

**ДОСЛІДЖЕННЯ ІОНОСЕЛЕКТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ ДЛЯ  
ВИМІРЮВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ МІНЕРАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У  
ЖИВИЛЬНОМУ РОЗЧИНІ**

*О. Ю. Синявський, кандидат технічних наук, доцент*

*В. В. Савченко, кандидат наук, доцент*

*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

*e-mail [vit1986@ukr.net](mailto:vit1986@ukr.net)*

**Анотація.** Дослідження проводилися з метою встановлення можливості застосування іоноселективних електродів у системах автоматичного контролю концентрації мінеральних елементів у живильних розчинах гідропонних теплиць. Були проведені дослідження селективності електродів, впливу температури на потенціал електрода, дрейфу потенціалу та часу відгуку електрода. Встановлено, що нітратний, калійний, кальцієвий, амонійний, натрієвий та хлоридний електроди мають достатню селективність до потенціалвизначаючого іона в живильних розчинах. На потенціал електрода впливає температура розчину, що вимагає застосування автоматичної температурної компенсації. Твердоконтактні електроди мають менший дрейф потенціалу та час відгуку порівняно з електродами з рідинним контактом. Твердоконтактні іоноселективні електроди можуть застосовуватися в системах автоматичного контролю концентрації мінеральних елементів у живильних розчинах.

**Ключові слова:** *живильний розчин, гідропоніка, іоноселективний електрод, селективність електрода, дрейф потенціалу, час відгуку*

**Актуальність.** Нині в овочівництві закритого ґрунту значного поширення набуло вирощування рослин гідропонним методом.

Найважливішими факторами при безґрунтовому вирощуванні рослин є кислотність (рН) та концентрація мінеральних елементів в живильному розчині, які необхідно підтримувати на оптимальному рівні протягом всього періоду вегетації.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Нині проводять коригування живильних розчинів на основі хімічних аналізів, які виконуються агрохімічною лабораторією.

Аналіз методик визначення концентрації мінеральних елементів у живильних розчинах показує, що в масових агрохімічних аналізах застосовується обмежена кількість методів і технічних засобів, а саме: візуальна і фотоколориметрія, полум'яна фотометрія, ядерно-абсорбційна спектрометрія, потенціометричний метод і різні види титрування [1].

Загальними недоліками приладів, що базуються на оптичних методах аналізу, є недостатня для агрохімічного аналізу продуктивність вимірювання, високі трудозатрати на підготовку проби і обробку результатів вимірювань, конструктивна складність, яка зумовлює високу вартість техніки і як наслідок високу вартість аналізу. Крім того, дискретність відбору проб не дозволяє здійснювати безперервний контроль за зміною параметрів живильного розчину і своєчасно здійснювати його коригування, оскільки за період між аналізами рН розчину змінюється на 0,7-0,8 одиниць, а концентрація мінеральних елементів на 60-90 % [2], хоча відхилення концентрації окремого елемента на 30 % від оптимального його значення викликає порушення поглинання рослинами інших елементів [3], що призводить до зниження врожайності та якості продукції.

У зв'язку з цим виникла необхідність у розробці обладнання, яке забезпечує автоматичний контроль концентрації мінеральних елементів у живильному розчині.

**Мета дослідження** – встановлення можливості застосування іоноселективних електродів для визначення концентрації мінеральних елементів у живильних розчинах.

**Матеріали і методи дослідження.** Оскільки живильний розчин є багатокомпонентним розчином, виникла необхідність у дослідженні селективності електродів до всіх основних іонів, які знаходяться в розчині.

В основі вимірювань за допомогою іоноселективних електродів покладено модифіковане рівняння Нікольського, яке є залежністю потенціалів іоноселективних електродів від активності іонів, концентрація яких визначається, та заважаючих іонів [4]:

$$E = E_0 \pm 2,3 \frac{RT}{Z_i F} \left( a_i + \sum_{j=1}^n k_{ij} a_j^{z_i/z_j} \right), \quad (1)$$

де  $E$  – потенціал електрода, В;  $E_0$  – стандартний потенціал, В;  $R$  – універсальна газова стала, Дж/моль К;  $T$  – температура розчину, К;  $z_i, z_j$  – заряди відповідно іонів, що визначаються, та заважаючих іонів;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $a_i, a_j$  – активності іонів, концентрація яких визначається, та заважаючих іонів відповідно, моль;  $k_{ij}$  – коефіцієнт селективності.

Визначення коефіцієнта селективності необхідно проводити при тих концентраціях і співвідношеннях іонів, які є в досліджуваних розчинах [4]. Визначення селективності електродів в живильних розчинах доцільно проводити, використовуючи теорію планування експерименту [5].

За значення факторів приймалися концентрації іонів, які входять до складу живильних розчинів: амонію, калію, натрію, кальцію, магнію, нітратного, фосфатного, сульфатного та хлоридного іонів. За значення верхнього рівня фактора приймалися максимальна концентрація іонів у розчинах, за значення нижнього рівня – мінімальна концентрація, за значення функції відгуку – параметр:

$$Y = (E - E_0) / S. \quad (2)$$

Температуру розчинів у процесі досліджень підтримували постійною на рівні  $25 \pm 0,5$  °С.

Як впливає із рівняння (1), потенціал іоноселективного електродів залежить від температури, зміна якої викликає зміну крутості електродної функції:

$$\Delta S = a_t \Delta T. \quad (3)$$

де  $a_t$  – коефіцієнт.

Залежність потенціалів іоноселективних електродів від температури знімали при розміщенні їх в розчині Зонневальда для томатів. Температуру розчину змінювали в межах 10 – 50 °С. При цьому вимірювали значення потенціалів для кожного типу досліджуваних електродів. Одержані

експериментальні дані оброблювали методом найменших квадратів. У результаті отримували залежності:

$$E = E_n + a\Delta T, \quad (4)$$

де  $E_n$  – значення потенціалу електродної пари при початковій температурі;  $\Delta T$  – приріст температури;  $a$  – коефіцієнт.

При дослідженні дрейфу стандартного потенціалу електродів їх розмішували в живильному розчині Зонневальда для томатів. Температура розчину підтримувалася постійною  $20 \pm 0,1$  °С. Потенціали електродів вимірювалися протягом дня через одну годину. Дослідження проводили протягом місяця.

При визначенні часу відгуку [5] за допомогою самописного потенціометра НЗ38 записували функцією відгуку електрода, тобто залежність ЕРС від часу при перенесенні електрода в досліджуваний розчин із розчинів зберігання і дистильованої води. Концентрація розчинів була  $10^{-3}$  і  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>; температура – 20°С.

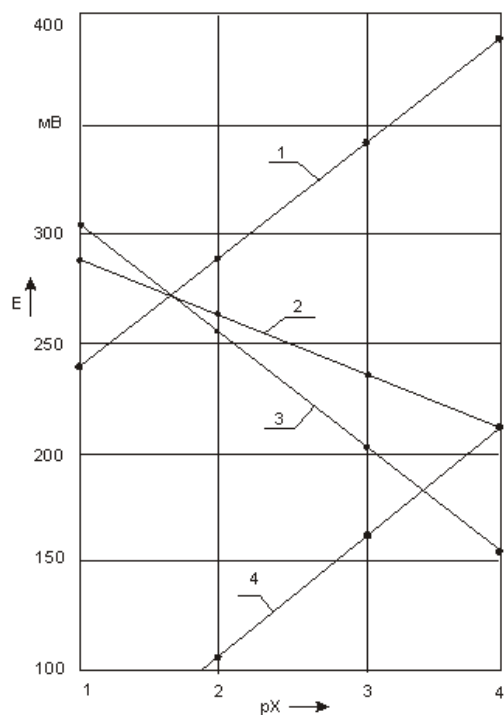
**Результати досліджень та їх обговорення.** Проведені дослідження показали, що потенціали нітратного, калійного, кальцієвого і хлоридного електродів в живильних розчинах залежать від концентрації лише потенціалвизначаючих іонів (рис. 1). Залежність їх потенціалів від концентрації іонів описується рівнянням:

$$E = E_0 \pm SpX, \quad (5)$$

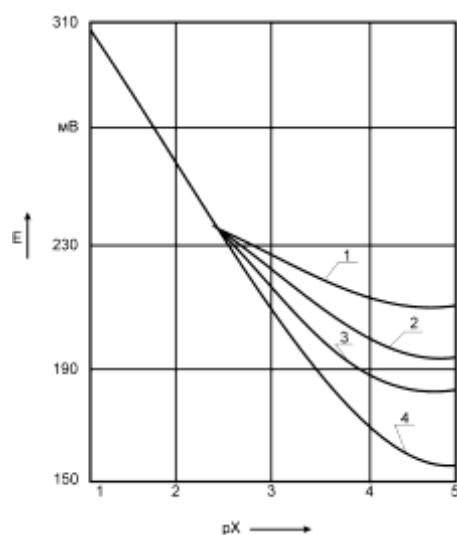
де  $S$  – крутість електродної функції;  $pX$  – від'ємний десятковий логарифм активності іона в розчині.

Потенціал амонійного іоноселективного електрода залежить як від активності іонів амонію, так і частково від концентрації іонів калію (рис.2). Коефіцієнт селективності амонійного електрода до іона калію складає 0,1, а залежність ЕРС від активності іонів в розчині має вигляд:

$$E = E_0 + S \lg (a_{NH_4^{++}} + 0,1 a_K). \quad (6)$$



**Рис.1. Залежність потенціалу електрода від концентрації потенціалвизначаючого іону в живильних розчинах:**  
 1 – нітратного; 2 – кальцієвого; 3 – калійного; 4 – хлоридного



**Рис. 2. Залежність потенціалу амонійного електрода від концентрації іонів амонію за концентрації іонів калію:**  
 1 – 0,01M; 2 – 0,05M; 3 – 0, 03M; 4 – 0,001M

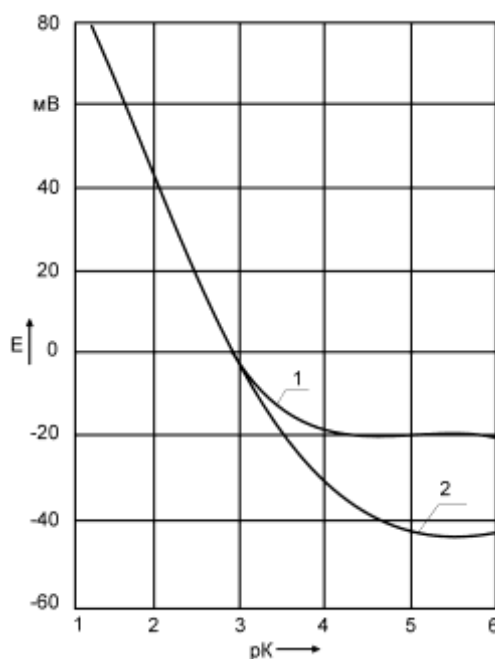
Скляний електрод типу ЭСЛ-91-07, який застосовують для визначення концентрації іонів калію, має недостатню селективність по відношенню до іонів амонію (рис. 3). За експериментально отриманими даними визначили коефіцієнт селективності, який складає 0,2. При цьому залежність ЕРС від активності іонів в розчині має вигляд:

$$E = E_0 + S \lg (a_{K^+} + 0,2a_{NH_4^+}). \quad (7)$$

Скляний електрод ЭСЛ-51-07, який використовується для визначення концентрації іонів натрію, має більшу селективність до іонів водню, але при значеннях  $pH < 6$  потенціал електрода практично однозначно визначається активністю іонів натрію.

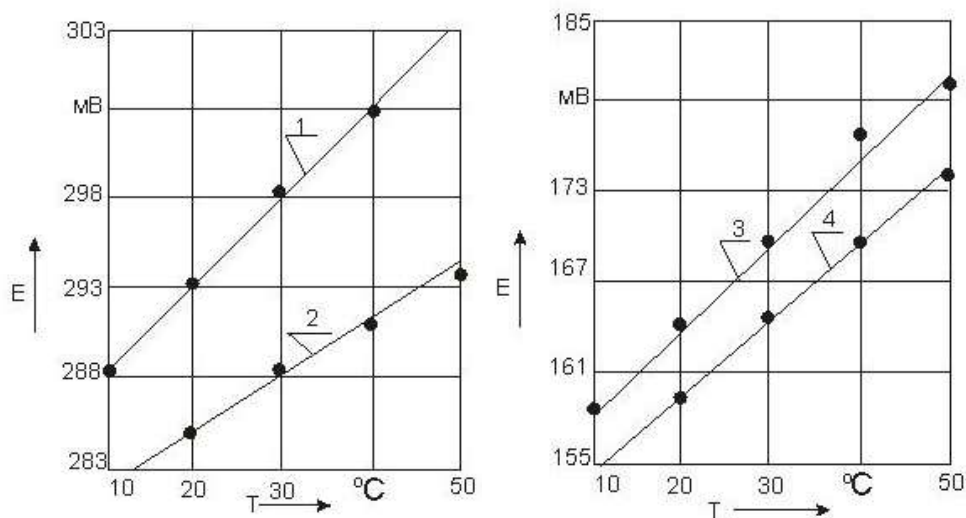
Електрод для визначення жорсткості води має однакову селективність до іонів кальцію і магнію. Проведені дослідження показали, що потенціал (Ca+Mg) - електрода в живильному розчині визначається рівнянням:

$$E = E_0 + S \lg (a_{Ca^{2+}} + a_{Mg^{2+}}). \quad (8)$$



**Рис. 3. Залежність потенціалу скляного електрода ЭСЛ-91-07 від концентрації іонів калію за концентрації іонів амонію:**

1 – 0,004M; 2 – 0,001M



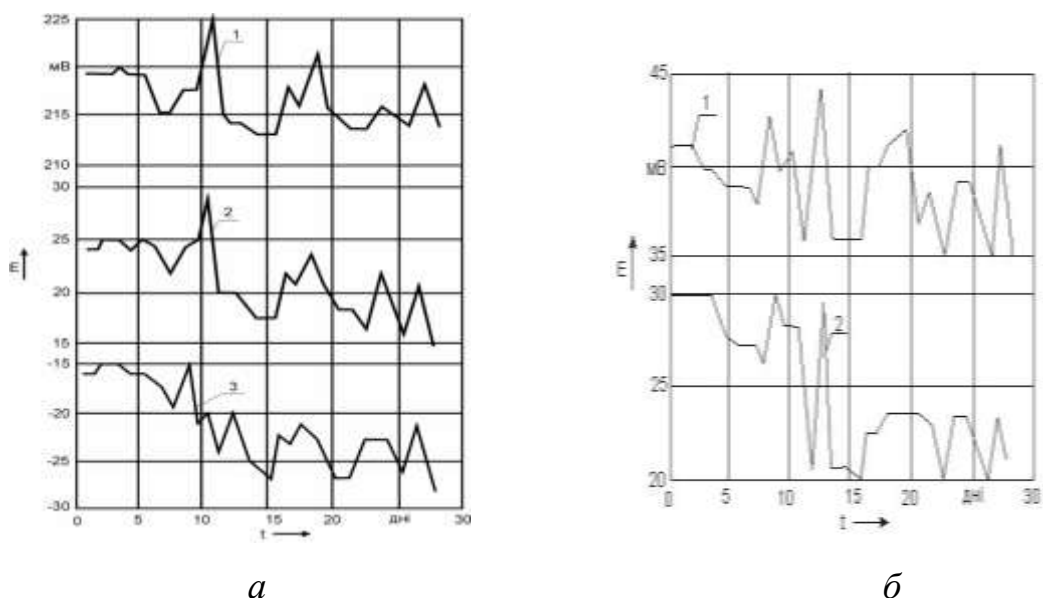
**Рис.4. Залежності потенціалу твердоконтактних іоноселективних електродів від температури:**

1 – нітратного; 2 – кальцієвого; 3 – хлоридного; 4 – калійного

Залежності потенціалу електрода, внесеного в живильний розчин Зонневальда, від температури для твердоконтактних електродів мають лінійний характер (рис. 4). За експериментальними даними був визначений коефіцієнт температурної поправки, який становить при вимірюванні концентрації одновалентних іонів  $0,2 \text{ мВ//К}\cdot\text{рХ}$  двохвалентних іонів –  $0,1 \text{ мВ//К}\cdot\text{рХ}$ .

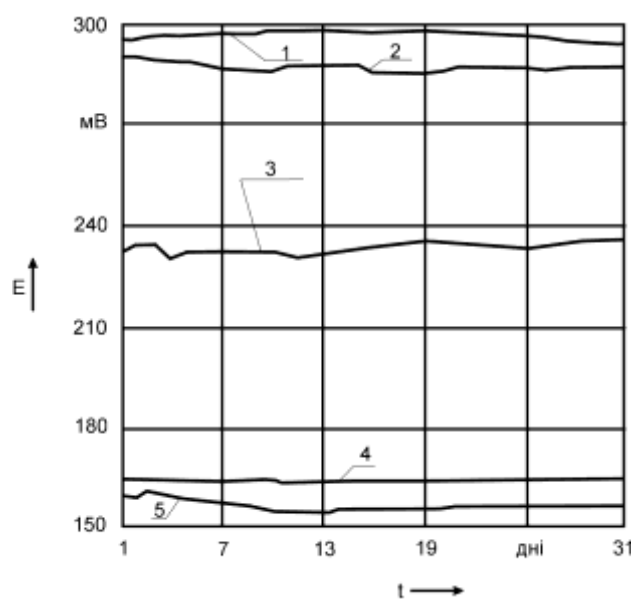
Зміна потенціалів електродів з рідинною мембраною протягом місяця наведені на рис. 5. Іоноселективні електроди з рідинною мембраною мають значний дрейф стандартного потенціалу, який протягом місяця досягає 15 мВ. Протягом робочого дня він не перевищує 1 мВ. Тому градування електродні системи необхідно щоденно перед початком роботи.

Зміна потенціалів твердоконтактних нітратного, кальцієвого амонійного, калійного і хлоридного електродів протягом місяця наведені на рис. 6. Як впливає із цих залежностей, зміна потенціалів цих електродів протягом місяця не перевищує 5 мВ. Твердоконтактні електроди характеризуються набагато більшою стабільністю потенціалів електродів, ніж електроди з рідинним контактом.



**Рис. 5. Дрейф потенціалів іоноселективних електродів з рідинним контактом протягом місяця:**

*а:* 1 – нітратного; 2 – калійного; 3 – амонійного; *б:* 1 – кальцієвого; 2 – натрієвого

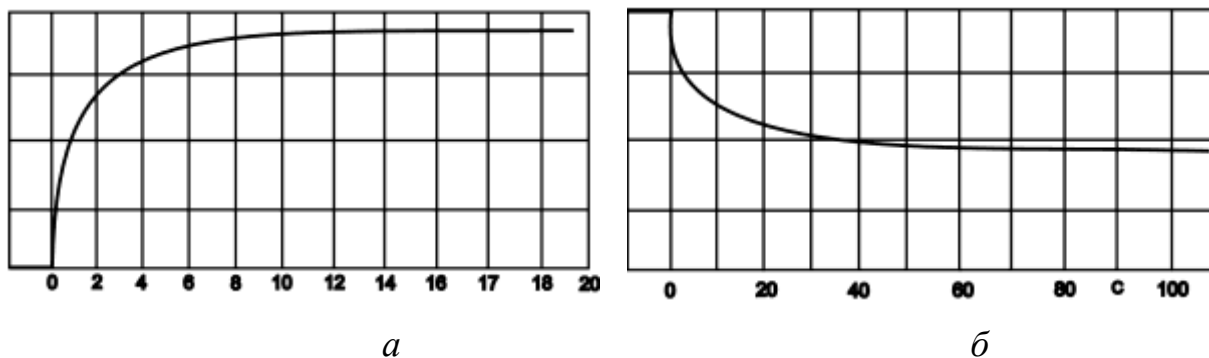


**Рис. 6. Дрейф потенціалів твердоконтактних іоноселективних електродів протягом місяця:**

1 – нітратного; 2 – кальцієвого; 3 – амонійного; 4 – хлоридного; 5 – калійного



Зміна потенціалу іоноселективного електрода при перенесенні його із дистильованої води в розчин з концентрацією  $10^{-3}$  М показана на рис. 7, а, а із розчину з концентрацією іона  $10^{-1}$  М – на рис.7, б.



**Рис.7. Зміна потенціалу іоноселективного електрода в часі при перенесенні його із дистильованої води в розчин з концентрацією  $10^{-3}$  М (а) та із розчину з концентрацією  $10^{-1}$  М (б)**

Встановлено, що при перенесенні електрода з розчину меншої концентрації в розчин з більшою концентрацією час відгуку значно менший, ніж при перенесенні в зворотному порядку, причому час відгуку суттєво залежить від градієнта концентрацій в розчинах.

Найменший часу відгуку спостерігається при перенесенні електрода з дистильованої води в живильний розчин (1,5–12,0 с). Час відгуку при перенесенні електрода в живильний розчин з розчину зберігання  $10^{-1}$  М для електродів з рідинним контактом досягає 2,5 хв, а для твердоконтактних електродів не перевищує 1 хв.

**Висновки і перспективи.** Проведені дослідження метрологічних характеристик іоноселективних електродів показали, що їх можна застосовувати в системах автоматичного контролю концентрації амонійного і нітратного азоту, калію, кальцію, магнію, натрію, хлориду в живильних розчинах. Переваги мають електроди з твердим контактом, бо вони мають менший дрейф потенціалу та час його встановлення.

### Список використаних джерел

1. Русин Г. Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / Г. Г. Русин. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 с.
2. Выращивание овощей в гидропонных теплицах / Под ред. Д. Д. Крылова. – К.: Урожай, 1977. – 128 с.
3. Алиев Э.А. Выращивание овощей в гидропонных теплицах / Э. А. Алиев. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – К.: Урожай, 1985. – 160 с.
4. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / [Б. П. Никольский, Н. А. Смирнова, М. Ю. Панов и др.]; под ред. акад. Б. П. Никольского – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
5. Адлер Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова. – М.: Наука, 1976. – 278 с.
6. Синявський О. Ю. Автоматичне керування мінеральним живленням рослин у гідропонних теплицях / О. Ю. Синявський, В. В. Савченко. – К.: ЦП «КОМПРИНТ», 2016. – 249 с.

### References

1. Rusin, G. G. (1990). Fiziko-khimicheskiye metody analiza v agrokhimii [Physico-chemical methods of analysis in agro chemistry]. Moskow, Agropromizdat, 303.
2. Krylov, D.S. ed. (1977). Vyrashchivaniye ovoshchey v gidroponnykh teplitsakh [Cultivation of vegetables in hydroponic greenhouses] . Kyiv, Urozhay, 128.
3. Aliyev, E.A. (1985). Vyrashchivaniye ovoshchey v gidroponnykh teplitsakh [Cultivation of vegetables in hydroponic greenhouses]. Kyiv, Urozhay, 160.
4. Nikol'skiy, B. P, Smirnova, N. A., Panov, M. Y. (1987). Fizicheskaya khimiya. Teoreticheskoye i prakticheskoye rukovodstvo [Physical chemistry. Theoretical and practical guidance ]. Leningrad, Khimiya, 880.
5. Adler, YU. P., Markova, E. V. (1976). Planirovaniye eksperimenta pri poiske optimal'nykh usloviy [Planning an experiment in search of optimal conditions ]. Moskow, Nauka, 278.
6. Syniavskiy, O. Yu, Savchenko, V. V. (2016). Avtomatychne keruvania mineralnym zhyvlenням roslын u hidroponnykh teplytsiakh [Automatic control for mineral nutrition of plants in hydroponic greenhouses]. Kyiv, KOMPRYNT, 249 .

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИТАТЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ

*А. Ю. Синявский, В. В. Савченко*

**Аннотация.** *Исследования проводились с целью установления возможности применения ионоселективных электродов в системах автоматического контроля концентрации минеральных элементов в питательных растворах гидропонных теплиц. Были проведены исследования*

селективности электродов, влияние температуры на потенциал электрода, дрейф потенциала и время отклика электрода. Установлено, что нитратный, калийный, кальциевый, аммонийный, натриевый и хлоридный электроды имеют достаточную селективность к потенциалоопределяющему иону в питательных растворах. На потенциал электрода влияет температура раствора, что требует применения автоматической температурной компенсации. Твердоконтактные электроды имеют меньший дрейф потенциала и время отклика по сравнению с электродами с жидкостным контактом. Твердоконтактные ионоселективные электроды могут применяться в системах автоматического контроля концентрации минеральных элементов в питательных растворах.

**Ключевые слова:** *питательный раствор, гидропоника, ионоселективный электрод, селективность электрода, дрейф потенциала, время отклика*

## **RESEARCH OF ION-SOLID ELECTRODES FOR MEASURING THE CONCENTRATION OF MINERAL ELEMENTS IN THE LIVING SOLUTION**

*A. Sinyavsky, V. Savchenko*

**Abstract.** *The research was carried out in order to establish the possibility of using ion-selective electrodes in systems of automatic control of the concentration of mineral elements in nutrient solutions of hydroponic greenhouses. The electrodes selectivity studies, the effect of temperature on the electrode potential, the drift of the potential and the response time of the electrode were conducted. It has been established that nitrate, potassium, calcium, ammonium, sodium and chloride electrodes have sufficient selectivity to the potential determining ion in nutrient solutions. The potential of the electrode is influenced by the temperature of the solution, which requires the use of automatic temperature compensation. The solid-contact electrodes have a lower drift of the potential and response time compared to electrodes with a liquid contact. Solid contact ion-selective electrodes can be used in systems for automatic control of the concentration of mineral elements in nourishing solutions.*

**Key words:** *nutrient solution, hydroponics, ion selective electrode, electrode selectivity, drift potential, response time*