

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 541.183+544.133.8
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-263-273>

Поступила в редакцию 26.12.2017
Received 26.12.2017

Д. В. Шахно, В. С. Солдатов

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОНИТНЫХ ПОЧВ НА ОСНОВЕ СЛАБОДИССОЦИИРУЮЩИХ
ВОЛОКНИСТЫХ ИОНИТОВ**

Аннотация. Описываются перспективы использования ионитных почв, в частности, для выращивания растений в условиях невесомости. Цель статьи – разработка методик получения ионитных почв на основе слабодиссоциирующих волокнистых ионитов. В основной части показано, что стандартные методики получения ионитных почв неприменимы для слабодиссоциирующих ионитов. Предложенные методики позволяют получить такие ионитные почвы. Почвы, полученные по методике с использованием частично замещенных форм ионитов, хотя и являются равновесными с питательным раствором, не содержат достаточно дефицитных питательных элементов. Почвы, полученные по методике с использованием концентрированных растворов, полностью удовлетворяют физиологическим потребностям растений. Разработан статический метод получения таких ионитных почв. Пригодность волокнистых почв на основе слабодиссоциирующих ионитов подтверждена биологическим экспериментом.

Ключевые слова: ионитные почвы, ионный обмен, волокнистый ионит

Для цитирования. Шахно, Д. В. Получение ионитных почв на основе слабодиссоциирующих волокнистых ионитов / Д. В. Шахно, В. С. Солдатов // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 263–273. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-263-273>

D. V. Shakhno, V. S. Soldatov

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**PREPARATION OF ION-EXCHANGE SOILS BASED ON WEEK DISSOCIATING FIBROUS ION
EXCHANGERS**

Abstract. The perspectives of using ion-exchange soils for growing plants in zero-gravity field are described. Standard methods for obtaining ion-exchange soils are not suitable for weakly dissociating ion-exchangers. Methods for obtaining ion-exchange soil based on weakly dissociating fibrous ion exchangers are proposed. The method using concentrated solutions made it possible to obtain ion-exchange soils with a larger content of deficient ions (K^+ , NO_3^-). The suitability of the obtained ion-exchange soils was confirmed by a biological experiment.

Keywords: ion-exchange soils, ion exchange, fibrous ion exchanger

For citation. Shakhno D. V., Soldatov V. S. Preparation of ion-exchange soils based on week dissociating fibrous ion exchangers. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 263–273 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-263-273>

Введение. В настоящее время актуальным становится вопрос о выращивании растений в космических аппаратах, рассчитанных на длительное автономное существование. Использование любых вариантов гидропоники или традиционных питательных грунтов в условиях невесомости сопряжено с большими техническими трудностями, так как попадание твердых частиц или

капель электролита (питательного раствора) в атмосферу жилого отсека аппарата недопустимо. Однако эти трудности исчезают, если в качестве питательной среды для растений используется волокнистая ионитная почва в форме ткани, нетканого полотна или нитей.

Ионитная почва представляет собой смесь катионита и анионита, насыщенных питательными элементами в таких количествах, что раствор, находящийся в равновесии с этой смесью, будет удовлетворять физиологическим потребностям растений. Первые варианты волокнистых ионитных почв описаны в публикациях [1, 2] и успешно использованы в космических аппаратах. Помимо этого волокнистые почвы могут найти применение в качестве стандартных питательных сред для выращивания растений в лабораторных условиях, фитодизайне, укоренения черенков и любительском растениеводстве. Однако волокнистые ионитные почвы не производятся в промышленных масштабах и изготавливались только в небольших количествах по индивидуальным заказам в Институте физико-органической химии (ИФОХ) НАН Беларуси.

Цель наших исследований – получить данные, необходимые для разработки технологии получения ионитных почв из доступных материалов, производящихся в ИФОХ НАН Беларуси и ООО «ИМТ-Фильтр» (Беларусь) на опытных установках. Это позволит организовать их мало-масштабное промышленное производство.

Обоснование методик. Получение ионитных почв сводится к насыщению ионитов (отдельно катионита и анионита либо их смеси) ионами в таких количествах, чтобы иониты находились в равновесии с питательным раствором, пригодным для роста растений. В литературе описаны динамический и статический методы получения ионитных почв [1, 2].

Динамический метод заключается в пропускании питательных растворов заданных составов через ионит (или смесь ионитов) в колоночных условиях до установления равновесия, при котором состав выходящего раствора равен составу входящего. Его недостаток – это что для достижения равновесия необходимо пропустить неприемлемо большое для масштабного производства количество раствора. Статический метод заключается в однократном приведении в равновесие раствора, содержащего необходимые соли со смесью ионитов. Обычно иониты смешиваются в такой пропорции, чтобы количество моль-эквивалент катионов в полученной фазе ионита равнялось количеству моль-эквивалент анионов. Такой подход позволяет использовать только соли (и избежать использования кислот и щелочей). Однако для применения статического метода нужно точно рассчитать количество солей, для чего необходимо знать состав ионитной почвы, полученной динамическим методом. Таким образом, статический метод, как более экономный, используется для получения ионитной почвы, а динамический – для определения состава ионитной почвы [2].

В случае слабодиссоциирующих ионитов их обработка питательным раствором в колоночном режиме приведет к тому, что ионы H^+ (для катионита), или ионы OH^- (для анионита) вытесненные в начале колонки, подавляют ионный обмен на следующих участках колонки. Такое изменение pH раствора приводит к тому, что объем раствора, необходимый для достижения равновесия, становится неприемлемо большим, что делает такой метод непригодным.

В данной работе предложены модификации динамического метода получения ионитных почв из слабодиссоциирующих ионитов, позволяющие сократить количество используемого раствора и уменьшить время процесса получения ионитного субстрата.

Получение компонента ионитных почв с использованием частично замещенных форм ионита. Основная идея первого варианта модификации динамического метода получения ионитных почв заключается в минимизации выделения H^+ - или OH^- -ионов путем предварительного перевода ионитов в смешанные ионные формы и последующей отработкой ионита питательным раствором ($C_n = 0,01–0,05$ н.) в колоночных условиях.

Для катионита в качестве смешанной формы была выбрана Na^+ -форма и Cl^- -форма для анионита. Такой выбор обусловлен тем, что Na^+ - и Cl^- -ионы в значительных количествах не входят в состав питательных растворов и могут служить маркерами полноты вытеснения. Полученные смешанные формы обрабатывали питательным раствором выбранного состава в динамических условиях. Величина pH равновесного раствора при такой обработке определяется не кислотностью входящего в колонку раствора, а степенью замещения исходных Na^+ - и Cl^- -форм.

Методика включает в себя следующие этапы:

1. Получение исходных Na^+ - и Cl^- -форм катионо- и анионообменного компонента соответственно со степенью замещения близкой к предполагаемой суммарной степени замещения всех макроионов в ионитной почве.

2. Пропускание питательного раствора через Na^+ - или Cl^- -форму в колоночных условиях до достижения равенства состава входящего и выходящего раствора по макроэлементам и до достижения постоянного значения рН выходящего из колонки раствора.

Получение компонента ионитных почв с использованием концентрированного раствора.

В этой модификации динамического метода сокращение объема пропускаемого раствора достигалось обработкой ионитов в два этапа.

1. На первом этапе через катионит в H^+ - или анионит в OH^- -форме в колоночных условиях пропускается концентрированный раствор. При повышении концентрации питательного раствора пропорционально повышается концентрация выделяемых ионитом H^+ - или OH^- -ионов. Кроме того, соотношение ионов, поглощенных ионитом из концентрированного раствора, будет отличаться от такового при равновесии с разбавленным (питательным) раствором из-за эффекта электроселективности [3]. Необходимо учитывать также, что при сохранении концентрации ионов в ионите при уменьшении концентрации фонового электролита рН будет изменяться. Изменение рН можно оценить по формуле:

$$\Delta\text{pH} = (1 - b) \cdot \lg \left(\frac{C_1}{C_2} \right),$$

где C_1 и C_2 – концентрации выбранного концентрированного и разбавленного (питательного) раствора соответственно, b – постоянная, определяющая сдвиг коэффициента равновесия с изменением концентрации фонового электролита (в данной работе b принята равной 0,2) [4, 5].

2. На втором этапе через ионит пропускается питательный раствор с выбранной концентрацией и рН. Так как степень замещения ионитов после первого этапа обработки близка к степени замещения в ионитной почве, то в ходе такой обработки не происходит значимого изменения рН раствора. Второй этап нужен для более точной регулировки состава раствора, находящегося в контакте с ионитной почвой.

Методика эксперимента

Характеристика исследуемых ионитов. В качестве катионообменного компонента был выбран волокнистый ионит, получаемый из промышленного полиакрилонитрильного волокна нитрон производства Новополоцкого ПО «Полимир». Его мономерный состав: акрилонитрил – 92,5 %, метилакрилат – 6,0 %, итаконовая кислота – 1,5 % [5, 6]. В ходе его синтеза полиакрилонитрильное волокно сшивается гидразином и гидролизуется раствором щелочи. При таком получении катионообменный компонент содержит карбоксильные и слабоосновные группы различного строения. Такие иониты выпускаются под торговыми марками Фибан К-5 и Панион-110.

В качестве анионообменного компонента также был выбран волокнистый ионит на основе того же волокна. В данном случае для введения анионообменных групп волокно обрабатывается диэтилентриамином, который также выполняет функцию сшивающего агента. Гидролиз нитрильных групп является побочной реакцией в ходе синтеза, что приводит к получению карбоксильных групп. Такие иониты выпускаются под торговыми марками Фибан АК-22 и Панион-220.

В данной работе были выбраны иониты Панион-110 и Панион-220 производства ООО «ИМТ-Фильтр». Хотя оба ионита являются полиамфолитами, в Панион-110 преобладают катионообменные группы, а в Панион-220 – анионообменные. Далее по тексту статьи они будут называться катионо- и анионообменным компонентом соответственно.

Ионит использовался в виде нетканого иглопробивного материала с плотностью 450 г/м². Эффективный диаметр волокна ~20 мкм. При химической обработке и в биологическом эксперименте оба ионита использовали в виде квадратов с длиной ребра 6 см. Перед проведением экспериментов катионо- и анионообменные компоненты переводили в H^+ - и OH^- -форму. Для этого навески в 200 г ионитов обрабатывали литром растворов 1М HCl и KOH в статических условиях. После выдерживания ионитов в течение 4 ч раствор сливали и заливали новую порцию раствора

HCl и KOH. Такая процедура проводилась 5 раз. Иониты отмывали дистиллированной водой до pH 5,2 в случае катионо- и до pH 8,0 в случае анионообменного компонента.

Для определения обменной емкости навески ионитов массой 0,5 г заливали избытком 0,1 н. раствором HNO₃ или KOH на фоне 1н. раствора KNO₃ и выдерживали в течение часа. Методом титрования определяли концентрацию избытка кислоты и щелочи и рассчитывали катионо- (E_a) и анионообменную емкость (E_b).

Для определения набухаемости в различных формах катионо- и анионообменные компоненты обрабатывали избытком соответствующей кислоты или щелочи (в случае Ca²⁺- и Mg²⁺-форм обработка производилась взвесью CaO и MgO соответственно). Полученные моноионные формы ионитов однократно промывали дистиллированной водой, избыток воды удаляли с помощью центрифуги (4000 об/мин, 20 мин). Высушивание производили в сушильном шкафу при $t = 100$ °C. Характеристики компонентов ионитной почвы приведены в табл. 1.

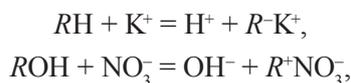
Т а б л и ц а 1. Характеристики компонентов ионитной почвы
T a b l e 1. Characteristics of the components of ion-exchange soil

Катионообменный компонент	Емкость, ммоль-экв/г	Ионная форма	W, г/г
E_a	5,2	H ⁺	0,48
		K ⁺	1,20
E_b	0,7	Ca ²⁺	0,84
		Mg ²⁺	1,06
Анионообменный компонент	Емкость, ммоль-экв/г	Ионная форма	W, г/г
E_a	5,3	OH ⁻	1,00
		NO ₃ ⁻	0,60
E_b	0,4	H ₂ PO ₄ ⁻	0,64
		SO ₄ ²⁻	0,80

Титрование проводили 1М раствором KOH или HNO₃. Титрант малыми порциями (~0,3 мл) добавляли в суспензию ~0,5 г ионита в 30 мл раствора фонового электролита KNO₃. Ионит предварительно нарезался ножницами до состояния отдельных волокон с длиной ~4 мм. Титрант содержал KNO₃ в концентрации, равной концентрации фонового электролита. Его количество в каждой порции задавалось с помощью микропипетки и уточнялось взвешиванием с точностью ±0,0002 г. Следующая порция титранта добавлялась после того, как скорость изменения pH раствора была меньше 0,01/5 мин [4–6].

KNO₃ был выбран в качестве фонового электролита из-за того, что в природных почвах и искусственных питательных средах для растений ионы K⁺ и NO₃⁻ являются дефицитными, и их содержанием определяется ресурс субстрата.

Кривые титрования обрабатывали с помощью модели [4–6], в которой равновесие в ионообменных реакциях



описывается с помощью соответствующих коэффициентов равновесия для каждой катионообменной i и анионообменной j групп

$$k_{iK^+} = \frac{\bar{C}_{iK^+} C_{H^+}}{C_{K^+} \bar{C}_{iH^+}}, \\ k_{jAn} = \frac{\bar{C}_{jNO_3^-} C_{OH^-}}{C_{NO_3^-} \bar{C}_{jOH^-}},$$

где \bar{C} – концентрации ионов в фазе ионита; $i = 1, 2, 3, \dots$ – число типов катионообменных групп; $j = 1, 2, 3, \dots$ – число типов анионообменных групп.

Зависимость коэффициента равновесия ионного обмена для каждого типа ионнообменной группы от степени замещения x и концентрации фонового электролита C выражается с помощью следующей формулы:

$$pk(x, C) = pK^0 + \Delta pk(x - 1/2) + b \log C,$$

где

$$x_{iKl} = \frac{\bar{C}_{iK^+}}{\bar{C}_{iK^+} + \bar{C}_{iH^+}} \text{ – в случае катионообменной группы; } x_{jAn} = \frac{\bar{C}_{jNO_3^-}}{\bar{C}_{jNO_3^-} + \bar{C}_{jOH^-}} \text{ – в случае анионообменной группы; } pK^0, \Delta pk \text{ и } b \text{ – параметры кислотности ионообменной группы.}$$

В случае ионитов, содержащих несколько типов ионообменных групп, параметры кислотности, а также емкость (E) задается для каждой ионообменной группы. Зная все наборы параметров кислотности, можно построить кривые титрования, используя уравнение массобаланса:

$$VC_{H^+} + m(g_{OH^-} - \sum E_{iKl} x_{iKl}) = VC_{OH^-} + m(g_H - \sum E_{jAn} x_{jAn}),$$

где V – объем раствора; m – масса ионита; g_{OH^-} и g_H – количество добавленного титранта (моль/г).

И наоборот, по кривым титрования можно подобрать параметры кислотности, используя разработанную в нашей лаборатории компьютерную программу [5].

Методика получения компонента ионитных почв с использованием частично замещенных форм ионита. Для получения Na^+ -формы катионообменного компонента 4 навески по 10 г H^+ -формы ионита обрабатывались раствором $NaOH$ ($C = 1$ М, $V = 35, 40, 45, 50$ мл) на фоне 1 н. раствора $NaCl$ в статических условиях в течение 4 ч.

Полученные образцы с содержанием Na^+ 3,5; 4; 4,5 и 5 ммольэкв/г в колоночных условиях обрабатывались стандартным питательным раствором ($C = 0,017$ н.; $X(K^+) = 0,25$; $X(Ca^{2+}) = 0,52$; $X(Mg^{2+}) = 0,23$; $X(NO_3^-) = 0,59$; $X(SO_4^{2-}) = 0,18$; $X(H_2PO_4^-) = 0,23$, где X – эквивалентные доли ионов). Высота колонки – 8,0 см, диаметр колонки – 2,0 см, скорость пропускания раствора – 1 л/ч. На выходе из колонки измеряли рН и электропроводность раствора. После выхода рН и электропроводности на постоянные значения определяли состав раствора методом капиллярного электрофореза.

Методика получения компонента ионитных почв с использованием концентрированного раствора. На первом этапе обработки 10 г ионита в H^+ - или OH^- -форме обрабатывали в колоночных условиях 1 н. растворами с составами и рН, приведенными в табл. 2. Все соли брали в виде нитратов в случае катионообменного компонента и в виде солей калия в случае анионообменного компонента. На втором этапе обработку проводили питательным раствором. Высота колонки – 8,0 см, диаметр колонки – 2,0 см, скорость пропускания раствора – 1 л/ч. На выходе из колонки на каждом этапе обработки измеряли рН и электропроводность раствора. После выхода рН и электропроводности на постоянные значения на первом этапе начинался второй этап обработки.

Каждый образец ионитной почвы, полученный вышеописанными методами, анализировали на содержание ионов. Для определения состава ионитов проводили полное вытеснение ионов раствором 0,1 н. HCl (в случае катионита) или 0,1 н. раствором $(NH_4)_2CO_3$ (в случае анионита) из навески ионита массой 0,5 г. Полученный раствор досуха выпаривали для удаления избытка

Т а б л и ц а 2. Составы растворов для обработки ионитом с использованием концентрированных растворов

Table 2. Compositions of solutions for ion-exchange treatment using concentrated solutions

Катионообменный компонент	$C = 0,017$ н. стандартный раствор		$C = 0,034$ н. стандартный раствор		$C = 0,017$ н. модифицированный раствор		Анионообменный компонент	$C = 0,017$ н. стандартный раствор		$C = 0,034$ н. стандартный раствор		$C = 0,017$ н. модифицированный раствор	
	1	2	1	2	1	2		1	2	1	2	1	2
Этап обработки	1	2	1	2	1	2	Этап обработки	1	2	1	2	1	2
C раствора, н.	1	0,017	1	0,034	1	0,017	C раствора, н.	1	0,017	1	0,034	1	0,017
$X(K^+)$	0,25		0,25		0,40		$X(NO_3^-)$	0,59		0,59		0,8	
$X(Ca^{2+})$	0,52		0,52		0,36		$X(HPO_4^{2-})$	0,18		0,18		0,1	
$X(Mg^{2+})$	0,23		0,23		0,34		$X(SO_4^{2-})$	0,23		0,23		0,1	
рН	5,08	6,5	5,33	6,5	5,08	6,5	рН	7,92	6,5	7,67	6,5	7,92	6,5

вытеснителей. Сухую смесь солей разбавляли дистиллированной водой и проводили анализ полученного раствора методом капиллярного электрофореза.

Биологический эксперимент. Для определения пригодности данной смеси ионитов для выращивания растений был проведен биологический эксперимент. В качестве экспериментальной культуры была выбрана газонная трава – райграс пастбищный (*Lolium perenne L.*).

Растения выращивали в специально оборудованном фитотроне, в котором искусственно создавались необходимые условия для роста и развития растений. Дневная температура воздуха составляла 26–27 °С, ночная – 22–23 °С. Данный температурный режим поддерживался с помощью системы вентиляции помещения. Источником искусственного освещения были люминесцентные лампы белого света, работающие в автоматическом режиме. Световой день составлял 18 ч (с 6:00 до 24:00) ежедневно. Освещенность – 8000–8100 лк. Влажность воздуха поддерживалась на уровне 32–34 % с помощью увлажнителя воздуха. Ионитный субстрат размещался в пластиковых вазонах объемом 280 мл с квадратным сечением. Масса катионо- и анионообменного компонента равна 10 г. Слои катионо- и анионообменных компонентов располагались горизонтально и чередовались.

На увлажненный субстрат высаживали предварительно пророщенные семена. Количество семян стандартизировано и во всех случаях составляло 36 шт. (6 рядов по 6 семян в каждом ряду). Семена сажали в субстрат на глубину 1 см. Полив производили дистиллированной водой ежедневно до полного смачивания субстрата. После 30 дней выращивания (одна вегетация) растения срезали на высоте 3 см, определяли биомассу и влажность срезанной части. Сушку производили в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 24 ч. В ходе эксперимента было проведено 3 последовательные вегетации.

Результаты и их обсуждение. Полученные кривые потенциметрического титрования приведены на рис. 1 и 2. Параметры кислотности ионитов, определенные из кривых титрования, приведены в табл. 3.

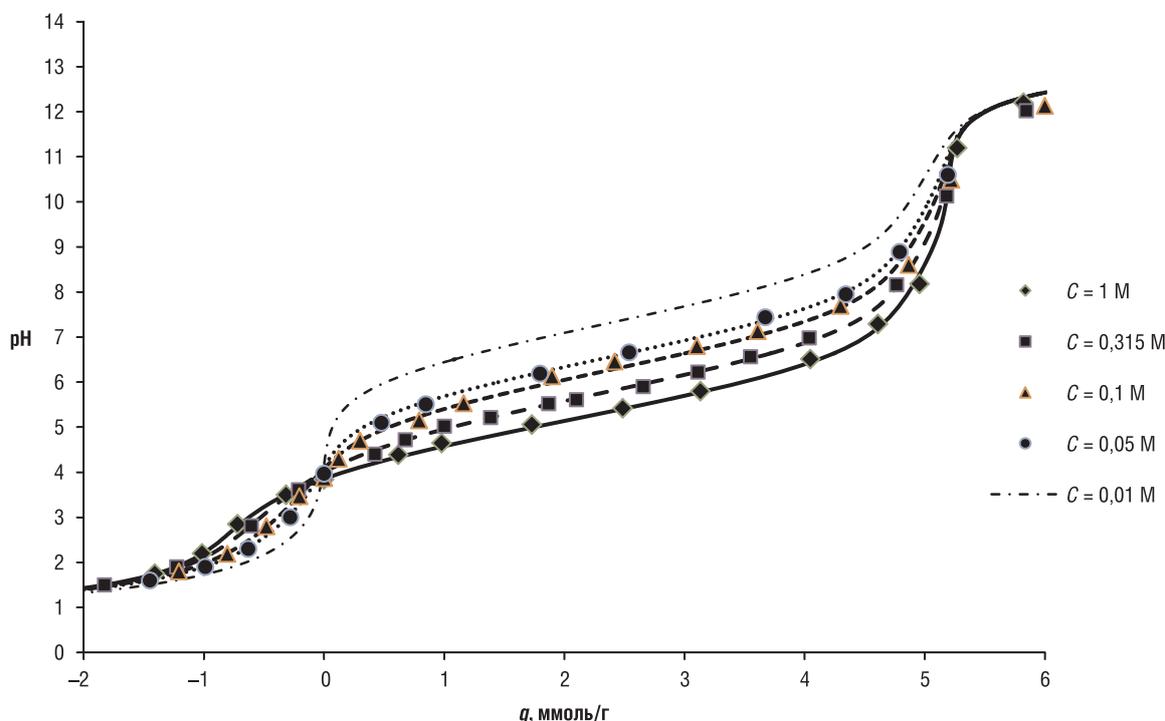


Рис. 1. Кривые титрования катионообменного компонента раствором KOH при различных концентрациях фонового электролита (KNO_3). Отрицательные значения g соответствуют титрованию кислотой [6]. Точки – экспериментальные данные, кривые рассчитаны по модели [4, 5] с параметрами, приведенными в табл. 3

Fig. 1. Titration curves of the cation-exchange component with KOH solution at various background electrolyte (KNO_3) concentrations. Negative values of g correspond to acid titration [6]. The points are experimental, the curves are calculated from the model [4, 5] with the parameters given in Table 3

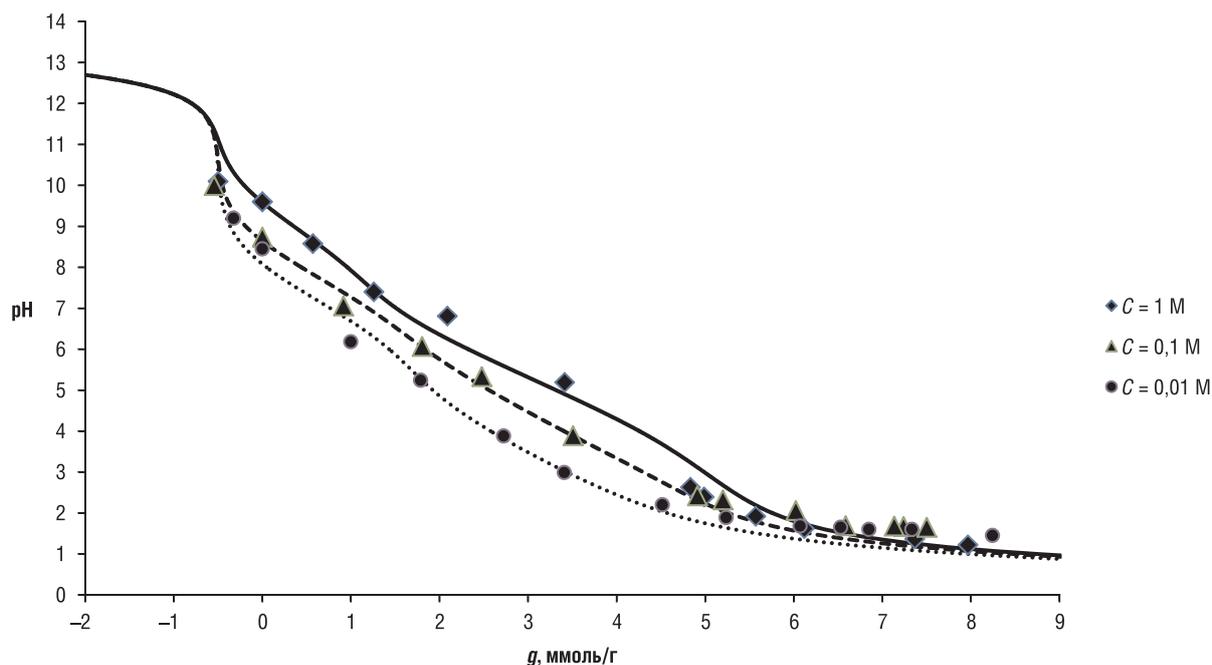


Рис. 2. Кривые титрования анионообменного компонента раствором HNO_3 при различных концентрациях фонового электролита (KNO_3). Отрицательные значения g соответствуют титрованию щелочью. Точки – экспериментальные данные, кривые рассчитаны по модели [4, 5] с параметрами, приведенными в табл. 3

Fig. 2. Titration curves of the anion exchange component with HNO_3 solution at various background electrolyte (KNO_3) concentrations. The negative values of g correspond to titration with alkali. The points are experimental, the curves are calculated from the model [4, 5] with the parameters given in Table 3

Таблица 3. Параметры кислотности компонентов ионитной почвы
Table 3. Acidity parameters of the ion-exchange soil components

Катионообменный компонент	1	2	3	–
Тип группы	Катионообменная	Катионообменная	Анионообменная	–
E	4,7	0,5	0,9	–
pK°	5,3	8,3	10,3	–
ΔpK	1,0	1,0	1,0	–
Анионообменный компонент	1	2	3	4
Тип группы	Анионообменная	Анионообменная	Анионообменная	Катионообменная
E	1,7	2,5	1,6	0,5
pK°	5,0	8,5	11,0	6,0
ΔpK	1,0	1,5	1,5	1,0

Зная параметры кислотности всех групп, можно построить [5] зависимости сорбции ионов K^+ и NO_3^- при выбранной концентрации раствора от pH (рис. 3). Используя полученные данные, можно оценить максимально возможную емкость ионитов по дефицитным элементам. Так, выбранный катионообменный компонент при концентрации раствора $C(\text{KNO}_3) = 0,01 \text{ M}$ в данном диапазоне pH сорбирует только K^+ ($E(\text{K}^+, \text{pH } 8) = 3,49 \text{ ммоль-экв/г}$; $E(\text{NO}_3^-, \text{pH } 4) = 0,01 \text{ ммоль-экв/г}$), а анионообменный компонент работает как полиамфолит с преимущественными анионообменными свойствами ($E(\text{NO}_3^-, \text{pH } 4) = 2,57 \text{ ммоль-экв/г}$; $E(\text{K}^+, \text{pH } 8) = 0,25 \text{ ммоль-экв/г}$). Оба компонента ионитной почвы обладают достаточной емкостью, однако, сравнивая реализуемые емкости и потребности растений в макроэлементах [7], можно предположить, что почва на основе выбранных компонентов будет иметь дефицит нитрат-ионов при длительном использовании. Для точного расчета ресурса ионитной почвы одних лишь кривых титрования недостаточно, так как на состав ионитной почвы будут влиять присутствие других ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-}) количественные характеристики ионного обмена, которые отличаются от таковых для K^+ и NO_3^- [3].

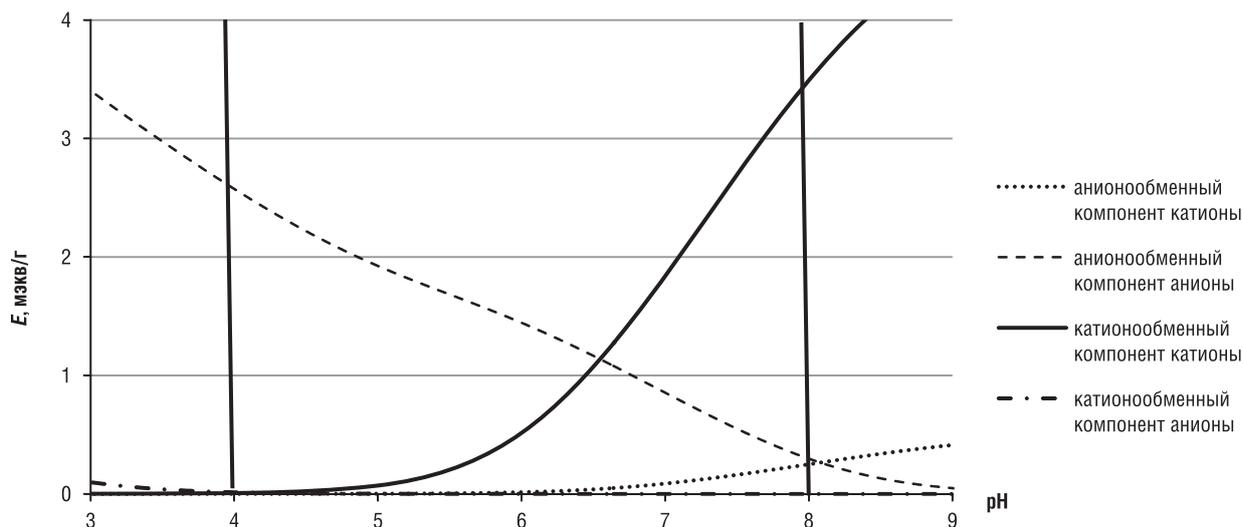


Рис. 3. Рассчитанная сорбция ионов в зависимости от pH раствора при концентрации KNO_3 0,01 М. Вертикальными линиями показаны физиологические границы pH для растений

Fig. 3. Calculated sorption of ions as a function of the pH of the solution at a KNO_3 concentration of 0.01 M. Vertical lines show the physiological pH limits for plants

Состав катионообменного компонента ионитной почвы, находящегося в равновесии со стандартным раствором при различных pH равновесного раствора приведен в табл. 4. Необходимый объем раствора для обработки 10 г ионита составил 2,5 л.

Т а б л и ц а 4. Состав катионообменного компонента ионитной почвы в зависимости от pH равновесного раствора при получении методикой с использованием частично замещенных форм ионита

Table 4. Composition of the cation-exchange component of the ion-exchange soil as a function of the pH of the equilibrium solution prepared using partially-substituted forms of ion exchanger

pH	5,28	5,66	6,36	6,74
K^+ , ммоль-экв/г	0,062	0,065	0,063	0,067
Ca^{2+} , ммоль-экв/г	2,950	3,505	4,007	4,115
Mg^{2+} , ммоль-экв/г	0,415	0,519	0,575	0,594

Полученный компонент ионитной почвы равновесный с использованным питательным раствором. Однако такая ионитная почва будет дефицитна по калию и не будет обладать достаточным ресурсом для длительного использования.

Поэтому при получении компонента ионитных почв с использованием концентрированного раствора, в отличие от подобной методики, описанной в литературе [8], в данной работе не изменялись молярные доли в составе раствора на первом этапе обработки. Это сделано с целью увеличения содержания калия в полученной ионитной почве за счет эффекта электроселективности [3]. Для получения ионитных почв методом с использованием концентрированных растворов достаточно 1 л на первом и 2 л на втором этапе обработки. Ионный состав образцов катионообменного компонента, полученных с использованием концентрированного раствора, а также интерполированный на pH 6,5 состав, полученный методом с использованием частично замещенных форм, приведены в табл. 5. Необходимый объем раствора для обработки 10 г ионита составил 1 л на первом этапе и 2 л на втором этапе обработки.

Отличие составов катионообменного компонента, полученного разными методами при одинаковом составе и pH выбранного для обработки раствора, объясняется тем, что при обработке с использованием концентрированных растворов на втором этапе не достигается наступления равновесия, однако полученное состояние является стационарным и может поддерживать необходимый состав питательного раствора достаточно долгое время (что подтверждается равенством состава и pH входящего и выходящего из колонки раствора).

Т а б л и ц а 5. Состав катионообменного компонента ионитной почвы при pH равновесного раствора 6,5 в зависимости от метода получения

T a b l e 5. Composition of the cation-exchange component of the ion-exchange soil at pH of the equilibrium solution of 6.5, depending on the method of preparation

Состав раствора	Стандартный раствор			Модифицированный раствор
	$C = 0,017$ н.	$C = 0,017$ н.	$C = 0,034$ н.	
Концентрация равновесного раствора	$C = 0,017$ н.	$C = 0,017$ н.	$C = 0,034$ н.	$C = 0,017$ н.
Метод обработки	С использованием частично замещенных форм		С использованием концентрированных растворов	
K^+ , ммоль-экв/г	0,065	0,480	0,477	0,495
Ca^{2+} , ммоль-экв/г	4,028	2,503	2,605	2,390
Mg^{2+} , ммоль-экв/г	0,582	1,102	1,201	0,995

Таким образом, метод с использованием концентрированных растворов предпочтительнее метода с использованием замещенных форм, так как данный метод позволяет повысить содержание дефицитных однозарядных ионов (K^+ и NO_3^-) в ионитной почве как в случае катионита, так и в случае анионита. Поэтому для получения анионообменного компонента был использован только метод с использованием концентрированных растворов. Ионные составы анионообменного компонента, обработанного по данной методике с использованием стандартного раствора и раствора модифицированного состава, приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6. Состав анионообменного компонента ионитной почвы при pH равновесного раствора 6,5

T a b l e 6. Composition of the anion-exchange component of the ion-exchange soil at pH of the equilibrium solution of 6.5

Состав раствора	Стандартный раствор		Модифицированный раствор
	$C = 0,017$ н.	$C = 0,034$ н.	
Концентрация равновесного раствора	$C = 0,017$ н.	$C = 0,034$ н.	$C = 0,017$ н.
NO_3^- , ммоль-экв/г	0,401	0,407	0,542
SO_4^{2-} , ммоль-экв/г	0,735	0,751	0,610
$H_2PO_4^-$, ммоль-экв/г	0,450	0,460	0,342
K^+ , ммоль-экв/г	0,012	0,011	0,039
Ca^{2+} , ммоль-экв/г	0,024	0,025	0,019
Mg^{2+} , ммоль-экв/г	0,021	0,021	0,019

В случае катионо- и анионообменных компонентов их состав при обработке модифицированным раствором будет обладать большим ресурсом. Поэтому для этих составов был опробован статический метод получения ионитной почвы. Зная составы катионо- и анионообменных компонентов, можно рассчитать соотношение ионитов и количества солей, необходимых для статического метода получения ионитной почвы. В данной работе классический статический метод (длительное перемешивание взвеси ионита в растворе) был модифицирован для волокнистых ионитов.

Для осуществления статического метода получения ионитной почвы использовали колоночный реактор объемом 2 л, через который с помощью насоса циклически прокачивался раствор. Массы воздушно-сухих форм ионита, а также массы необходимых солей и воды для получения двух литров ионитной почвы приведены в табл. 7. Сначала смесь ионитов обрабатывали раствором $CaSO_4$ во избежание выпадения осадков. После выхода электропроводности и pH на постоянные значения добавляли остальные соли. Скорость подачи раствора 6 л/ч.

После приведения раствора в стационарное состояние с ионитом (что определялось по равенству pH и электропроводности входного и выходного раствора, в данном случае на это ушло 10 ч) определяли состав циркулирующего раствора. Определенный состав раствора полностью удовлетворяет потребности растений в макроэлементах. Отклонение состава раствора от выбранного модифицированного раствора может быть связано с дополнительно добавленными солями микроэлементов.

Т а б л и ц а 7. **Необходимые количества веществ для получения двух литров ионитной почвы**T a b l e 7. **Necessary quantities of substances to produce 2 liters of ion-exchange soil**

Вещество	Масса, г	Вещество	Масса, г
Панион – 110	63,80	$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0007
Панион – 220	173,88	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0200
KH_2PO_4	9,1279	NaCl	0,3100
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10,3853	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,0035
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	17,9812	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0013
CaSO_4	2,0392	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0013
H_3BO_3	0,0421	H_2O	4925
$\text{ZnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0178		

Полученная ионитная почва на основе волокнистых слабодиссоциирующих ионитов полностью удовлетворяет потребности растений в минеральном питании, при этом ее ресурс незначительно уступает ресурсу ионитных почв, полученных на основе сильнодиссоциирующих ионитов [2, 8–11]. Полученные характеристики биомассы приведены в табл. 8. В ходе всего биологического эксперимента все растения выглядели здоровыми.

Т а б л и ц а 8. **Сырая и сухая биомасса надземной части растений, полученная в последовательных вегетациях при массе субстрата 20 г**T a b l e 8. **Raw and dry biomass of the aerial part of plants obtained in successive vegetations with the mass of the substrate 20 g**

Показатель	Стандартный раствор $C = 0,017$ н.			Стандартный раствор $C = 0,034$ н.			Модифицированный раствор $C = 0,017$ н.		
	1-я	2-я	3-я	1-я	2-я	3-я	1-я	2-я	3-я
Вегетация									
Биомасса, г	5,61	4,61	2,21	5,55	4,21	2,35	9,93	5,31	2,97
Сухая биомасса, г	0,6938	0,6729	0,4310	0,7106	0,6363	0,4417	1,0363	0,8456	0,5134
Влажность, %	87,6	85,4	80,5	87,2	84,9	81,2	89,5	84,0	82,7

Заключение. Для получения ионитной почвы на основе слабодиссоциирующих волокнистых ионитов стандартные методы необходимо модифицировать. Предложены две такие модификации. Метод получения компонента ионитной почвы с использованием концентрированных растворов предпочтительнее метода с использованием частично замещенных форм. Так как в этом случае компоненты ионитной почвы содержат больше дефицитных однозарядных ионов (K^+ и NO_3^-). Состав компонентов ионитной почвы был использован для разработки статического метода получения ионитных почв. Такие ионитные почвы полностью удовлетворяют потребностям растений, что было показано в биологическом эксперименте.

Список использованных источников

1. Солдатов, В. С. Искусственные питательные среды для роста растений на основе ионообменных материалов / В. С. Солдатов // *Агрохимия*. – 1969. – № 2. – С. 101–108.
2. Солдатов, В. С. Ионитные почвы / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко. – Минск: Наука и техника, 1978. – 272 с.
3. Солдатов, В. С. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах / В. С. Солдатов, В. А. Бычкова. – Минск: Наука и техника, 1988. – 360 с.
4. Soldatov, V.S. Potentiometric titration of ion exchangers / V.S. Soldatov // *Reactive and Functional Polymers*. – 1998. – № 38. – P. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
5. Нестеренок, П. В. Метод определения параметров кислотности полиамфолитов / П. В. Нестеренок, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2013. – № 2. – С. 31–35.
6. Шахно, Д. В. Карбоксильный ионит на основе полиакрилонитрильного волокна как потенциальный компонент питательных субстратов для растений / Д. В. Шахно, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2017. – № 2. – С. 7–14.
7. Медведев, С. С. Физиология растений / С. С. Медведев. – СПб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2004. – 337 с.

8. Солдатов В. С. Получение ионообменных субстратов для растений / В. С. Солдатов, О. В. Ионова, С. Ю. Косандрович // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – №1. – С. 7–13.
9. Интенсивная культура растений в искусственных условиях / Д. В. Федюнькин [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1988. – 214 с.
10. Бычкова, В. А. Влияние суммарной концентрации питательных растворов на форму биозон катионитной составляющей ионитных почв / В. А. Бычкова, В. С. Солдатов // Докл. акад. наук БССР. – 1991. – №6. – С. 505–507.
11. Матусевич, В. В. Влияние кислотности и концентрации питательного раствора на биозоны ионитных субстратов / В. В. Матусевич, И. Ф. Хирсанова, Л. И. Лукашевич, В. С. Солдатов // Докл. акад. наук Беларусі. – 1997. – №2. – С. 64–67.

References

1. Soldatov V. S., Terentyev V. M., Pereshkina N. G. Artificial nutrient media for plant growth based on ion-exchange materials. *Agrokimiya = Agricultural Chemistry*, 1969, no. 2, pp. 101–108 (in Russian).
2. Soldatov V. S., Pereshkina N. G., Horoshko R. P. *Ion-exchange soils*. Minsk, Nauka i tehnica Publ., 1978. 272 p. (in Russian).
3. Soldatov V. S., Bychkova V. A. *Ion-exchange equilibria in multicomponent systems*. Minsk, Nauka i tehnica Publ., 1988. 360 p. (in Russian).
4. Soldatov V. S. Potentiometric titration of ion exchangers. *Reactive and Functional Polymers*, 1998, no 38, pp. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
5. Nesterenok P. V., Soldatov V. S. Method for determining the acidity parameters of polyampholytes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no 2, pp. 31–35 (in Russian).
6. Shakhno D. V., Soldatov V. S. Carboxyl ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber as a potential component of nutrient substrate for plants. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no 2, pp. 7–14 (in Russian).
7. Medvedev S. S. *Physiology of plants*. Saint-Petersburg, St. Petersburg University publ., 2004. 337 p. (in Russian).
8. Soldatov V. S., Ionova O. V., Kosandrovich S. U. Preparation of ion-exchange substrates for plants. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no 1, pp. 7–13 (in Russian).
9. Fedunkin D. V., Bonova C. B., Golovneva N. B., Koshelev L. L. *Intensive plant culture in artificial conditions*. Minsk, Nauka i tehnica Publ., 1988. 214 p. (in Russian).
10. Bychkova V. A., Soldatov V. S. Influence of the total concentration of nutrient solution on the bioson form of the cation-exchange component of ion-exchange soils. *Doklady nacionalnoi akademii nauk BSSR = Doklady of the National Academy of Sciences of BSSR*, 1991, no 6, pp. 505–507 (in Russian).
11. Matusevich V. V., Hirsanova I. F., Lukashovich L. I., Soldatov V. S. Influence of acidity and concentration of nutrient solution on biozones of ion-exchange substrates. *Doklady nacionalnoi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 1997, no 2, pp. 64–67 (in Russian).

Информация об авторах

Шахно Дмитрий Викторович – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларусі (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусі). E-mail: shakhnodv@gmail.com

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. лаб., Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларусі (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусі). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Dzmitry V. Shakhno – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shakhnodv@gmail.com

Vladimir S. Soldatov – Academician, D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the laboratory, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by