S. JANICZEK, T. SKAWINA

ZASTOSOWANIE WYMIENIACZY JONOWYCH DO ANALIZY CHEMICZNEJ GLEB I WÓD GRUNTOWYCH

(Z Katedry Gruntoznawstwa Akademii Górniczo-Hutniczej — Kraków)

1. WŁASNOŚCI JONITÓW

Szerokie możliwości usprawnienia wielu prac analitycznych, zwłaszcza seryjnych, uzyskano przez wprowadzenie do ilościowej analizy chemicznej różnych substancji o zdolnościach jonowymiennych, zwanych powszechnie jonitami (1—13).

Szczególnie szerokie zastosowanie przemysłowe i laboratoryjne znalazły syntetyczne związki organiczne, głównie typu żywic, wykazujące właściwości sorbento-jonitów (14).

Jonity organiczne w porównaniu z wymieniaczami mineralnymi posiadają wyższą wartość zdolności wymiennej, a dzięki wyraźniej zaznaczającej się linii granicznej faz (wymieniacz-roztwór) i przewadze wymiany nad sorpcją, w porównaniu np. do minerałów ilastych gleb, lub związków próchnicznych, otrzymuje się wyniki ściśle porównywalne zarówno w układzie statycznym, jak i dynamicznym.

Właściwości jonitów organicznych (tabl. I) zależą głównie od ich natury fizycznej i chemicznej. Cechy fizyczne związane są z budową siatki przestrzennej, która decyduje o typie wymiany (ekstramicelarna, intramicelarna lub mieszana). Właściwości chemiczne zależne są głównie od czynnych grup funkcyjnych, którymi obsadzone są różne punkty siatki.

Charakter grup funkcyjnych (kwasowy lub zasadowy) i ich rodzaj (stopień dysocjacji) oraz ilość (jedno-, dwu- lub wielofunkcyjne) warunkują zdolność wymienną i jej przebieg, a tym samym zakres stosowalności jonitu. Grupy funkcyjne jonitów wyznaczają również wartości *pH* roztworów, w których występuje optimum sprawności i selektywności jonowymiennej.

Tablica I

Właściwości niektórych kationitów

Nazwa wymieniacza	Grupy funkcyjne	Całkowita zdolność wymienna	
		w mval/g	w mval/ml
Wofatyt P	$-SO_3H$, $-COOH$	1,405	0,5
Wofatyt K	$-SO_3H$, $-COOH$	2,500	0,9
Wofatyt C	$-COOH$	7,000	2,5
Amberlite IR — 100	$-SO_3H$	1,700	0,6
Escarbo	$-SO_3H$	0,800	—
Permutyt	glinokrzemian	1,0 — 30,0	—

Wymieniacze jonowe są substancjami nierozpuszczalnymi w wodzie, dysocjują w roztworach polarnych, a stopień ich dysocjacji zależy przede wszystkim od rodzaju grup funkcyjnych.

Kationity o grupach funkcyjnych wykazujących charakter mocnych kwasów (np. $-SO_3H$) lub anionity z grupami o charakterze mocnych zasad (np. $\equiv NOH$) są w roztworach wodnych prawie całkowicie zdysocjowane. Tym samym mogą one być stosowane przy bardzo szerokim zakresie *pH*, w przeciwieństwie do jonitów zawierających słabo zdysocjowane grupy funkcyjne.

Najczęściej stosowane grupy funkcyjne jonitów, w zależności od stopnia kwasowości lub zasadowości, można ułożyć w następujący szereg:

kationity

$$-SO_3H > -CH_2SO_3H > -PO_3H > -AsO_3H > -COOH > -OH > -SH$$

anionity

$$> \equiv NOH > \equiv NHOH > = NH_2OH > -NH_3OH$$

W zależności od rodzaju elektrolitu, który ma być poddany wymianie jonowej, stosować się musi jonity o odpowiednio dobranych grupach funkcyjnych. Kationit o silnie kwasowych grupach funkcyjnych łatwo wymienia jony z roztworów mocnych elektrolitów, natomiast reakcja ta w praktyce nie zajdzie nigdy, gdy użyje się np. kationitu o karboksylowych grupach funkcyjnych ($-COOH$). Ten sam kationit pozwala na oddzielenie z zanieczyszczonego roztworu NaCl jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ z uwagi na większą energię wejścia jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ od $Na^{\cdot}$ do grup funkcyjnych $-COOH$ itp.

Analogicznie anionity o słabo zasadowych grupach funkcyjnych wymieniają dobrze tylko silne kwasy, natomiast anionity silnie zasadowe mogą być użyte nawet do wymiany bardzo słabych kwasów (np. usuwanie kwasu krzemowego z wody). Przy niższych wartościach *pH* występują raczej tylko procesy wymiany jonów, gdy tymczasem w roz-

tworach silnie alkalicznych zachodzi oprócz wymiany jonów także w dużym stopniu zjawisko absorpcji i adsorpcji, a nawet w niektórych typach wymieniaczy i chemisorpcji.

Wymiana jonów w jonitach jest w pewnym stopniu selektywna (13). Wykorzystanie różnej energii wymiany jonitów i różnej energii wejścia i wyjścia jonów z wymieniaczy pozwala nie tylko na wymianę jonów roztworu, lecz i na rozdzielenie jonów o podobnych właściwościach chemicznych, a nawet w pewnych przypadkach na wyosobnienie poszczególnych izotopów. Musi się jednak dobierać odpowiednie wymieniacze do określonych procesów chemicznych.

Używając jonity w praktyce laboratoryjnej trzeba pamiętać, że oprócz szeregu znanych czynników warunkujących sorpcję wymienną również pewien wpływ na energię wymiany i wartość zdolności wymiennej jonów wywiera rodzaj rozpuszczalnika, powodujący odmienną ich solwatację.

Również ważną rolę odgrywa zjawisko wiązania przez grupy funkcyjne wymieniacza, mniejszych ilości jonów z roztworów rozcieńczonych w porównaniu do roztworów o większym stężeniu. Dotyczy to jednak tylko jonów o różnej wartościowości, a więc występuje w przypadkach płynów złożonych, natomiast zmiana stężenia roztworów przy wymianie jonów o tej samej wartościowości nie wpływa na wielkość wymiany.

Kationity glinokrzemianowe wymieniają jony równowartościowe w sposób jakby niezależny od stężenia elektrolitu. Natomiast przy wymianie jonów z roztworów złożonych z jonów równowartościowych metali zwiększenie rozcieńczenia elektrolitu wywołuje wzrost zdolności wymiennej kationitu w odniesieniu do jonów metali o wyższej wartościowości.

Na wymieniaczach jonowych obserwowane są często procesy oksydacyjno-redukcyjne jak np. przejście jonów $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot}$ itp.

Wpływ temperatury na zdolność wymienną jonitów mineralnych jest nieznaczny, natomiast w jonitach organicznych wzrasta prostoliniowo wraz ze wzrostem temperatury.

Według S a m u e l s o n a (6) wymiana jonów zespolonych przebiega głównie w jonitach o dużych porach.

W praktycznym użyciu cechą najważniejszą jonitów, oprócz rodzaju grup funkcyjnych jest wartość ich zdolności wymiennej (pojemność). Określa się ją najczęściej, jak również rodzaj czynnych grup funkcyjnych, przez potencjometryczne miareczkowanie wymieniaczy np. roztworem NaOH (16).

Wielkość wymiany jonowej zależna jest od natury fizycznej i chemicznej jonitów oraz od cech fizyko-chemicznych elektrolitów. Duży

wpływ na zdolność wymiany wywiera również stopień rozdrobnienia jonitów. Im jest on większy, tym wyższa jest zdolność wymienna.

Jak wynika z jakości grup funkcyjnych, działanie wymienne jonitów przebiega w myśl następujących równań:

kationity

$$Kt^{H} + CaSO_4 \rightleftarrows Kt^{Ca} + H_2SO_4$$
$$Kt^{H} + NaCl \rightleftarrows Kt^{Na} + HCl$$

anionity

$$An^{OH} + HCl \rightleftarrows An^{Cl} + H_2O$$
$$An^{OH} + H_2SO_4 \rightleftarrows An^{SO_4} + 2H_2O$$

Regenerację jonitów przeprowadza się roztworami kwasów (z wyjątkiem HNO_3) lub zasad, np.:

$$Kt^{Na} + HCl \rightleftarrows Kt^{H} + NaCl$$
$$An^{Cl} + NaOH \rightleftarrows An^{OH} + NaCl$$

2. ZASTOSOWANIE JONITÓW W ANALIZIE CHEMICZNEJ WÓD GRUNTOWYCH I WYCIĄGÓW WODNYCH GLEB

W Katedrze Gruntoznawstwa Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie od roku 1954 stosuje się wymieniacze jonowe w chemicznej analizie wód i gleb, a w szczególności:

a) do oznaczania całkowitej zawartości kwasów mineralnych (CZKM),

b) do oznaczania alkalii,

c) do kompleksometrycznego oznaczania siarczanów.

2.1. Oznaczanie Wofatytem P całkowitej zawartości kwasów mineralnych (CZKM) w wodach gruntowych i wyciągach wodnych gleb

W zakresie analizy chemicznej wód jest to nowa wartość (1,2,11), która obok twardości węglanowej i ogólnej pozwala na szybkie i bardziej dokładne określenie charakteru zanieczyszczeń badanej wody. Oddaje ona również znakomite usługi między innymi przy kontroli i interpretacji wyników analitycznych.

Przygotowanie Wofatytu P:

Do oznaczania CZKM użyto Wofatytu P o średnicy ziarn 0,2—0,4 mm, którym wypełniono kolumnę jonitacyjną składającą się z rury szklannej o wysokości 30 cm i ϕ 3 cm, zakończonej u dołu kranikiem szklannym.

Wofatyt unieruchomiono w kolumnie jonitacyjnej zatyczkami z waty szklannej, wolnej od Pb i innych zanieczyszczeń.

Kationit fabryczny oczyszcza się z zanieczyszczeń (głównie Fe) przez przemywanie ciepłym 7—10% HCl aż do zaniku reakcji na Fe. Odżelaziony kationit przemywa się wodą destylowaną aż do zaniku reakcji kwaśnej. Następnie oznacza się w określonych warunkach pracy laboratoryjnej „współczynnik wymiany — *S*" w następujący sposób: przez kationit umieszczony w kolumnie przepuszcza się porcjami od 50 do 100 ml, 0,1-n roztwór NaCl. Szybkość wycieku reguluje się kranem, ustawiając go tak, aby wynosiła 1 kroplę na sekundę. Po zakończeniu jonitacji przemywa się kationit dwukrotnie 50 ml porcjami wody destylowanej. Całość zebranego wycieku miareczkuje się 0,1-n NaOH wobec oranżu metylowego.

W tablicy II zestawiono ilościowe wyniki oznaczeń wymiany $Kt^H \rightarrow Kt^{Na}$ Wofatytu P używanego do badań przedstawionych w niniejszej pracy.

Wyliczony „współczynnik wymiany — *S*" wynosi w tym przypadku 1,0076, przez którą to poprawkę mnoży się każdorazowo otrzymany wynik oznaczeń z jonitacji przeprowadzonej w warunkach takich, jakie przyjęto przy wyznaczaniu współczynnika.

Tablica II

Wymiana $Kt^H \rightarrow Kt^{Na}$ przez Wofatyt P

Powtórzenie	Jonitowano 0,1-n NaCl w ml	Wykryto w wycieku 0,1-n HCl w ml	Różnica	
			w ml	w %
1	50,00	49,62	0,38	0,76
2	50,00	49,71	0,29	0,58
3	50,00	49,52	0,48	0,96
			średnio:	0,76

Wykonanie oznaczenia CZKM:

Określoną objętość badanej wody lub wyciągu wodnego przepuszcza się przez przygotowaną w podany powyżej sposób kolumnę jonitacyjną.

Pierwszą porcję wycieku odrzuca się, a następnie określoną jego objętość miareczkuje 0,1-n NaOH wobec oranżu metylowego. W przypadku małej objętości badanej próbki można nie odrzucać pierwszej porcji wycieku, lecz chwytać całą jego objętość, a kolumnę jonitacyjną przemyć dwukrotnie wodą destylowaną porcjami po 50 ml. Wyciek łączy się z użytą do przemywania jonitu wodą i miareczkuje jak poprzednio.

Po zakończeniu jonitacji kolumnę z kationitem przemywa się parokrotnie wodą destylowaną, po czym jest ona gotowa do pracy, lub gdy kationit jest już pozbawiony w 80—90% jonów H^+ należy go regenerować 10% HCl, a następnie przemyć wodą destylowaną aż do zaniku reakcji kwaśnej.

Ponieważ zmiana barwy oranżu metylowego przy miareczkowaniu kwasu zasadą jest mało wyraźna, używa się wskaźnika „Mortimera" dającego szybkie i wyraźne przejście barwy od niebieskozielonej (roztwór kwaśny) do czerwonej (roztwór zasadowy). Wskaźnik ten uzyskuje się przez rozpuszczenie w 100 ml 96% etanolu 0,02 g czerwieni metylowej oraz 0,1 g zieleni bromokrezolowej.

Objętość próbki pobranej do jonitacji zależna jest od stężenia soli mineralnych w roztworze. Pracując na kolumnie wypełnionej Wofatytem P uzyskiwano dobre rezultaty przyjmując wymienione w tablicy III objętości analizowanych próbek.

Tablica III

Stężenie soli mineralnych w mg/l wody lub wyciągu	Objętość próbki w ml
500	100
500 — 1000	50
1000	25

Czas potrzebny do oznaczenia CZKM, pomierzony dla jednego oraz sześciu wykonanych równolegle powtórzeń, przedstawia tablica IV.

Tablica IV

Czas oznaczania CZKM

Ilość próbek	Czas jonitacji 100 ml badanej próbki	Czas jonitacji 100 ml + czas pipetowania i miareczkowania
1	25 minut	28 minut
6	30 minut	50 minut

Oznaczanie należy uznać za szybkie biorąc pod uwagę fakt, że po napełnieniu kolumny Wofatytem oraz uregulowaniu szybkości wypływu pozostawia się kolumnę bez dozoru, aż do całkowitego przesączenia się badanej próbki.

Obliczanie wyników:

$$\text{CZKM w mval/l} = a \cdot S$$

gdzie:

a — ilość ml 0,1-n NaOH zużytych do miareczkowania 100 ml wycieku,

S — obliczona poprawka („współczynnik wymienny" jonitu).

2.2. Oznaczanie Wofatytem P i Kompleksonem III stężenia SO''_4 w wodach gruntowych i wyciągach wodnych gleb

Odczynniki:

0,01-n lub 0,02-n roztwór Kompleksonu III (K_{III}),
0,05-n roztwór $MgCl_2$,
0,1-n roztwór $BaCl_2$,
roztwór buforowy o *pH* 9—10,
roztwór czerni eriochromowej T.

Nastawianie miana Kompleksonu III, jak również przygotowanie roztworu czerni eriochromowej i roztworu buforowego podano w pracy pt. „Zastosowanie Kompleksonu III do ozaczania $Ca^{••}$ i $Mg^{••}$ w glebach i wodach gruntowych".

Miano 0,05-n roztworu $MgCl_2$ nastawia się następująco: do określonej objętości 0,05-n $MgCl_2$ w kolbie stożkowej dodaje się 5 ml roztworu buforowego, parę kropli czerni eriochromowej T i miareczkuje mianowanym roztworem K_{III} do zmiany zabarwienia z winnoczerwonej na niebieską.

$$M_{MgCl_2} = \frac{a \cdot M_{K_{III}}}{x} \text{ mval/ml},$$

gdzie:

M_{MgCl_2} — miano 0,05-n $MgCl_2$ w mval/ml,
$M_{K_{III}}$ — miano K_{III} w mval/ml,
a — ilość ml roztworu K_{III} zużytych do miareczkowania,
x — ilość ml $MgCl_2$ użytych do oznaczenia miana.

Miano 0,1-n roztworu $BaCl_2$ nastawia się następująco: do określonej objętości 0,1-n $BaCl_2$ w kolbie stożkowej dodaje się 2 ml mianowanego roztworu $MgCl_2$, 5 ml roztworu buforowego, parę kropli czerni eriochromowej T i miareczkuje roztworem K_{III} aż do zmiany zabarwienia z winnoczerwonej na niebieską.

$$M_{BaCl_2} = \frac{(a \cdot M_{K_{III}}) - (b \cdot M_{MgCl_2})}{x} \text{ mval/ml},$$

gdzie:

M_{BaCl_2} — miano 0,1-n $BaCl_2$ w mval/ml,
$M_{K_{III}}$ — miano K_{III} w mval/ml,
M_{MgCl_2} — miano 0,05-n $MgCl_2$ w mval/ml,
a — ilość ml roztworu K_{III} zużytych do miareczkowania,
b — ilość ml dodanego 0,05-n roztworu $MgCl_2$,
x — ilość ml 0,1-n roztworu $BaCl_2$ użytych do oznaczenia miana.

Wykonanie oznaczenia SO_4''

Metoda 1

Do 2 kolb stożkowych odmierza się jednakowe objętości badanej wody lub wyciągu wodnego. W jednej kolbie oznacza się kompleksometrycznie $Ca^{\bullet\bullet} + Mg^{\bullet\bullet}$ według metody podanej w pracy pt. „Zastosowanie Kompleksonu III do oznaczania $Ca^{\bullet\bullet}$ i $Mg^{\bullet\bullet}$ w glebach i wodach gruntowych". Próbkę w drugiej kolbie zakwasza się 0,5-n HCl, ogrzewa do temperatury wrzenia i pozostawia przez 3—5 min. w stanie łagodnego wrzenia (celem usunięcia CO_2). Wrzącą próbkę zadaje się mianowanym roztworem $BaCl_2$ w takiej ilości, aby jego stężenie było wyższe o 50 do 100% od stężenia jonów SO_4'' w badanej próbce i pozostawia na palniku w stanie łagodnego wrzenia na okres 3—5 min., po czym odstawia. Do oziębionego roztworu dodaje się około 10 ml roztworu buforowego, 2—5 ml (ściśle odmierzonego biuretą) roztworu $MgCl_2$ oraz czerni eriochromowej T do zabarwienia roztworu na kolor wyraźnie winnoczerwony. Miareczkuje się roztworem K_{III} aż do zmiany zabarwienia na niebieski lub niebieski o słabym odcieniu fioletowym. Pod koniec miareczkowania roztwór przybiera zabarwienie fioletowe o odcieniu czerwonawym i wówczas należy miareczkowanie prowadzić bardzo ostrożnie.

Pierwsze miareczkowanie lepiej przeprowadzać na ślepej próbie.

Metoda 2

Odpowiednią objętość badanej wody lub wyciągu wodnego przepuszcza się przez kolumnę jonitacyjną z szybkością 1 kropla na sekundę, a następnie przemywa się Wofatyt P 2—3 razy porcjami po 50 ml wody destylowanej. Cały wyciek ogrzewa się do temperatury wrzenia celem usunięcia CO_2 i postępuje dalej jak w metodzie 1.

Stwierdzono wielokrotnie, że w przypadku oznaczania siarczanów w barwnych wyciągach glebowych metoda 1 zawodzi. Przypuszczalnie przyczyną uniemożliwiającą oznaczenie SO_4'' są tutaj kwasy humusowe.

Obliczanie wyników w metodzie 1.

$$SO_4'' \text{ w mg/l} = [(TO + B + C) - K_{III}] \cdot W \cdot 48{,}033$$

gdzie:

TO — suma $Ca^{\bullet\bullet} + Mg^{\bullet\bullet}$ w mval,

B — ilość mval $BaCl_2$,

C — ilość mval $MgCl_2$,

K_{III} — ilość mval K_{III} zużytego do miareczkowania,

W — współczynnik przeliczeniowy na objętość 1 litra wody lub wyciągu wodnego, np. gdy pobrano do miareczkowania 50 ml, to $W = \frac{1000}{50} = 20$,

48,033 — równoważnik chemiczny SO_4''

Obliczanie wyników w metodzie 2:

$$SO_4'' \text{ w mg/l} = [(B + C) - K_{III}] \cdot W \cdot 48{,}033$$

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. Oznaczanie całkowitej zawartości kwasów mineralnych

Używając Wofatytu P wykonano oznaczenia całkowitej zawartości kwasów mineralnych (CZKM) w wodach i wyciągach wodnych gleb. Wyniki przedstawiono w tablicy V. Oznaczenia przeprowadzono w wodach gruntowych o różnej zawartości soli mineralnych, a wyciągi wodne sporządzono z leśnej gleby brunatnej, wytworzonej z piaskowców karbońskich oraz z gleb początkowego stadium rozwojowego, wytworzonych na przepalonym zwale kopalni węgla „Gliwice".

Tok analizy zachowany był taki, jaki stosujemy zwykle przy wykonywaniu analiz seryjnych.

Różnice wyników sumarycznej zawartości anionów (CZA) uzyskanych z całkowitej analizy chemicznej, w porównaniu z wynikami otrzymanymi przy użyciu Wofatytu P, są bardzo nieznaczne i wahają się w granicach od +0,009 do —0,311 mval/l lub od +0,14 do —1,63%.

Najmniejszą zgodność wyników uzyskano analizując wyciągi wodne gleb o bardzo małej zasobności w łatwo rozpuszczalne sole mineralne. Jest to spowodowane z jednej strony sumowaniem się błędów analitycznych popełnianych przy oznaczeniach bardzo małych stężeń poszczególnych jonów oraz w pewnym stopniu zmniejszeniem się zdolności wymiennej Wofatytu P w stosunku do tego typu elektrolitów.

Potwierdzeniem tych przypuszczeń są niemal całkowicie zgodne wyniki uzyskiwane zawsze przy analizie Wofatytem P gleb bogatszych w łatwo rozpuszczalne sole mineralne (tabl. VI).

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki oraz dużą szybkość i łatwość wykonywania oznaczeń CZKM przy użyciu jonitów, należy uznać pełną przydatność tej metody, nie tylko jako pomocniczej do kontroli wyników analitycznych, lecz szczególnie przy często wykonywanych w badaniach gleboznawczych skróconych analizach wód, wyciągów wodnych itp. Me-

toda ta oddaje ogromne usługi w badaniach gleb zasolonych, np. miejskich, przemysłowych itp.

Wprowadzenie do analizy wody i wyciągów wodnych jonitów oraz Kompleksonu III pozwala na skrócenie czasu trwania ilościowego oznaczania następujących składników: $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, HCO'_3, Cl', SO''_4, NO'_3, PO'''_4 do około 3 godzin, z zachowaniem znacznej dokładności otrzymanych wyników.

Określenie CZKM można wykorzystać również do następujących oznaczeń analitycznych:

a) do oznaczania sumarycznej zawartości soli mineralnych (tzw. zasolenie, mineralizacja) w wodach lub wyciągach glebowych, skalnych, roztworach soli itp.

$$M = HCO'_3 + CZKM,$$

gdzie:

M — zawartość soli mineralnych w mval/l

HCO'_3 — twardość węglanowa w mval/l

Różnica między sumą kationów wyrażoną w mval/l a „M" nie powinna przekraczać 3% w przypadku analiz seryjnych wykonywanych w laboratorium i 5% w warunkach polowych.

b) do oznaczania zawartości poszczególnych anionów np. SO''_4

$$SO''_4 \text{ w mval/l} = CZKM - (Cl' + NO'_3 + PO'''_4)$$

Różnice uzyskiwane przy tego typu oznaczeniach w porównaniu z bezpośrednimi oznaczeniami SO''_4 np. metodą jodometryczną są duże i wahają się w granicach od —7,93 do +4,52%. Duże zgodności uzyskuje się jedynie przy analizowaniu próbek o większych stężeniach SO''_4 (> 1 mval/l).

Przykład tego typu oznaczeń przedstawia tablica V.

c) do oznaczania alkalii:

$$Na^{\cdot} + K^{\cdot} \text{ w mval/l} = M - \Sigma Ka,$$

gdzie:

M — $HCO'_3 + CZKM$ w mval/l,

ΣKa — suma wszystkich kationów (z wyjątkiem $Na^{\cdot} + K^{\cdot}$) wyrażona w mval/l.

Przykład oznaczeń tego typu przeprowadzonych na różnych próbkach wód i wyciągach z gleb przedstawia tablica VI.

3.2. Oznaczanie siarczanów

Zastosowano Komplekson III do ilościowego oznaczania siarczanów w wodach gruntowych i wyciągach wodnych gleb.

Tablica V

Zawartość soli mineralnych w wodach gruntowych i wyciągowych wodnych gleb

Nr próbki	Charakter materiału	Stężenie kationów w mval/l						Suma kationów w mval/l	Stężenie anionów w mval/l					Suma anionów w mval/l (CZA)				Suma jonów ($Cl' + SO_4'' + NO_3' + PO_4'''$) w mval/l (CZKM)				SO_4'' wyliczone z jonitacji w mval x	Różnica SO_4'' analit. i z jonitacji w %
														Oznaczono		Różnica		Oznaczono		Różnica			
		$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$		HCO_3'	Cl'	SO_4''	NO_3'	PO_4'''	analityczne	Wofatytem P	w mval	w %	analitycznie	Wofatytem P	w mval	w %		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	Woda gruntowa	0,160	0,680	4,780	0,280	0,000	0,000	5,900	3,920	0,480	1,250	0,250	0,001	5,901	5,910	+ 0,009	+ 0,14	1,981	1,990	+ 0,009	+ 0,45	1,259	+ 0,72
2	Woda gruntowa	3,170	17,370	16,500	8,310	0,000	0,001	45,351	6,310	23,250	15,210	0,580	0,001	45,351	45,040	− 0,311	− 0,68	39,041	38,730	− 0,311	− 0,80	15,899	+ 4,52
3	Gleba brunatna o skł. mech. piasku gliniastego wytworzona z piaskowców karbońskich	0,090	1,924	0,571	0,026	0,000	0,011	2,622	1,820	0,220	0,542	0,040	0,001	2,623	2,580	− 0,043	− 1,63	0,803	0,760	− 0,043	− 5,35	0,499	− 7,93
4	Gleba początkowego stadium rozwojowego wytworzona z łupków i piaskowców karbońskich na przepalonym zwale kop. węgla „Gliwice“	0,640	0,970	22,970	1,500	0,060	0,004	26,144	1,080	0,320	24,680	0,060	0,001	26,141	26,140	− 0,001	− 0,004	25,061	25,060	− 0,001	− 0,004	24,679	− 0,004

$$x_{23}\ SO_4'' = \underset{\text{oznacz. Wofatytem P}}{(C\ Z\ K\ M)} - \underset{\text{oznacz. analitycznie}}{(Cl' + NO_3' + PO_4''')}$$

Tablica VI

Zastosowanie Wofatytu P do pośredniego oznaczania alkalii w wodach gruntowych i wyciągach wodnych gleb

Nr próbki	Charakterystyka materiału	Stężenie $Na^+ + K^+$ w mval/l				Stężenie Na^+ w mval/l			
		wyliczone z całkow. analizy	oznaczone Wofatytem P	Różnica		wyliczone z całkow. analizy	oznaczone Wofatytem P	Różnica	
				w mval.	w %			w mval.	w %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Woda gruntowa	0,840	0,850	+ 0,010	+ 1,19	0,680	0,690	+ 0,010	+ 1,47
2	Woda gruntowa	20,540	20,229	− 0,311	− 1,51	17,370	17,059	− 0,311	− 1,79
3	Wyciąg wodny z gleby brunatnej o składzie mechanicznym piasku gliniastego wytworzonej z piaskowców karbońskich	2,014	1,972	+ 0,042	+ 2,08	1,924	1,882	− 0,042	− 2,18
4	Wyciąg wodny z gleby początkowego stadium rozwojowego wytworzonej z łupków i piaskowców karbońskich na przepalonym zwale kop. węgla „Gliwice“	1,610	1,606	− 0,004	− 0,25	0,970	0,966	− 0,004	− 0,41

Metodę powyższą (17, 18) sprawdzono na szeregu roztworach wzorcowych o znanym stężeniu SO_4''. Roztwory te sporządzano przez rozcieńczanie wodą destylowaną H_2SO_4. Wyniki oznaczeń przedstawia tablica VII. Różnice między rzeczywistym stężeniem SO_4'' w roztworach wzorcowych a wykryte K_{III} wahają się w granicach od —0,51 do +0,024 mg, przy czym wzrastają one wyraźnie w roztworach o wyższym stężeniu SO_4''.

Tablica VII

Kompleksometryczne oznaczanie SO_4''
(na wzorcu — H_2SO_4)

Lp.	Dodano mg SO_4''	Wykryto mg SO_4'' w poszczególnych powtórzeniach			$\mu = \sqrt{\frac{\Sigma V^2}{n-1}}$	Średnia z 3 powtórz. w mg	Różnica (kol. 2—7)	
		I	II	III			w mg	w %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4,8033	4,8033	4,8033	4,7649	± 0,02	4,7905	— 0,0128	— 0,27
2	9,6066	9,5682	9,6114	9,6546	± 0,04	9,6114	+ 0,0048	+ 0,05
3	24,0165	24,0837	24,0405	23,9973	± 0,04	24,0405	+ 0,0240	+ 0,10
4	48,0330	47,5180	47,4760	47,5620	± 0,04	47,5190	— 0,5140	— 1,07

Bardzo ważną zaletą metody kompleksometrycznej jest nie tylko wysoka dokładność wyników uzyskiwanych w oznaczeniach seryjnych, szczególnie w roztworach o niższych stężeniach SO_4'', lecz również duża ich stałość. W metodzie tej średnie odchylenia wyników (średni błąd oznaczenia) jednej serii oznaczeń wykonanych w 3 powtórzeniach nie przekraczają wartości ±0,04 mg.

Niestety wszystkie wymienione zalety tej metody odnoszą się wyłącznie do oznaczeń przeprowadzanych w roztworach, w których nie występują (lub tylko w bardzo niewielkim stężeniu) jony metali tworzące związki kompleksowe z K_{III}. W ich obecności równolegle z kompleksometrycznym oznaczaniem SO_4'' określa się zwykle stężenie $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$ w badanej próbce (metoda 1). Jak już podkreślono, metoda ta zawodzi w oznaczeniach przeprowadzanych w wyciągach zawierających związki próchniczne w przypadkach, gdy jako wskaźnika używa się czerni eriochromowej T.

Dobre wyniki oznaczeń SO'' w płynach złożonych można więc uzyskać tylko wtedy, gdy z badanego roztworu zostaną w całości usunięte jony tworzące związki kompleksowe z K_{III} lub gdy ich stężenie jest znane. Najprostsze jest jednak usunięcie z badanego roztworu jonów przeszkadzających w kompleksometrycznym oznaczaniu SO_4'' używając do tego celu jonitów. W ten sposób powstała modyfikacja metody zasadniczej (metoda 1), nazwanej w treści niniejszej pracy metodą 2.

Tablica VIII

Zastosowanie Wofatytu P i Kompleksonu III do oznaczania SO_4'' w wodach i wyciągach wodnych gleb

Nr próbki	Charakterystyka materiału	SO_4'' oznaczono metodą	Zawartość SO_4'' w poszczególnych powtórzeniach w mg/l			$\mu = \sqrt{\frac{\Sigma \cdot V^2}{n-1}}$	Wartości średnie SO_4'' w mg/l	Różnice w zawartości SO_4'' przy porównaniu metod					
								wagowej i jodometrycznej		wagowej i kompleksometrycznej		jodometrycznej i kompleksometrycznej	
			I	II	III			mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Woda gruntowa	wagową	837,40	838,63	839,82	± 1,21	838,62	—	—	—	—	—	—
		jodometryczną	818,50	816,51	832,52	± 8,69	822,51	− 16,11	− 1,92	—	—	—	—
		kompleksometryczną	817,28	818,83	821,14	± 2,01	819,08	—	—	− 19,54	− 2,33	− 3,43	− 0,41
		kompleksometryczną po jonitacji Wofatytem P	829,50	833,58	837,41	± 4,00	833,50	—	—	− 5,12	− 0,61	+ 10,99	+ 1,34
2	Woda gruntowa	wagową	63,60	62,95	63,35	± 0,33	63,30	—	—	—	—	—	—
		jodometryczną	63,24	62,44	62,44	± 0,46	62,71	− 0,59	− 0,93	—	—	—	—
		kompleksometryczną	61,38	62,97	62,97	± 0,92	62,44	—	—	− 0,86	− 1,36	− 0,27	− 0,43
		kompleksometryczną po jonitacji Wofatytem P	63,35	61,77	63,35	± 0,92	62,82	—	—	− 0,48	− 0,76	+ 0,11	+ 0,17
3	Wyciąg wodny gleby brunatnej wytworzonej z piaskowców karbońskich	wagową	32,50	31,68	31,68	± 0,74	31,95	—	—	—	—	—	—
		jodometryczną	30,19	30,42	31,22	± 0,53	30,61	− 1,34	−4,19	—	—	—	—
		kompleksometryczną	bezpośrednio nie da się oznaczyć										
		kompleksometryczną po jonitacji Wofatytem P	31,64	30,04	31,63	± 0,92	31,10	—	—	− 0,85	− 2,66	+ 0,59	+ 1,93
4	Wyciąg wodny z gleby początkowego stadium rozwojowego wytworzonej z łupków i piaskowców karbońskich na przepalonym zwale kop. węgla „Gliwice“	wagową	1537,40	1539,80	1539,80	± 1,39	1539,00	—	—	—	—	—	—
		jodometryczną	1488,93	1480,92	1488,93	± 4,70	1486,26	− 52,74	− 3,43	—	—	—	—
		kompleksometryczną	1488,26	1487,14	1486,03	± 1,12	1487,14	—	—	− 51,86	− 3,37	+ 0,88	+ 0,06
		kompleksometryczną po jonitacji Wofatytem P	1508,72	1527,73	1527,73	± 11,00	1521,39	—	—	− 17,61	− 1,14	+ 35,13	+ 2,36

Oznaczenia SO_4'' w wodach gruntowych i wyciągach glebowych wykonano kompleksometrycznie według metody 1 i 2 oraz porównawczo metodami wagową i jodometryczną (tabl. VIII).

Różnice między wynikami uzyskanymi metodą wagową w porównaniu z kompleksometryczną według metody 1 wahają się w granicach od —1,36 do —3,37%, przy czym w próbce nr 3 oznaczenia K_{III} nie można było wykonać z uwagi na obecność związków barwnych.

Zgodność wyników między metodą wagową a kompleksometryczną po jonitacji Wofatytem P (metoda 2) są dużo większe, gdyż różnice wynoszą od —0,61 do —2,66%.

W roztworach o wyższych stężeniach SO_4'' (> 5 mval na jednostkę objętości) można zwiększyć dokładność oznaczeń przeprowadzając miareczkowanie K_{III} w nieobecności osadu $BaSO_4$ (odsączenie). Również użycie innych, bardziej ilościowo i selektywnie pracujących jonitów, w porównaniu z technicznie czystym Wofatytem P, może znacznie zwiększyć dokładność wyników analitycznych. Niestety brak innych typów jonitów nie pozwolił nam na stwierdzenie, w jaki sposób kształtuje się dokładność wyników analiz wyciągów glebowych przy użyciu kationitów jedno lub wielofunkcyjnych.

LITERATURA

1. Leick J., Das Wasser in der Industrie und Haushalt, Berlin (1948).
2. Leick J., „Permutittaschenbuch, Berlin (1948).
3. Benkenkamp J., Riemas W., Anal. Chem., **22**, 582 (1950).
4. Łurje J. J., Filippowa N. A., Zawod. Łab., **13**, 5 (1947).
5. Łurje J. J., Filippowa N. A., Zawod. Łab., **15**, 771 (1949).
6. Djurfeld R., Samuelson O., Acta Chem. Scand., **4**, 165 (1950).
7. Naumann W. C., Neue Wege der Wasseranalyse, Leipzig (1952).
8. Riabczikow D. J., Tierientiewa E. A., Usp. Chim., **19**, 220 (1950).
9. Tatur H., Nowakowski W., „Jonity" Warszawa 1955.
10. Błaszkowska Z., Kucharski J., Przem. Chem., **9**, 418 (1952).
11. Skawina T., Janiczek S., Gaz, Woda, **10**, 298 (1954).
12. Bachman S., Roczn. Gleb. IV, 216 (1955).
13. Coranz J. P., Deuel H., Helv. Chim. Act. XXXIX, **146**, 1221 (1956).
14. Deuel H., Hutschneker K., Über die Selektivitöt von Jonenausstauschern, Kali-Institut Bern (1954).
15. Świętosławski W., Przem. Chem., **41** (1950).
16. Błaszkowska Z., Szperl A., Przem. Chem., **169** (1951).
17. Wieriegina K. W., Poczw., **5**, 117 (1956).
18. Lubarskaja M. Ł., Gig. Sanit., **11**, 86 (1956).

С. ЯНИЧЕК, Т. СКАВИНА

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННООБМЕННЫХ СМОЛ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЧВ И ВОД

(Кафедра Грунтоведения Горно-Металлургической Академии — Краков)

Резюме

Приведено методику и проверено пригодность „Wofatyt P" для определения общего содержания минеральных кислот в водах и почвенных вытяжках, для определения суммарного содержания минеральных кислот в водах и почвенных вытяжках, а также для определения оснований. Применялся „Wofatyt P" и трилон Б для определения ионов SO_4'' в грунтовых водах и водных вытяжках почв. Указанные методы особенно пригодны в серийных определениях.

S. JANICZEK, T. SKAWINA

THE APPLICATION OF ION-EXCHANGERS TO THE CHEMICAL ANALYSIS OF SOILS AND GROUND WATERS

(Chair of Soil Science of the Mining and Metallurgical Academy — Kraków)

Summary

The paper deals with the methodics and the applicability of „Wofatit P" to the determination of the total content of mineral acids in water and water extracts of soils, to the determination of total content of mineral salts and alkalis. „Wofatit P" and Complexone III were applied to determine SO_4'' ions in ground waters and water extracts of soils. The above methods are particularly suitable to serial analyses.