

Օ. Բ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ն. Ռ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

ՏՐԻԼՈՆՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԲՈՒՅՍՆԵՐԻ ՄՈՆԵՐԱՅԻՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ներկայումս կոմպլեքսոնները համընդհանուր գործնական կիրառություն են ստացել [1]: Այն ներդրվել է նաև ագրոքիմիական հետազոտություններում [2]: Տրիլոնոմետրիկ տիտրացիան հնարավորություն է տալիս միկրո- և կիսամիկրո- որոշումներով պարզաբանել բույսերի սննդառության մի շարք հարցեր: Գիտական և գործնական մեծ նշանակություն ունի նաև տրիլոնոմետրիայի կիրառությունը բույսերի մոխրային անալիզում, որը, սակայն, վերջնականապես չի մշակված:

Հիմնվելով տրիլոնոմետրիկ տիտրացիայի վրա [1], մեր կողմից մշակվել է բույսի մոխրի մեջ կալցիումի, մագնեզիումի, երկաթի և ալյումինի որոշման ստորև նկարագրված արագ եղանակ:

Նախքան անալիզի ընթացքը նկարագրելը, անհրաժեշտ ենք համարում նշել հիշյալ էլեմենտների որոշմանը խանգարող հանգամանքները և նրանց վերացնելու միջոցները: Բույսերի մեջ կալցիումի և մագնեզիումի որոշմանը խանգարում է մոխրային լուծույթում ֆոսֆորաթթվի մեծ քանակությունը: Ֆոսֆորաթթուն ամոնիակային բուֆերի ներկայությամբ մագնեզիումի հետ նստում է $MgNH_4PO_2$ ձևով, որը մագնեզիումի կորստի պատճառ է դառնում: Կալցիումի և մագնեզիումի որոշմանը խանգարում են նաև երկաթի, ալյումինի և մանգանի որոշ քանակություններ, ուստի այդ էլեմենտների անջատումը նույնպես անհրաժեշտ է: Եվ վերջապես, կարևոր նշանակություն ունի անալիզվող լուծույթում կալցիումի և մագնեզիումի քանակական փոխհարաբերությունը: Երբեմն մոխրի մեջ մագնեզիումի քանակությունը ավելի շատ է, քան կալցիումինը (սերմերում): Այս պատճառով հիմնային միջավայրում ($pH=11-12$) մագնեզիումը նստում է $Mg(OH)_2$ -ի ձևով, որը աղսորբում է կալցիումի որոշ մասը: Այս երևույթը կանխելու համար կալցիումը զարձնում են լուծելի սախարատ [3]

Ֆոսֆորաթթվի խանգարող ազդեցությունը վերացնում են իոնիտների օգնությամբ, կամ տալիս են կոմպլեքսոն՝ ավելցուկով և ապա ետ են տիտրում: Նշված եղանակները մասսայական անալիզների ժամանակ պակաս կիրառելի են: Մեր կողմից ֆոսֆորաթթուն անջատվում է Fe^{3+} օգնությամբ: Լուծույթին տրվում է 1% $FeCl_3$, ավելցուկով, որից ֆոսֆորական թթուն ամոնիակային միջավայրում նստում է $FePO_4$ և $AlPO_4$ -ի ձևով, այստեղ չի բացառվում նաև $Mn_3(PO)_2$ -ի զոյացումը: Ֆոսֆորաթթվի անջատման այս եղանակը կիրառվում է ալյումինի որոշման ժամանակ, երբ երկաթի պարունակությունը լուծույթում քիչ է [4, 5]:

Քիմիապես մաքուր աղերից պատրաստված միկնույն լուծույթից, որը պարունակում է կալցիումի, մագնեզիումի, ֆոսֆորաթթվի, երկաթի և ալյումինի իոններ, նախապես նստեցրել ենք PO_4 , Fe և Al իոնները և ապա տրիլոնոմետրիկ:

հղանակով որոշել կալցիումի և մագնեզիումի քանակները: Անալիզից ստացված արդյունքները բերված են աղյուսակ 1-ում: Աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ կալցիումի և մագնեզիումի տրիլոնոմետրիկ որոշումը հնարավոր է ֆոսֆորաթթվի, երկաթի և ալյումինի ներկայությամբ, երբ լուծույթին ավելացվում է FeCl_3 և վերջիններս նստեցվում են ամոնիում հիդրօքսիդի միջոցով: Ստացված թվերի համեմատությունը հույս ներշնչեց, որ այս եղանակը հնարավոր է կիրառել բույսերի մոխրային անալիզում:

Աղյուսակ 1

Կալցիումի և մագնեզիումի որոշման արդյունքները
ֆոսֆորաթթվի, երկաթի և ալյումինի ներկայությամբ

Որոշումների համարը №	Լուծույթի մեջ եղիլ է (մգ)					Հայտնաբերվել է (մգ)		Շեղումը (մգ) ±
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	P_2O_5	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
1	2,00	—	—	—	—	2,00	—	0,00
2	—	1,20	—	—	—	—	1,20	0,00
3	1,50	0,27	—	—	—	1,50	0,28	0,00 —0,01
4	0,50	0,90	—	—	—	0,51	0,89	+0,01 —0,01
5	0,45	0,81	—	—	1,00	0,45	0,80	0,00 —0,01
6	0,40	0,72	0,38	—	1,00	0,39	0,71	—0,01 —0,01
7	0,35	0,63	0,38	0,09	1,00	0,35	0,64	0,00 +0,01

Կալցիումի և մագնեզիումի որոշումը: Մոխրային էլեմենտների տրիլոնոմետրիկ անալիզի մեր կողմից առաջարկված մեթոդը՝ փորձարկվել է առվույտից, կորնզանից, ցորենից, դարուց ստացված մոխիրների նմուշներում: Այս բույսերի տարրեր մասերի մոխրից ստացված լուծույթներում կալցիումը և մագնեզիումը որոշվել են նաև ընդունված եղանակներով (կալցիումը՝ մանգանոմետրիկ, մագնեզիումը՝ կշռային): Անալիզների արդյունքները բերված են աղյուսակ 2-ում:

Աղյուսակ 2

Բուսական մոխիրներում կալցիումի և մագնեզիումի
համեմատական որոշման արդյունքները

Բույսերը և նրանց մոխրացված մասը		CaO			MgO		
		մանգանոմետրիկ	տրիլոնոմետրիկ	շեղումը ±	կշռային	տրիլոնոմետրիկ	շեղումը ±
Գարնանա-ցան ցորեն	հատիկ	2,10	2,10	0,00	17,00	16,85	—0,15
	ծղոտ	4,00	3,95	—0,05	2,00	2,20	+0,20
Աշնանացան ցորեն	հատիկ	2,58	2,56	—0,02	16,00	15,56	—0,44
	ծղոտ	4,60	4,55	—0,05	2,51	2,40	—0,11
Դարի	հատիկ	4,00	3,95	—0,05	13,50	13,40	—0,10
	արմատ	19,00	18,90	—0,10	4,20	4,14	—0,06
Առվույտ	սերմ	5,04	4,95	—0,09	14,45	14,43	—0,02
	տերև	27,23	27,20	—0,03	5,00	5,34	0,34
	ցողուն	18,55	18,50	—0,05	3,01	2,94	—0,06
	արմատ	7,56	7,54	—0,02	4,00	4,09	+0,09
Կորնզան	սերմ	17,36	17,40	+0,04	41,80	41,0	+0,01
	վերերկրյա մաս	32,76	33,00	+0,24	14,58	14,60	+0,02

Աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ բույսերի մոխրի մեջ կալցիումի և մագնեզիումի տրիլոնոմետրիկ որոշման արդյունքները շատ քիչ են շեղվում դասական եղանակներով ստացված թվերից: Հետևաբար, բույսերի մոխրի մեջ կալցիումը և մագնեզիումը կարելի է որոշել տրիլոնոմետրիկ եղանակով:

Կալցիումի որոշման ընթացքը: Վերցնել 0,2 գ բուսական մոխիր, ընդունված ձևով մշակել, ծավալը հասցնել 100 մլ-ի: Պատրաստի լուծույթից 10 մլ տեղափոխել 25—50 մլ տարողության քիմիական բաժակի մեջ, ավելացնել 0,5—1 մլ երկաթ քլորիդի 1%-անոց աղաթթվային լուծույթ, ապա լուծույթը անմիջապես տաքացնել մինչև եռալը և զգուշությամբ կաթիլ-կաթիլ ավելացնել 10% NH_4OH մինչև $\text{Fe}(\text{OH})_3$ գորշ գույնի փաթիլանման նստվածքի անջատվելը: Տալ 1—2 կաթիլ ամոնիում հիդրօքսիդի ավելցուկ (ընդ որում խուսափել շատ ամոնիակ ավելացնելուց): Լուծույթը կրկին եռացնել մի քանի վայրկյան ու տաք վիճակում ֆիլտրել անմոխիր ֆիլտրի միջով: Բաժակը և ֆիլտրի վրայի նստվածքը 10—15 անգամ լվանալ ամոնիումի նիտրատ պարունակող տաք ջրով (NH_4NO_3 մի քանի բյուրեղ 1 լ ջրում) մինչև 100—150 մլ ծավալը [6]: Ֆիլտրատին ավելացնել 2 մլ 2 ն. NaOH , եռացնել մոտ 5 րոպե՝ ամոնիակը հեռացնելու համար: Այնուհետև կուբայի պարունակությունը հովացնել և կոնգո կարմիր թղթի ներկայությամբ NH_4OH -ի ավելցուկը չեզոքացնել նույն խտության աղաթթվով: Ստացված լուծույթին ավելացնել 2 մլ 10% սախարոզա (հատկապես սերմերի անալիզի ժամանակ) և թթվի մնացորդը չեզոքացնել նույն նատրիումի հիդրօքսիդով մինչև թղթի կարմրելը: Լրացուցիչ տալ 2 մլ 2 ն. NaOH և մուրեքսիդի ներկայությամբ տիտրել տրիլոն F 0.01 ն. լուծույթով՝ մինչև լուծույթի կարմրա-վարդագույնից փոխանցումը մանիշակագույնի: Մոխրի մեջ կալցիումի օքսիդի պարունակությունը հաշվել հետևյալ բանաձևով՝

$$\% \text{CaO} = 1.4 \text{ VF},$$

որտեղ՝

V—տիտրման համար ծախսված տրիլոն F -ի ծավալն է՝ մլ,

F—տրիլոն F -ի տիտրի ուղղման գործակիցն է,

1,4—անալիզի տվյալ պայմաններին համապատասխանող գործակիցն է:

Մագնեզիումի որոշման ընթացքը: Կալցիումը որոշելուց հետո նույն լուծույթին կաթիլ-կաթիլ ավելացնել 2 ն. HCl մինչև կոնգո կարմիր թղթի կապտելը, լրացուցիչ տալ ևս մի քանի կաթիլ աղաթթու: Այս դեպքում աղաթթվի ներգործությամբ մուրեքսիդը գունաթափվում է: Ավելացրած աղաթթվի ավելցուկը չեզոքացնել 10% NH_4OH և 2 մլ ամոնիակային բուֆերի միջավայրում (54 դ NH_4Cl և 350 մլ 25% HN_4OH խառնուրդը 1 լիտրում), ET—00 ինդիկատորի առկայությամբ տիտրել տրիլոն F -ի 0.01 ն. լուծույթով մինչև գինու կարմրավուն գույնի փոխանցումը կապտաերկնագույնի: MgO -ի պարունակությունը մոխրի մեջ հաշվել հետևյալ բանաձևով՝

$$\% \text{MgO} = \text{VF},$$

որտեղ՝

V—տիտրման համար ծախսված տրիլոն F . ծավալն է՝ մլ.

F—տրիլոն F -ի տիտրի ուղղման գործակիցն է:

Երկաթի և ալյումինի որոշումը: Մինչև այժմ բույսի մեջ երկաթի և ալյումինի որոշման տրիլոնամետրիկ եղանակը մշակված չի եղել: Երկաթի և ալյումինի

տրիլոնոմետրիկ որոշումը ըստ Բաշկիրցևայի, կիրառվում է տարբեր հանքաքարերի անալիզում [6]։ Այս եղանակը մեր կողմից փորձարկվել է բույսերի մոխրային անալիզում, որի համար կատարվել են բազմաթիվ համեմատական անալիզներ։ Բույսերի մոխրի մեջ երկաթը որոշվել է կոլորիմետրիկ՝ (ՓՅԿ-Մ) սուլֆոսալիցիլաթթվի ռեակցիայով, իսկ ալյումինը՝ ալյումինոնով (վիզուալ) և ապա տրիլոնոմետրիկ։ Բույսերի մոխրի մեջ երկաթի և ալյումինի համեմատական որոշման արդյունքները բերված են աղյուսակ 3-ում։

Աղյուսակ 3

Բույսերի մոխրում երկաթի և ալյումինի
համեմատական որոշման արդյունքները

Բույսը և նրա մասը		Fe ₂ O ₃			Al ₂ O ₃		
		կոլորի- մետրիկ	տրիլոնո- մետրիկ	շեղումը ±	կոլորի- մետրիկ	տրիլոնո- մետրիկ	շեղումը ±
Գարնանա- ցան ցորեն Գարի	հատիկ	հետքեր	հետքեր	0,00	0,90	0,91	+0,01
	ծղոտ	հետքեր	հետքեր	0,00	1,33	1,33	0,00
	հատիկ	0,35	0,41	+0,06	3,60	3,59	-0,01
	արմատ	3,95	3,90	-0,05	7,00	6,78	-0,22
Առվույտ	սերմ	չկա	չկա	0,00	1,35	1,33	-0,02
	տերև	չկա	չկա	0,00	չկա	չկա	0,00
	ցողուն	1,92	1,93	+0,01	4,18	4,17	-0,01
	արմատ	1,58	1,60	+0,02	8,20	8,17	-0,03

Աղյուսակում բերված տվյալներից երևում է, որ երկաթի և ալյումինի քանակությունը անալիզի ենթարկված բույսերում համեմատաբար քիչ է, ընդ որում նրանց համեմատական որոշումները ցույց են տալիս, որ տրիլոնոմետրիկ տիտրացիան կարելի է կիրառել բույսերի մոխրային անալիզում նաև երկաթի և ալյումինի համար։

Երկաթի որոշման ընթացքը։ Սկզբնական լուծույթից վերցնել 10 մլ, տեղափոխել 100—150 մլ կոնաձև կուլրայի մեջ, կոնգո կարմիր թղթի ներկայությամբ շեղորացնել 10% ամոնիումի հիդրօքսիդով։ Ավելացնել 5 մլ 1 ն. HCl և թորած ջրով ծավալը հասցնել 50 մլ։ Այնուհետև տաքացնել մինչև եռալը ու տիտրել տրիլոն Բ-ի 0,01 ն. լուծույթով, 2 մլ 10% սուլֆոսալիցիլաթթվի առկայությամբ։ Ինչև լուծույթի կարմրամանիշակադուլնի անգունացումը։ Նթի երկաթի պարունակությունը շատ է, փոխանցումը լինում է դեպի զեղնակիտրոնադուլնը։ Fe₂O₃-ի պարունակությունը մոխրի մեջ հաշվել հետևյալ բանաձևով՝

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 1.36 \text{ VF}$$

որտեղ՝

V — տիտրման համար ծախսված տրիլոն Բ-ի ծավալն է՝ մլ.

F — տրիլոն Բ-ի տիտրի ուղղման գործակիցն է.

1,36 — անալիզի տվյալ պայմաններին համապատասխանող գործակիցն է։

Ալյումինի որոշման ընթացքը։ Երկաթը որոշելուց հետո կուլրայի պարունակությունը ավելացնել 10 մլ 0,01 ն. տրիլոն Բ-ի լուծույթ (տրիլոն Բ-ի քանակությունը 2—10 մլ-ով ավելի պետք է լինի, քան լուծույթի մեջ եղած ալյումինը)։ Լուծույթը տաքացնել մինչև եռալը և տաք վիճակում, կոնգո կարմիր թղթի ներկայությամբ շեղորացնել 5% NH₄OH: Հետո ավելացնել 10 մլ աջեռասու-

լին բուֆեր՝ $\text{pH} = 4.8$ (CH_3COONa -ի, 540 գ 1 լիտրում խառնել 1 լ 2 ն. CH_3COOH -ի հետ, խառնուրդը պահել լավ փակվող ամանում)։ Կուլրան թողնել, որ հովանա մինչև սենյակի ջերմաստիճանը, և տրիլոն Բ-ի ավելցուկը հատիտրել հոսարժեք երկաթի սուլֆատի 0,01 ն. լուծույթով, մինչև հաստատուն զեղնատաղլուսագույն դառնալը (սկզբում զեղնում է, ապա փոխվում զեղնա-նարնջագույնի կամ զեղնատաղլուսագույնի)։ Իմանալով հատիտրած տրիլոնի քանակություները ավելացրածի նկատմամբ, տարբերությամբ կարելի է հաշվել Al_2O_3 -ի պարունակություները հետևյալ բանաձևով՝

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,855 (VF - V_1F_1),$$

որտեղ՝

V — ավելացրած տրիլոն Բ-ի ծավալն է՝ մլ.

F — տրիլոն Բ-ի լուծույթի տիտրի ուղղման գործակիցն է.

V_1 — հատիտրման վրա ծախսված երկաթի լուծույթի ծավալը՝ մլ.

F_1 — երկաթի աղի լուծույթի տիտրի ուղղման գործակիցն է.

Երկաթի և ալյումինի որոշման ժամանակ տրիլոն Բ-ի տիտրի ուղղման գործակիցը պետք է որոշել ըստ հոսարժեք երկաթի աղի՝ կշռային եղանակով։

Բույսերի մոխրային էլեմենտների որոշման ընթացքում պետք է դնել ստուգիչ կամ «կույր անալիզ»։

Եզրակացություններ՝ մեր ուսումնասիրություններից պարզվել է, որ բույսերի մոխրային էլեմենտներից՝ կալցիումը, մագնեզիումը, երկաթը և ալյումինը կարելի է որոշել տրիլոնոմետրիկ եղանակով։ Բույսերի մոխրային էլեմենտների որոշման տրիլոնոմետրիկ եղանակը կարելի է կիրառել մասսայական անալիզների ժամանակ։

Մոխրի մեջ կալցիումի և մագնեզիումի որոշման ժամանակ ֆոսֆորաթթվի խանգարող ազդեցությունը հնարավոր է վերացնել լուծույթին երկաթի քլորիդ ավելացնելով։

Եթե մագնեզիումի քանակությունը շատ է, ապա կալցիումի որոշման ժամանակ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ի կողմից կալցիումի ադսորբցիան կանխելու նպատակով, լուծույթին ավելացնել 2 մլ 10% սախարոզա։ Նույն լուծույթում կալցիումից հետո կարելի է որոշել մագնեզիումը՝ մուրեքսիդը աղաթթվով գունաթափելուց հետո։

Երկաթի և ալյումինի որոշման տրիլոնոմետրիկ եղանակն ըստ Բաշկիրցե-վայի կարելի է կիրառել բույսերի մոխրային անալիզում։

Բույսերի մոխրի մեջ՝ կալցիումի, մագնեզիումի, երկաթի և ալյումինի տրիլոնոմետրիկ անալիզն իր տեղը կրճնի նույն նմուշից՝ ազոտի, ֆոսֆորի, կալիումի, կալցիումի որոշման մեր կողմից մշակված եղանակների շարքում։

Բույսերի մոխրային անալիզում կիրառելով տրիլոնոմետրիկ տիտրացիան, աշխատանքային օրվա ընթացքում, մոխրացումից հետո հնարավոր է կալցիումի և մագնեզիումի կամ երկաթի և ալյումինի 30—40 որոշում կատարել՝ պահպանելով անալիզի ճշտությունը։

Տրիլոնոմետրիկ տիտրացիայի կիրառման շնորհիվ անալիզի այս եղանակը կարելի է լայնորեն օգտագործել բույսերի մոխրի կազմն ուսումնասիրելու ժամանակ։

Հայկական ՍՍՌ ԳԱ

Ագրոքիմիայի լաբորատորիա

Ստացվել է 17.1V. 1961 թ.

Օ. Բ. ГАСПАРЯН, Н. Բ. МЕЛКОНЯН

ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ
ЗОЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ РАСТЕНИЙ

Р е з ю м е

Применение трилонометрии в зольном анализе растений имеет большое практическое значение. В настоящей работе мы пытались использовать трилонометрическое определение некоторых элементов применительно к зольному анализу растений. В результате многочисленных сравнительных анализов было установлено, что из зольных элементов растений трилонометрически можно определять—кальций, магний, железо и алюминий. Причем разрабатываемый метод можно применять для массовых анализов.

В одном и том же растворе после кальция можно определять магний, обесцвечиванием мурексида соляной кислотой. Если в анализируемом растворе количество магния больше, чем кальция, то прибавляют сахарозу (с целью устранения адсорбции кальция со стороны гидрата окиси магния). При определении кальция и магния в золе растений, мешающее действие фосфорной кислоты устраняется прибавлением раствора хлористого железа.

Для трилонометрического определения железа и алюминия в зольном анализе растений (в одном и том же растворе) мы применили методику, разработанной Башкирцевой.

Трилонометрическое определение зольных элементов растений дополняет разработанную нами методику определения N, P, K, Ca из одной навески.

Применение трилонометрии в зольном анализе растений повышает производительность анализа. За рабочий день можно выполнить 30—40 определений кальция и магния, столько же железа и алюминия. Точность анализов при этом высокая.

Исходя из вышеуказанного можно рекомендовать широкое применение трилонометрического титрования в зольном анализе растений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агрохимические методы исследования почв. III изд. М., 1960.
2. Комплексометрия. Изд. хим. лит., М., 1958.
3. Стюикель Т. Б. и Якимец Е. М. Заводская лаборатория, 1, 1958.
4. Анализ минерального сырья, Л., 1959.
5. Гиллебранд В. и Лендель Г. Практическое руководство по неорганическому анализу, М., 1937.
6. Башкирцева А. А., Якимец Е. М. О трилонометрическом определении алюминия. Зав. лаборатория, 10, 1959.
7. Гаспарян О. Б. Изв. АН АрмССР биол. науки XIV, 2, 1961.
8. Калужская В. М. Руководство по зольному анализу растений, М., 1959.