почвенных вытяжек проводилась согласно [7] и [8].

Определение содержания ионов кальция в почвах в солевой и водной вытяжках проводилось по ГОСТ 26487 [9] и ГОСТ 26428 [1], соответственно. В методиках предусмотрено применение в качестве индикатора для фиксирования конечной точки титрования спиртового раствора КХТС. В ходе выполнения работы для фиксирования конечной точки титрования применяли также сухую смесь мурексида с хлоридом натрия (в соотношении 1 : 100) и раствор флуорексона.

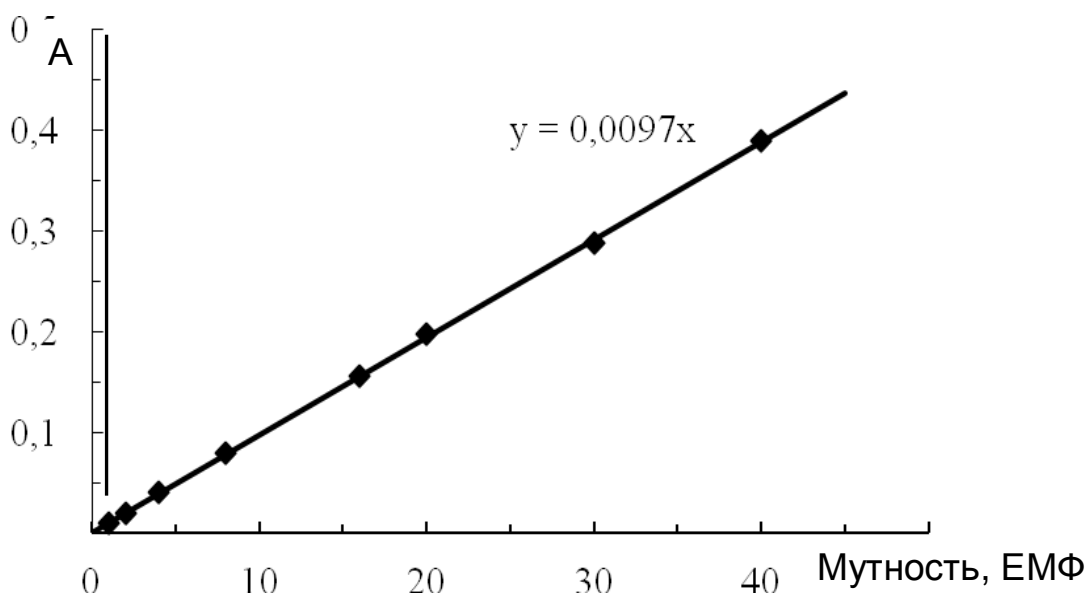


Рис. 1. Градуировочный график для определения мутности по ПНД Ф 14.1:2:4.214 ($\lambda = 520$ нм, $l = 5$ см)

Измеряли рН водной (рН_{в.в}) и солевой (рН_{с.в}) вытяжек, а также значения величины их мутности. Полученные данные приведены в таблице 1.

Значения мутности водных вытяжек почв значительно превышают аналогичную характеристику солевых вытяжек, вне зависимости от их кислотности. При визуальной индикации конечной точки титрования особое влияние на точность получаемых результатов оказывает такая характеристика индикатора, как контрастность перехода от окраски комплексного соединения ионов кальция (II) с индикатором к окраске свободного индикатора.

Таблица 1

Значения рН и мутности почвенных вытяжек

Номер пробы	рН _{в.в} ±0,14 ед. рН	рН _{с.в} ± 0,14 ед. рН	Мутность водной вытяжки, ЕМФ*	Мутность солевой вытяжки, ЕМФ*
1	6,81	5,73	43,4 ± 6,1	7,2 ± 1,4
2	6,86	4,36	62,1 ± 8,7	9,6 ± 1,9
3	6,83	4,67	18,9 ± 2,6	1,4 ± 0,3
4	6,67	4,34	44,3 ± 6,2	6,9 ± 1,4
5	6,85	4,70	37,9 ± 5,5	3,6 ± 0,7
6	6,79	3,97	80 ± 11	2,9 ± 0,6
7	6,91	4,34	81 ± 11	< 1
8	6,87	4,46	38,2 ± 5,3	2,7 ± 0,5
9	6,60	5,45	36,9 ± 5,2	5,7 ± 1,1
10	6,91	4,70	38,1 ± 5,3	1,1 ± 0,3
11	6,76	5,35	50,2 ± 7,0	1,6 ± 0,3
12	6,83	4,29	49,5 ± 6,9	< 1
13	6,78	4,34	43,8 ± 6,1	4,0 ± 0,8
14	6,80	4,57	50,6 ± 7,1	4,1 ± 0,8

* – погрешность значения мутности почвенных вытяжек приравнено к погрешности измерений мутности проб природных и очищенных сточных вод

В случае исследования почвенных вытяжек к указанной характеристике необходимо предъявлять более высокие требования, поскольку анализируемый объект зачастую характеризуется значительной мутностью (табл. 1).

Таблица 2

**Результаты измерений содержания ионов кальция
в рабочих пробах почв (в водной вытяжке – $C_{в.в.}$, в солевой – $C_{с.в.}$)**

№ образца	$C_{в.в.}$, мг/дм ³	$C_{с.в.}$, мг/дм ³	Проба с добавкой, $C_{в.в.}^*$, мг/дм ³	Проба с добавкой, $C_{с.в.}^{**}$, мг/дм ³
1	2	3	4	5
КХТС				
1	17,0 ± 8,5	158 ± 14	38,1 ± 4,7	182 ± 16
2	7,0 ± 3,5	63,1 ± 5,7	31,1 ± 3,8	71,1 ± 6,4
3	13,8 ± 6,9	125 ± 11	43,1 ± 5,4	167 ± 15
4	9,0 ± 4,5	146 ± 13	30,1 ± 3,7	170 ± 15
5	10,0 ± 5,0	45,1 ± 4,1	22,0 ± 2,7	84,2 ± 7,5
6	8,0 ± 4,0	202 ± 15	36,1 ± 4,5	239 ± 18
7	8,0 ± 4,0	202 ± 15	34,0 ± 4,3	239 ± 18
8	13,0 ± 6,5	241 ± 22	22,0 ± 2,7	281 ± 21
9	11,0 ± 5,5	230 ± 17	38,1 ± 4,7	257 ± 19
10	9,0 ± 4,5	121 ± 11	38,1 ± 4,7	147 ± 13
11	13,0 ± 6,5	255 ± 19	41,1 ± 5,1	281 ± 21
12	15,0 ± 7,5	255 ± 19	41,1 ± 5,1	283 ± 21
13	7,0 ± 3,5	139 ± 13	26,1 ± 3,3	159 ± 14
14	19,0 ± 9,5	182 ± 16	45,1 ± 5,6	213 ± 16
мурексид				
1	20,0 ± 2,5	166 ± 15	39,1 ± 4,8	185 ± 17
2	5,0 ± 2,5	60,1 ± 5,4	39,1 ± 4,8	82,2 ± 7,4
3	17,0 ± 8,5	134 ± 12	47,1 ± 5,8	165 ± 15
4	20,0 ± 2,5	172,3 ± 16	34,1 ± 4,3	180 ± 16
5	9,0 ± 4,5	49 ± 25	20,0 ± 2,5	90,2 ± 8,1
6	14,0 ± 7,0	208 ± 16	30,1 ± 3,7	235 ± 18
7	14,0 ± 7,0	205 ± 15	30,1 ± 3,7	235 ± 18
8	13,0 ± 6,5	240 ± 18	27,1 ± 3,4	276 ± 21
9	15,0 ± 7,5	243 ± 18	47,1 ± 5,8	272 ± 20
10	12,0 ± 6,0	119 ± 11	41,1 ± 5,1	147 ± 11
11	16,0 ± 8,0	263 ± 20	45,1 ± 5,6	290 ± 22
12	16,0 ± 8,0	263 ± 20	47,1 ± 5,8	290 ± 22
13	9,0 ± 4,5	143 ± 13	37,1 ± 4,6	177 ± 13
14	19,0 ± 9,5	190 ± 17	47,1 ± 5,8	210 ± 16
флуорексон				
1	21,0 ± 2,6	182 ± 16	44,1 ± 5,5	208 ± 16
2	5,0 ± 2,5	63,1 ± 5,7	35,1 ± 4,6	79,2 ± 7,1

Продолжение Таблицы 2

1	2	3	4	5
3	18,0 ± 9,0	137 ± 12	47,1 ± 5,8	166 ± 15
4	21,0 ± 2,6	182 ± 16	46,1 ± 5,8	206 ± 16
5	11,0 ± 5,5	50,1 ± 4,5	25,1 ± 3,1	89,2 ± 8,0
6	19,0 ± 9,5	227 ± 17	42,1 ± 5,3	246 ± 19
7	19,0 ± 9,5	231 ± 17	38,1 ± 4,7	242 ± 18
8	9,0 ± 4,5	218 ± 16	19,1 ± 2,4	263 ± 20
9	12,0 ± 6,0	236 ± 18	41,1 ± 5,1	262 ± 20
10	13,0 ± 6,5	136 ± 12	42,1 ± 5,3	169 ± 15
11	15,0 ± 7,5	258 ± 19	42,1 ± 5,3	300 ± 23
12	13,0 ± 6,5	258 ± 19	41,1 ± 5,1	298 ± 22
13	13,0 ± 6,5	154 ± 13	41,1 ± 5,1	183 ± 17
14	21,0 ± 2,6	192 ± 17	51,1 ± 6,4	223 ± 16

* – добавка ионов кальция в водные вытяжки почв 20,50 мг/дм³ (1,4 см³ раствора 900 мг/дм³ к 60,0 см³ вытяжки)

** – добавка ионов кальция в водные вытяжки почв 34,61 мг/дм³ (2,4 см³ раствора 900 мг/дм³ к 60,0 см³ вытяжки)

Содержание ионов кальция в анализируемых пробах (X) в мг/дм³ определяли по формуле:

$$X = \frac{V \cdot C \cdot 20,04 \cdot 1000}{V_1},$$

где V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование вытяжки, см³;

C – концентрация раствора трилона Б по кальцию, моль-экв./дм³;

20,04 – молярная масса эквивалента Ca²⁺, г/моль-экв.;

V₁ – объем пробы вытяжки, взятый для титрования, см³.

Проводили оперативный контроль качества получаемых результатов измерений методом добавок стандартного раствора ионов Ca²⁺, приготовленного разбавлением государственного стандартного образца ГСО № 8065-94. Результаты приведены в таблице 2.

При применении различных индикаторов для индикации конечной точки титрования наименьшее расхождение между полученными результатами наблюдалось при анализе солевых вытяжек, поскольку они

характеризуются меньшим значением мутности. Результаты контрольных процедур и нормативы контроля методом добавок рассчитывались в соответствии с РГМ 76-2004 [11]. Полученные результаты представлены графически на рисунке 2.



Рис. 4. Сравнительная характеристика результатов оперативного контроля при применении

При сравнении результатов контрольных процедур с нормативами контроля выявлено следующее:

а) получены неудовлетворительные результаты контроля в случае применения КХТС при анализе водных вытяжек почв, характеризующихся высокими значениями мутности (на уровне 80 ЕМФ), в то время, как

результаты контроля, полученные в присутствии мурексида и флуорексона, носят положительный характер;

б) процент неудовлетворительных результатов при анализе почвенных как солевых, так и водных вытяжек, одинаков в случае применения для индикации конечной точки титрования КХТС и флуорексона. Для результатов, полученных в присутствии мурексида, этот показатель выше;

в) в случае применения мурексида при определении содержания ионов кальция (II) в солевых вытяжках получены неудовлетворительные результаты контроля для вытяжек, величина мутности которых превышает 6 ЕМФ, при комплексонометрическом установлении концентрации ионов Ca^{2+} в присутствии флуорексона и КХТС – в случае превышения 9 ЕМФ.

Полученные результаты позволяют рекомендовать при определении содержания ионов Ca^{2+} в почвенных вытяжках, характеризующихся высоким значением мутности, наряду с КХТС применение флуорексона.

Список использованных источников

1. ГОСТ 26428-85 Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985., 1985. 12 с.
2. ПНД Ф 14.1:2.95-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержания кальция в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 2004. 11 с.
3. ГОСТ 23268.5-78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния // Сб. Государственный контроль качества минеральной воды и напитков. М.: ИПК Стандартов, 2003. С. 376-386.

4. Р 4.1.1672-03 Методы контроля. Химические факторы. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок. Минздрав России. М.: 2004. С. 95-99.
5. Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Чернова С.П. Металлохромные индикаторы при определении содержания ионов кальция (II) в водных растворах // Вестн. Удм. ун-та. Серия «Химия». 2005. № 8. С. 127-136.
6. ПНД Ф 14.1:2:4.213-05 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и формазину. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2005. 13 с.
7. ГОСТ 26426-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. М.: Стандартиформ, 2011. 12 с.
8. ГОСТ 26583-85 Почвы. Определение рН солевой вытяжки, обменной кислотности, обменных катионов, содержания нитратов, обменного аммония и подвижной серы методами ЦИНАО. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985. 18 с.
9. ГОСТ 26487-85 Почвы. Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методами ЦИНАО. М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1985. 10 с.
10. ПНД Ф 14.1:2:4.213-05 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и формазину. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2005. 13 с.
11. РГМ 76-2004 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». М.: Стандартиформ, 2006.