

Oldatok Na-ion tartalmának meghatározása üvegelektóddal

di GLERIA JÁNOS és DARAB KATALIN

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet, Budapest

Talajvizsgálatoknál a Na-ionok meghatározásának igen nagy jelentősége van. A régebben használatos analitikai módszerek sorozatvizsgálatokra hosszadalmasságuk miatt nem alkalmasak. Ezért már régóta kutattak olyan eljárások után, amelyek segítségével a talajvizek és talajkivonatok Na-ion tartalma és Na-ion aktivitása gyorsan meghatározható. Erre a célra többek között a Na-ionokra érzékeny üvegelektódok elektródpotenciáljának mérése látszik alkalmasnak. Lengyel és Blum [6] már 1934-ben felhívta a figyelmet az alumínium tartalmú nátriumszilikátoknak és a bór tartalmú nátriumszilikátoknak arra a tulajdonságára, hogy a belőlük készített üvegelektódok elektródpotenciálja az egyvegyértékű kationokra és a hidrogénionokra érzékeny, vagyis az elektródpotenciál az említett ionok töménységétől függően változik. Az oldatok hidrogénion töménységének mérésére már évek óta megfelelő minőségű üvegelektóddal rendelkezünk. A nátrium üvegelektódok analitikai célra való felhasználását elsősorban Nikolszki j [7] kísérletei és elméleti megfontolásai tették lehetővé. Schulz [8] alumíniumboroszilikátból készített üvegelektódot és azt tapasztalta, hogy annak elektródpotenciálja a nátriumion függvénye. Ezek a megfigyelések már régebbi keletűek, de a Na-ion töménység mérésére alkalmas üvegelektódokat csak néhány év óta készítenek. Govemikin és Krjukov [3] különböző összetételű üvegelektóddal végzett kísérleteket. Kísérleteikből kitűnt, hogy a Na-ion töménység meghatározásához feltétlenül ismerni kell az oldat Na-ion aktivitási koeficiensét f_{Na} -t. Mérésekkel ellenőrizték Harned [4] és Taylor [9] azon megállapítását, hogy híg oldatokban a Na-ionok aktivitási koeficiense megegyezik a kloridionok aktivitási koeficiensével. Vizsgálataik szerint híg oldatokban Harned és Taylor feltételezése az ionaktivitási koeficiensekre vonatkozóan igazoltnak vehető. Megállapították azt is, hogy ha a mérendő oldat ionerőssége (μ) kisebb, mint 0,05, akkor az oldat Na-ion aktivitási koeficiense független az oldat összetételétől és csak az ionerősségtől függ. Az ionaktivitási koeficiens kiszámítására 0,05 ionerősségig Govemikin és Krjukov a következő képletet használják:

$$-\log f_{Na} = \frac{0,506 \sqrt{\mu}}{1 + 1,316 \sqrt{\mu}} - 0,0521 \mu \quad (1)$$

Az egyenletben szereplő μ az ionerősséget jelenti. Ennek értékét az alábbi egyenlettel számíthatjuk ki:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

Az egyenletben C_i az oldatban levő egyes ionféleségek töménységét, z_i pedig az ion töltését jelenti. Az μ értékének kiszámításánál a víz, illetve talajkivonat elemzési adatait használhatjuk fel. Tekintettel arra, hogy az elektródpotenciál mérésénél az oldat Na-ion aktivitását határozzuk meg, ezt az értéket el kell osztani a fenti képlet alapján kiszámított Na-ion aktivitási koeficienssel f_{Na} -val, hogy az oldat Na-ion töménységét, C_{Na} -t megkapjuk. Az ismertetett számításal — amelynél a Na-ion aktivitását üvegelektóddal határozták meg — megállapították több természetes víz Na-ion töménységét és az így nyert adatokat ellenőrizték cink-uranil acetátos Na meghatározással. Azt találták, hogy 6 pH-ig az üvegelektódos módszer jól használható. Az ennél savanyúbb vizeket előzőleg semlegesíteni kell. Vizsgálták a Ca és Mg-ionok befolyását is. Megállapították, hogy ha a Ca + Mg-ionok mennyisége kisebb a Na-ionok mennyiségének hatszorosánál, akkor az eljárás még jól használható.

E i s e m a n n [2] és munkatársai alumínium tartalmú Na szilikátból készült üvegelektóddal végeztek vizsgálatokat. Vizsgálataikból kitűnt, hogy a 11 mol% Na_2O , 18 mol% Al_2O_3 és 71 mol% SiO_2 tartalmú üvegelektódok csak a H-, Na-, K- és Li-ionokra érzékenyek. A kétvegyértékű kationokra ellenben érzéketlenek.

B o w e r [1] a Na-üvegelektódnak az öntözővizek és talajkivonatok Na-ion tartalmának meghatározására való használhatóságát tanulmányozták. Megállapították, hogy a NaCl, Na_2SO_4 és NaHCO_3 oldatokban az oldat aktivitása és az általuk használt üvegelektód potenciálja között lineáris összefüggés van. Megállapították azt is, hogy K-ionok jelenléte zavarja a mérést. Ezért a vizsgálandó oldatot semlegesítették és a K-ionokat Ca-tetrafenilboráttal komplex kötésbe vitték. Az így előkészített oldat üvegelektóddal meghatározott Na-ion töménysége és a lángfotométerrel mért Na-ion töménysége gyakorlatilag azonos volt. A mérésnél Bower szerint arra kell vigyázni, hogy a vizsgálandó oldat összes kationra számított töménysége 10 mval/l alatt legyen. Az oldat Na aktivitási koeficiensét f_{Na} a 2. sz. Debye—Hückel-féle egyenlettel számították ki.

$$-\log f_{\text{Na}} = A z_i \sqrt{\mu} - C_i \mu \quad (2)$$

Az egyenletben A állandó, értéke 22 C°-on 0,50, z_i az ion töltését jelenti. C_i egy kísérletileg meghatározott állandó, értéke 0,32. Az ionerősség az egyenletben μ -vel van jelezve. Bower a vizsgálandó oldatot mérés előtt bromthymolkék indikátor jelenlétében semlegesíti és az esetleg jelenlevő káliumot az előbb említett módon komplex kötésbe viszi. Bower Na-üvegelektóddal több öntözővíz és talajkivonat Na-ion töménységét határozta meg és azt találta, hogy a mért értékek jól egyeznek a lángfotométeres módszerrel nyert értékekkel.

K o m a r o v a és K r j u k o v [5] vizsgálataiból kitűnt, hogy az üvegelektód összetétele és annak sajátosságai között határozott összefüggés van. Megállapították azt is, hogy ha az üveg összes bóroxid és alumíniumoxid tartalma a 14%-ot eléri, akkor az semleges és savanyú közegben Na-elektódként használható. Vizsgálataikból az is kitűnt, hogy a Na-oxid mennyiségének növekedésével, illetve a kovasav mennyiségének csökkenésével az elektród ellenállása is csökken. Az elektród ellenállóképességére a bór- és alumíniumoxid mennyisége van hatással. Az elektród ellenállóképessége a bóroxid csökkenésével, illetve az alumíniumoxid mennyiségének növelésével fokozódik.

Az elektródokat használat előtt 0,1 N nátriumkloridoldattal töltötték meg és 0,1-en nátriumklorid oldatba helyezték, hogy az üvegmembrán mindkét felülete azonos töménységű NaCl oldattal érintkezzen. Új elektródoknál az elektródát 7—10 napig 0,1 N nátriumklorid oldatban kell tartani. Használat után az elektródot legcélszerűbb ugyanilyen töménységű nátriumklorid oldatban tárolni. Komarova és Krjukov 65 elektródot próbáltak ki, ezek közül 34-et találtak megfelelőnek, a többi elektród csak kis töménységnél adott kielégítő eredményt. Ezekből a vizsgálatokból kitűnt, hogy az üvegelektrodokat használatbavétel előtt ajánlatos kikalibrálni és megállapítani, hogy az elektród állandói nem változnak-e. Komarova és Krjukov az üvegelektrodot nátriumhumát oldatok Na-ion aktivitásának meghatározására használták fel.

Az üvegelektrodokat a Na-ion aktivitásának és Na-ion töménységének mérésére a Szovjetunióban a különböző kutatóintézetek már általánosan használják. Folyó év elején néhány Na-üvegelektrodot kaptunk ajándékba a moszkvai Timirjazev Akadémia Kémiai Tanszékétől. Az alábbiakban ezekkel az elektródokkal végzett kísérleteink eredményeit közöljük.

A Na-üvegelektrodot olyan Na-elektrodnak foghatjuk fel, amelyre érvényes a Nernst-féle törvény, vagyis felírhatjuk, az üvegelektrod potenciáljára, e -re, hogy

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{a_{Na}}, \text{ illetve } 10 \text{ alapú log-ra áttérve}$$

$$e = K_t \log \frac{C}{a_{Na}}, \text{ illetve } e = K_t \log \frac{C}{c_{Na} \cdot f_{Na}}$$

Az egyenletben e az üvegelektrod elektródpotenciálját, C az üvegelektrodban levő Na-ionok elektrolitos oldástenziójának Na-ion aktivitásában (töménységben) kifejezett értéke, a_{Na} pedig az oldat Na-ion aktivitását jelenti. Az egyenletben szereplő többi kifejezés jelentése ismeretes. Mérésnél rendszerint az üvegelektrod membránjának egyik oldalán ismert Na-ion aktivitású oldat, a másik oldalán ismeretlen Na-ion aktivitású oldat foglal helyet. Ha mindkét oldatban azonos normál elektródot (telített kalomel vagy $Ag(AgCl)$) helyezünk, akkor a normál elektródok sarkain mért feszültségre, E -re felírhatjuk, hogy

$$E = e_x - e_0 = K_t \log \frac{C}{a_{Na_x}} - K_t \log \frac{C}{a_{Na_0}}$$

az egyenletben e_0 az ismert, e_x az ismeretlen Na-ion aktivitású oldat és az üvegelektrod között fellépő potenciálkülönbséget jelenti, a_{Na_0} az ismert, a_{Na_x} pedig az ismeretlen töménységű oldat Na-ion aktivitását jelenti. Az egyenletet átrendezve az alábbi kifejezést kapjuk:

$$E = K_t \log \frac{a_{Na_0}}{a_{Na_x}} = K_t \log a_{Na_0} - K_t \log a_{Na_x}$$

$$E = K_t \cdot \log c_{Na_0} \cdot f_{Na_0} - K_t \cdot \log c_{Na_x} \cdot f_{Na_x}$$

Elméletileg, ha $a_{\text{Na}_0} = a_{\text{Na}_x}$ -el, akkor E értékének 0-val kellene egyenlőnek lennie. A valóságban azonban nem egyenlő 0-val, mert az üvegmembrán külső és belső felülete nem egészen azonos. Azt a potenciálkülönbséget, amely a normál elektródok sarkai közt mérhető, ha a membrán mindkét oldalán azonos töménységű oldat van jelen, aszimmetria potenciálnak nevezzük. Ezt figyelembe véve, egyenletünk a következőképpen alakul:

$$E = K_t \cdot \log a_{\text{Na}_0} + e_{\text{asz.}} - K_t \cdot \log a_{\text{Na}_x}$$

Tekintettel arra, hogy az aszimmetria potenciál állandónak vehető, egyenletünk végeredményben a következő alakot veszi fel:

$$E = -K_t \cdot \log a_{\text{Na}_x} + e_0 + e_{\text{asz.}}, \text{ ha } e_0 + e_{\text{asz.}} = A\text{-val}$$

akkor felírhatjuk

$$E = A - K_t \cdot \log a_{\text{Na}_x} = A - K_t \cdot \log c_{\text{Na}_x} \cdot f_{\text{Na}_x} \quad (3)$$

Az egyenletet felhasználhatjuk az elektródok állandóinak kiszámítására, illetve az elektródok kikalibrálására. Ezt oly módon végeztük, hogy a vizsgálandó elektródokkal különböző töménységű (aktivitású) nátriumsókat tartalmazó oldatok elektród potenciálját határoztuk meg 0,001 N · NaCl oldattal szemben. A mért E értékekből és a különböző töménységű oldatok aktivitásából a legkisebb négyzetek módszere alapján kiszámítottuk minden egyes elektród állandóit.

Az elektródok állandóinak kiszámítására a (3) sz. egyenletet használtuk fel. Ezt lineáris egyenlet alakjában írtuk fel oly módon, hogy az elektródok sarkain mért feszültséget E_x -et mv-ben kifejezve u -val, az oldatok töménységéből c_{Na_x} -ből, f_{Na_x} segítségével kiszámított a_{Na_x} értékek negatív logaritmusát $-\log a_{\text{Na}_x}$ -et v -vel jelöltük. Az f_{Na_x} értékét a (2) sz. egyenlet felhasználásával számítottuk ki. A (3) sz. egyenlet a behelyettesítések után így alakult:

$$u = A - K_t \cdot v$$

A legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva, az állandók kiszámítására a következő egyenletek szolgáltak:

$$A = \frac{\sum v \cdot \sum uv - \sum v^2 \cdot \sum u}{(\sum v)^2 - n \sum v^2}$$

$$K_t = \frac{\sum v \cdot \sum u - n \sum uv}{(\sum v)^2 - n \sum v^2}$$

Az üvegelektrodót minden esetben 0,001 N · NaCl oldattal töltöttük meg. A megtöltött elektródot ezután behelyeztük az x N. töménységű NaCl, illetve Na_2SO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 oldatokba. Ezután lemértük a 0,001 N · NaCl és az x N · NaCl oldatokba merülő telített kalomel elektródok sarkain fellépő potenciálkülönbséget, E_x -et. A potenciálkülönbség lemérésére egy Metrohm

titriszkópot használtunk. Az ismert töménységű Na-só oldatok mérésénél kapott adatok segítségével kiszámítottuk az I. és II. jelzésű üvegelektrodok állandóit A -t és K_i -t.

Az A és K_i állandók ismeretében a (3) sz. egyenlettel kiszámítottuk azokat az E_x értékeket, amelyeket a fenti összefüggés alapján az elektrod potenciál mérésénél kapnunk kellett volna. A mért és számított értékek természetesen csak a kísérleti hibák határain belül egyeznek egymással. A mérési adatokat az 1—4. táblázatok tüntetik fel.

1. táblázat

A 0,001 N·NaCl/ x N·Na₂C üvegelektrodos koncentrációs elemmel mért és a 3. sz. egyenlettel kiszámított E_x értékek

log - a _{Na_x}	I. sz. üvegelektrod			II. sz. üvegelektrod		
	E_x mért	E_x számított	különbség	E_x mért	E_x számított	különbség
3,01557	+ 8,5	+ 5,8	+2,7	+ 20,5	+ 17,3	+3,2
2,72125	+ 22,5	+ 22,1	+0,4	+ 32,0	+ 32,8	-0,8
2,33068	+ 42,0	+ 43,7	-1,7	+ 52,5	+ 53,6	-1,1
2,04682	+ 57,0	+ 59,7	-2,7	+ 67,0	+ 68,3	-1,3
1,76321	+ 74,0	+ 75,4	-1,4	+ 82,0	+ 83,5	-1,5
1,38711	+ 95,5	+ 96,1	-0,6	+ 102,5	+ 103,5	-1,0
1,11611	+ 111,0	+ 108,6	+2,4	+ 118,5	+ 117,7	+0,8
0,85855	+ 126,5	+ 125,4	+1,1	+ 132,5	+ 131,4	+1,1
0,41567	+ 148,0	+ 150,0	-2,0	+ 153,0	+ 154,8	-1,8
0,18000	+ 166,5	+ 163,1	+3,4	+ 170,0	+ 167,3	+2,7

2. táblázat

A 0,001 N·NaCl/ x N·Na₂SO₄ üvegelektrodos koncentrációs elemmel mért és a 3. sz. egyenlettel kiszámított E_x értékek

-log a _{Na_x}	I. sz. üvegelektrod			II. sz. üvegelektrod		
	E_x mért	E_x számított	különbség	E_x mért	E_x számított	különbség
3,02182	- 11,0	- 13,1	+2,1	+ 0,5	- 5,2	+5,7
2,73002	+ 6,5	+ 4,1	+2,4	+ 11,5	+ 11,0	+0,5
2,35057	+ 26,0	+ 26,5	-0,5	+ 30,0	+ 31,9	-1,9
2,07063	+ 42,0	+ 43,0	-1,0	+ 45,0	+ 47,4	-2,4
1,80003	+ 56,5	+ 59,0	-2,5	+ 58,5	+ 62,3	-3,8
1,46443	+ 75,0	+ 78,7	-3,7	+ 77,0	+ 80,9	-3,9
1,23657	+ 88,5	+ 92,2	-3,7	+ 91,0	+ 93,5	-2,5
1,04303	+ 102,0	+ 103,6	-1,6	+ 104,0	+ 104,1	-0,1
0,85083	+ 120,0	+ 114,9	+5,1	+ 120,5	+ 114,8	+5,7
0,65983	+ 129,5	+ 126,2	+3,4	+ 128,0	+ 125,3	+2,7

Az I. és II. sz. elektrodok állandóit és aszimmetria potenciálját az 5. táblázat tünteti fel. A táblázat adataiból látható, hogy az elektrodok K_i értéke nem minden esetben egyezik az elméletileg várható értékkel. Láthatjuk azt is, hogy az elektrodok aszimmetria potenciálja nemcsak a különböző elektrodoknál vesz fel más és más értéket, hanem azonos elektrod esetében is változik, ha az üvegmembrán két oldalán különböző minőségű anionok vannak jelen.

3. táblázat

A 0,001 N · NaCl/xN · NaHCO₃ üvegelektrodos koncentrációs elemmel mért és a 3. sz. egyenlettel kiszámított E_x értékek

-log a _{Na_x}	I. sz. üvegelektrod			II. sz. üvegelektrod		
	E _x mért	E _x számított	különbség	E _x mért	E _x számított	különbség
3,01557	- 13,5	- 14,7	+ 1,2	+ 9,5	+ 11,2	- 1,7
2,72125	+ 0,5	+ 0,8	- 0,3	+ 22,0	+ 24,9	- 2,9
2,33068	+ 18,5	+ 21,2	- 2,7	+ 41,5	+ 43,1	- 1,6
2,04682	+ 34,5	+ 36,1	- 1,6	+ 56,5	+ 56,3	+ 0,2
1,76321	+ 51,0	+ 51,0	± 0,0	+ 73,0	+ 69,6	+ 3,4
1,38711	+ 72,5	+ 70,7	+ 1,8	+ 92,0	+ 87,1	+ 4,9
1,11611	+ 87,0	+ 84,9	+ 2,1	+ 104,5	+ 99,7	+ 4,8
0,85855	+ 101,0	+ 98,4	+ 2,6	+ 112,5	+ 111,7	+ 0,8
0,41567	+ 118,5	+ 121,6	- 3,1	+ 124,5	+ 132,4	- 7,9

4. táblázat

A 0,001 N · NaCl/N · Na₂CO₃ üvegelektrodos koncentrációs elemmel mért és a 3. sz. egyenlettel kiszámított E_x értékek

-log a _{Na_x}	I. sz. üvegelektrod			II. sz. üvegelektrod		
	E _x mért	E _x számított	különbség	E _x mért	E _x számított	különbség
3,02182	- 22,5	- 25,3	+ 2,8	- 5,0	- 10,1	+ 5,1
2,73002	- 9,5	- 7,8	- 1,7	+ 2,5	+ 5,0	- 2,5
2,35057	+ 14,5	+ 15,0	- 0,5	+ 22,5	+ 24,7	- 2,2
2,07063	+ 31,5	+ 31,8	- 0,3	+ 36,5	+ 39,2	- 2,8
1,80003	+ 46,0	+ 48,1	- 2,1	+ 51,5	+ 53,2	- 1,7
1,46443	+ 66,0	+ 68,3	- 2,3	+ 72,0	+ 70,6	+ 1,4
1,23657	+ 86,0	+ 82,0	+ 4,0	+ 85,0	+ 82,4	+ 2,6

5. táblázat

Az I. és II. sz. üvegelektrodok állandói különböző töménységű NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, Na₂CO₃ oldatok mérési oldataiból számítva

Koncentrációs elem	Elektrod száma	A mv	K _t	e asszim. mv
0,001 N · NaCl/xN · NaCl	I	+ 173,0802	- 55,5291	+ 5,6
	II	+ 176,7886	- 52,8820	+ 17,3
0,001 N · NaCl/xN · Na ₂ SO ₄	I	+ 165,0374	- 58,9385	- 13,1
	II	+ 161,7633	- 55,2384	- 5,2
0,001 N · NaCl/xN · NaHCO ₃	I	+ 143,4256	- 52,4326	- 14,7
	II	+ 151,7416	- 46,6098	+ 11,2
0,001 N · NaCl/xN · Na ₂ CO ₃	I	+ 156,2816	- 60,0993	- 25,3
	II	+ 146,4573	- 51,8058	- 10,1

A fenti módon meghatározott állandók segítségével, a kikalibrált elektród felhasználásával módunk van tetszés szerinti Na-ion töménységű oldat Na-ion aktivitását megmérni és az Na-ion aktivitásából az Na-ion töménységét kiszámítani. A számítás alapját az alábbi egyenlet képezi :

$$c_{Na_x} = \frac{a_{Na_x}}{f_{Na_x}}$$

A vizsgálandó oldat f_{Na_x} értékét az 1. sz. egyenlet segítségével lehet kiszámítani.

Az ismertetett vizsgálati eljárással, illetve számításokkal meghatároztuk, illetve kiszámítottuk ismeretlen töménységű NaCl, Na₂SO₄ és NaHCO₃-oldatok Na-ion tartalmát Na-üvegelektroddal. Ugyancsak meghatároztuk az ismeretlen töménységű Na-só oldatok Na-tartalmát lángfotométerrel is. Mérési adatainkat a 6. táblázat tünteti fel.

6. táblázat

Néhány Na-só oldatának Na-üvegelektroddal, illetve lángfotométerrel meghatározott Na-ion töménysége

A Na-só megnevezése	Az oldat Na-ion töménysége mval/l		Különbség
	lángfotométerrel mérve	Na-üvegelektroddal mérve	
NaCl	0,55	0,60	0,05
	3,90	4,34	0,44
	6,84	7,33	0,49
	33,81	32,80	1,01
	64,60	67,80	3,20
Na ₂ SO ₄	0,11	0,10	0,01
	0,25	0,25	0,00
	2,37	2,63	0,26
NaHCO ₃	0,19	0,17	0,02
	2,00	1,99	0,01
	3,57	4,08	0,51
	16,66	16,00	0,66

A táblázat adataiból láthatjuk, hogy a különböző töménységű oldatok Na-ion tartalma lángfotométerrel és Na-üvegelektroddal meghatározva, jó egyezést mutatnak.

Megmértük néhány talaj vizes kivonatának Na-ion töménységét is Na-üvegelektroddal. A talajkivonat készítésénél a talaj : víz aránya 1 : 5 volt. A méréshez nem az eredeti talajkivonatot használtuk fel, mert a talajkivonatban levő különböző anionok befolyásolták volna a mérési eredményeket. Ezért a talajkivonatban levő SO₄, CO₃ és SiO₃ ionokat báriumklorid oldattal leválasztottuk. A fölöslegben levő báriumot ammonkarbonáttal kicsaptuk. A keletkezett csapadékot leszűrjük és az így nyert szüredéket — amely NaCl, MgCl₂ és KCl mellett már csak ammonkloridot és ammonkarbonátot tartalmazott — bepároltuk és az ammónsókat izzitással elűztük. A maradékot

meleg vízben feloldottuk és 100 ml-es mérőlombikba szűrtük. A lombik tartalmát desztillált vízzel jelig feltöltöttük és az így nyert oldatot használtuk fel a méréshez. Tekintettel arra, hogy a mérést a jelenlevő Mg-ionok nem zavarják, csak a K-ionok hatását kell számításba vennünk. Feltételeztük, hogy a K-ionok az üvegelektrod elektródpotenciálját a Na-ionokhoz hasonlóan, töménységük arányában befolyásolják, vagyis a mért elektródpotenciál a Na- és K-ionok töménységének összegével arányos. Ha a mg e. é.-ben kifejezett Na + K értékéből levonjuk a K-ion mg e. é.-nek megfelelő mennyiséget, akkor megkapjuk a talajkivonat Na-ion tartalmát mg e. é.-ben kifejezve.

7. táblázat

Vizes talajkivonatok Na-ion tartalma Na-üvegelektroddal és lángfotométerrel meghatározva

A minta jelzése	A talajkivonat		
	Na + K-ion tartalma mg e. é. üvegelektroddal mérve	Na-ion tartalma mg e. é. üvegelektroddal mért értékéből számítva	Na-ion tartalma mg e. é. lángfotométerrel mérve
1.	0,42	0,36	0,35
2.	0,81	0,74	0,70
3.	1,78	1,75	1,63
4.	3,05	2,95	2,78
5.	3,45	3,38	3,48
6.	3,15	3,05	2,92
7.	3,60	3,54	3,35
8.	3,12	3,08	3,28
9.	0,52	0,45	0,41
10.	0,63	0,57	0,55

A talajkivonat Na-ion tartalmát lángfotométerrel is meghatároztuk. A leírt módon üvegelektroddal mért és lángfotométerrel meghatározott értékeket a 7. táblázat tünteti fel. A táblázat adataiból látható, hogy az üvegelektroddal mért értékek jól megegyeznek a lángfotométerrel mért értékekkel.

Összefoglalás

Méréseket végeztünk annak megállapítása céljából, hogy felhasználható-e a Na-üvegelektrod talajkivonatok Na-ion töménységének mérésére.

Tiszta NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃ és Na₂CO₃-mal végzett méréseinkből kitűnt, hogy az üvegelektrod elektródpotenciálja és az oldat Na-ion aktivitásának logaritmusai között lineáris összefüggés van. Megállapítottuk azt is, hogy a különböző üvegelektrodok aszimmetria potenciálja különböző.

Mérési adatainkból az is kiderült, hogy a Na-ionok mellett jelenlevő anionok is befolyással vannak az üvegelektrod elektródpotenciáljára.

A talajkivonatban jelenlevő különböző anionok befolyásának kiküszöbölése céljából a talajkivonathoz a klorid-ionok kivételével a jelenlevő többi anionokat leválasztottuk és a mérésre az így nyert — csak Cl-ionokat tartalmazó — oldatot használtuk fel.

A kálium-ionok befolyását — tekintettel arra, hogy nem rendelkezünk tetrafenol-Ca-boráttal, amellyel a K komplex vegyületté alakítható át — oly módon vettük figyelembe, hogy az üvegelektrod elektrodpotenciáljából számított és mg e. é.-ben kifejezett Na + K mennyiségéből levontuk a talajoldatban levő K-ionok mg e. é.-ben kifejezett mennyiségét.

Érkezett: 1959. szeptember 8.

Irodalom

- [1] Bower, C. A.: Determination of sodium in saline solutions with a glass electrode. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **23**, 29. 1959.
- [2] Eisemann, G., Rudin, D. O. & Casby, I. U.: Glass electrode for measuring sodium ion. Science. **126**, 831. 1957.
- [3] Govemikin, V. E. & Krjukov, P. A.: Potenciometriчески метод определения натрия. Izv. AN SSSR. Ot. him. nauk 1387—1389. 1957.
- [4] Harned, H. S.: Individuelles thermodynamisches Verhalten von Ionen in konzentrierten Lösungen und eine Diskussion der thermodynamischen Methode zur Berechnung der Potentiale an Berührungsstellen Flüssigkeit-Flüssigkeit. J. Phys. Chem. **30**, 433. 1926. Ref.: Chem. Zbl. **97**, II, 167. 1926.
- [5] Komarova, H. A. & Krjukov, P. A.: Opredelenie aktivnoszti ionov natrija v diszperszsnih szisztimah. Kolloidn. Zs. **21**, 189. 1959.
- [6] Lengyel, B. & Blum, E.: The behavior of the glass electrode in connection with its chemical composition. Trans. Farad. Soc. **30**, 461. 1934.
- [7] Nikolszkij, B. P.: Az üvegelektrodok elmélete. Acta Physicochim. URSS. **7**, 597. 1937. és 662. 1938.
- [8] Schulz, M. M.: Issledovanie natrievoj funkcii sztekljannih elektrodov. Ucs. zap. Leningrád. Inszt. 81—155. 1953.
- [9] Taylor, P. B.: Die elektromotorische Kraft der Zelle mit Übertragung und die Theorie der Interdiffusion der Elektrolyte. J. Phys. Chem. **31**, 1478. 1927. Ref. Chem. Zbl. **98**, II, 2648. 1927.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Na-ИОНА В РАСТВОРАХ СТЕКЛЯННЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Я. ди Глерия и К. Дараб

Научно-Исследовательский Институт Почвоведения и Агрохимии АН Венгрии, Будапешт

Резюме

Измерения проводились в целях определения пригодности Na-стеклянного электрода для определения концентрации Na-иона в почвенных растворах.

Из измерений, проведенных с чистым NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃ и Na₂CO₃ выявилось, что между электродным потенциалом стеклянного электрода и логарифмом Na-ионной активности раствора имеется линейная зависимость. Кроме того, установили, что ассиметрический потенциал различных стеклянных электродов различный.

Из данных измерений оказалось также, что на электродный потенциал стеклянного электрода, кроме Na-ионов имеют влияние и анионы.

Для исключения влияния, содержащихся в почвенном растворе, анионов (кроме ионов хлоридов) их отделили и для измерений использовали раствор, не содержащий анионов, кроме Cl-ионов.

Ввиду того, что в нашем распоряжении не было тетрафено-кальций-бората, которым можно превратить K в комплексное соединение, мы влияние ионов калия учитывали таким образом, что из суммарного количества Na + K, рассчитанного в мг. экв. из электродного потенциала стеклянного электрода вычли, имеющееся в почвенном растворе, количество ионов K, выраженное в мг. экв.

Табл. 1. Значения величины E_x , измеренные концентрационной батареей с 0,001 N · NaCl/x · N · NaCl стеклянным электродом и вычисленные по уравнению № 3.

Табл. 2. Значения величины E_x , измеренные концентрационной батареей с 0,001 N · NaCl/x · N · Na₂SO₄ стеклянным электродом и вычисленные по уравнению № 3.

Табл. 3. Значения величины E_x , измеренные концентрационной батареей с 0,001 N · NaCl/x · N · NaHCO₃ стеклянным электродом и вычисленные по уравнению № 3.

Табл. 4. Величины E_x , измеренные концентрационной батареей с 0,001 N · NaCl/N · Na₂CO₃ стеклянным электродом и вычисленные по уравнению № 3.

Табл. 5. Постоянные стеклянных электродов № I и II, вычисленные из мерных растворов NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, Na₂CO₃ различной концентрации.

Табл. 6. Концентрация ионов Na в некоторых растворах солей натрия, определенная — стеклянным электродом, и пламенным фотометром.

Табл. 7. Определение содержания ионов Na в водных вытяжках из почвы Na — стеклянным электродом и пламенным фотометром.

Bestimmung des Na-Longehaltes von Lösungen mit der Glaselektrode

J. di GLERIA und K. DARAB

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Es wurden Messungen durchgeführt, um die Verwendbarkeit der Na-Glaselektrode zur Bestimmung der Na-Konzentration von Bodenlösungen zu prüfen.

Unsere Messungen mit reinem NaCl, Na₂SO₄ und Na₂CO₃ haben erwiesen, daß zwischen dem Elektrod-Potenzial der Glaselektrode und dem Logarithmus der Na-Ion-aktivität der Lösung ein linearer Zusammenhang besteht. Es wurde festgestellt, daß bei verschiedenen Glaselektroden das Asymmetrie-Potenzial nicht analog ist.

Die Meßdaten haben weiterhin erwiesen, daß das Elektrod-Potenzial der Glaselektrode von der — neben den Na-Ionen vorhandener — Anionen mitbeeinflusst wird.

Um den Einfluß der in der Bodenlösung vorhandenen, verschiedenen Anionen auszuschalten, wurden aus der Bodenlösung — mit Ausnahme der Chlorid-Ionen — alle vorhandenen Anionen abgetrennt und zu den Messungen nur die so erhaltene, ausschließlich Cl-Ionen enthaltende Lösung verwendet.

In Anbetracht dessen, daß uns Tetraphen-Ca-Borat — mit dem K in eine Komplex-Verbindung umgewandelt werden kann — nicht zur Verfügung stand, haben wir den Einfluß der Kalium-Ionen auf die Weise berücksichtigt, daß wir von der, aus dem Elektrodpotenzial berechneten und in mg-Äquivalenten ausgedrückten Na + K-Menge die in der Bodenlösung vorhandene, ebenfalls in mg-Äquivalent ausgedrückte Menge der K-Ionen subtrahierten.

Tabelle 1. Die mit 0,001 N. NaCl/xN. NaCl Glaselektroden—Konzentrations-element gemessenen und laut Formel 3. errechneten E_x -Werte

Tabelle 2. Die mit 0,001 N. NaCl/xN. Na₂SO₄ Glaselektroden—Konzentrations-element gemessenen und laut Formel 3. errechneten E_x -Werte

Tabelle 3. Die mit 0,001 N. NaCl/xN. NaHCO₃ Glaselektroden—Konzentrations-element gemessenen und laut Formel 3. errechneten E_x -Werte

Tabelle 4. Die mit 0,001 N. NaCl/N. Na₂CO₃ Glaselektroden—Konzentrations-element gemessenen und laut Formel 3. errechneten E_x -Werte

Tabelle 5. Die Konstanten der Elektroden I. und II. aus NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, Na₂CO₃ Lösungen verschiedener Konzentration errechnet.

Tabelle 6. Die mit Na-Glaselektrode bzw. Flammenphotometer bestimmte Na-Ionkonzentration einiger Na-Salzlösungen

Tabelle 7. Na-Longehalt wässriger Bodenlösungen, mit Na-Glaselektrode und mit Flammenphotometer bestimmt