

УДК 551.464.1

КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ НИТРАТ-ИОНОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2020 г. А. В. Савенко^{1, *}, В. С. Савенко²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
геологический факультет, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
географический факультет, Москва, Россия

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.03.2016 г.

После доработки 04.03.2018 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Экспериментально определены коэффициенты селективности нитратного ионоселективного электрода к ионам Cl^- , HCO_3^- и SO_4^{2-} , равные соответственно 0.006, 0.0002 и 0.0003. Получено значение коэффициента активности ионов NO_3^- в морской воде с соленостью 35‰, которое составляет $0.533 \pm \pm 0.011$ при 25°C.

Ключевые слова: нитраты, морская вода, коэффициент активности, экспериментальное определение, нитрат-селективный электрод

DOI: 10.31857/S0030157420010207

Разработка новых видов ионоселективных электродов с кристаллическими и жидко-пленочными мембранами [1, 2, 4] способствовала широкому внедрению методов ионометрии в гидрохимические исследования, включая разработку методов определения физико-химического состояния ионов в морской воде [6]. Критерием применимости ионоселективных электродов, как при физико-химических исследованиях, так и в химико-аналитических целях, служит их селективность к измеряемым ионам. В природных водах, представляющих собой многокомпонентные растворы электролитов, в которых абсолютные и относительные концентрации ионов изменяются в широком диапазоне значений, область корректного использования того или иного ионоселективного электрода зависит от его селективности в конкретных условиях.

Цель настоящей работы состояла в получении характеристик селективности нитратного ионоселективного электрода, а также в экспериментальном определении величины коэффициента активности ионов NO_3^- в морской воде.

В работе использовали нитрат-селективный электрод ЭЛИТ-021 производства ООО “Нико Аналит” (Россия), не уступающий по селективности лучшим зарубежным аналогам и обладающий значительно большей продолжительностью эксплуатации. Потенциал нитратного электрода

измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе хлористого калия при температуре 25°C. Точность измерений электродвижущей силы (E) электрохимической измерительной цепи составляла ± 0.1 мВ. Калибровку проводили по 0.001–0.1 М растворам KNO_3 , коэффициенты активности ионов NO_3^- в которых принимали равными согласно данным [3]. Зависимость E (мВ) от активности нитрат-ионов ($a_{\text{NO}_3^-}$, М) соответствовала уравнению Нернста

$$E = 231.3 - 56.85 \lg a_{\text{NO}_3^-} \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции $r^2 = 0.9998$.

В общем случае электродвижущая сила электрохимической измерительной цепи с переносом, в которую входит электрод, селективный к ионам A , при наличии в растворе других ионов i, \dots, j равна [2, 4]:

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{z_A} \lg \left(a_A + \sum_i^j \lambda_{B/A} a_B^{z_A/z_B} \right) + \varphi_d, \quad (2)$$

где a_A и a_B – активность ионов A и B в растворе; z_A и z_B – заряды ионов A и B ; $\lambda_{B/A}$ – коэффициент селективности ионов B по сравнению с ионами A ; E_0 – электродвижущая сила цепи при $a_A = 1$ в отсутствие конкурирующих ионов; ϑ – темпера-

Таблица 1. Коэффициенты селективности нитрат-селективного электрода, определенные методом бионных потенциалов в 0.1 М растворах солей

Соль	E , мВ	Коэффициент активности анионов*	Активность анионов, М	λ_{B/NO_3^-}
KNO ₃	293.6	0.771	0.0771	
KCl	416.0	0.771	0.0771	0.006
NaHCO ₃	477.4	0.771	0.0771	0.00025
MgSO ₄	496.1	0.233	0.0233	0.00032

* Расчет по полуэмпирическому уравнению Дэвиса [7].

турный фактор, равный в идеальном случае $2.303RT/Fz_A$ (R – газовая постоянная, T – температура, K , F – число Фарадея); ϕ_d – диффузионный потенциал, возникающий на границе соприкосновения двух растворов разного состава. Точно определить значение диффузионного потенциала невозможно, однако приближенные оценки показывают, что при близкой подвижности присутствующих в растворах катионов и анионов его вклад невелик. Для используемого нами хлорсеребряного электрода сравнения с насыщенным раствором KCl диффузионный потенциал на контакте с растворами KNO₃ и морской водой, рассчитанный по приближенному уравнению Гендерсона, имеет небольшую величину [6]. Поэтому в дальнейшем вклад диффузионного потенциала будем пренебрегать.

Если один из двух растворов содержит либо ион A , либо ион B , то

$$E_1 = E_0 + \frac{\vartheta}{z_A} \lg a_A, \quad (3)$$

$$E_2 = E_0 + \frac{\vartheta}{z_A} \lg (\lambda_{B/A} a_B^{z_A/z_B}) \quad (4)$$

и

$$E_2 - E_1 = \Delta E = \frac{\vartheta}{z_A} \lg \frac{\lambda_{B/A} a_B^{z_A/z_B}}{a_A}. \quad (5)$$

Из (5) следует выражение для расчета коэффициентов селективности:

$$\lg \lambda_{B/A} = \frac{\Delta E z_A}{\vartheta} + \lg \frac{C_A f_A}{C_B^{z_A/z_B} f_B^{z_A/z_B}}, \quad (6)$$

где C_A и C_B – концентрации ионов A и B ; f_A и f_B – коэффициенты активности ионов A и B , причем по определению $a_i = C_i f_i$. Коэффициенты активности ионов в разбавленных растворах с удовлетворительной точностью могут быть рассчитаны по полуэмпирическому уравнению теории Дебая–Хюккеля второго или третьего приближения, что при известных концентрациях A и B позволяет по измеренным значениям ΔE определить величину $\lambda_{B/A}$.

В табл. 1 приведены результаты измерений E в 0.1 М растворах KNO₃, KCl, NaHCO₃ и MgSO₄ и вычисленные по (6) с использованием этих данных коэффициенты селективности нитрат-селективного электрода к ионам Cl⁻, HCO₃⁻ и SO₄²⁻. Как следует из полученных результатов, в морской воде на показания нитрат-селективного электрода более или менее существенное влияние оказывают только хлорид-ионы.

Измерения коэффициента активности ионов NO₃⁻ проводили при 25°C в искусственной морской воде с соленостью 35‰ и переменными концентрациями нитратов и хлоридов, в сумме равными содержанию хлоридов в нормальной морской воде. Морская вода была приготовлена согласно данным о составе нормальной морской воды [5] и содержала, мМ: NaCl – 419.35, KCl – 10.46, MgCl₂ · 6H₂O – 54.67, CaCl₂ – 10.62, Na₂SO₄ – 28.94, NaHCO₃ – 2.00, Na₂CO₃ – 0.20. Расчеты выполняли по уравнению (2), в котором учитывался вклад ионов Cl⁻:

$$E = E_0 + \vartheta \lg (C_{NO_3^-} f_{NO_3^-} + \lambda_{Cl^-/NO_3^-} C_{Cl^-} f_{Cl^-}) \quad (7)$$

и

$$f_{NO_3^-} = \frac{10^{\frac{E-E_0}{\vartheta}} - \lambda_{Cl^-/NO_3^-} C_{Cl^-} f_{Cl^-}}{C_{NO_3^-}}, \quad (8)$$

где $E_0 = 231.3$ мВ, $\vartheta = 56.85$, $\lambda_{Cl^-/NO_3^-} = 0.006$, $f_{Cl^-} = 0.625$ [6]. Результаты измерений E и расчетов $f_{NO_3^-}$ представлены в табл. 2 (в целях повышения надежности определения $f_{NO_3^-}$ во внимание принимались только опыты, в которых $C_{NO_3^-} > 0.1 C_{Cl^-}$). Среднее значение $f_{NO_3^-} = 0.533 \pm 0.011$ заметно ниже коэффициента активности хлорид-ионов $f_{Cl^-} = 0.626$ [6]. Это объясняется большей устойчивостью нитратных комплексов с основными катионами морской воды по сравнению с хлоридными комплексами [8], что приводит к большей степени закомплексованности нитрат-

Таблица 2. Коэффициент активности ионов NO_3^- в 35‰ морской воде

Концентрации, М		a_{Cl^-} , М	E , мВ	$f_{\text{NO}_3^-}$
NO_3^-	Cl^-			
0	0.548	0.343	386.3	—
0.00005	0.548	0.343	386.0	—
0.00011	0.548	0.343	385.7	—
0.00055	0.547	0.342	383.0	—
0.0011	0.547	0.342	380.3	—
0.0055	0.543	0.339	364.2	—
0.011	0.537	0.336	352.1	—
0.055	0.493	0.308	317.3	0.525
0.110	0.438	0.274	300.5	0.536
0.219	0.329	0.206	283.6	0.543
0.329	0.219	0.137	274.0	0.537
0.438	0.110	0.069	267.2	0.532
0.548	0	0	262.2	0.522
Среднее значение				0.533 ± 0.011

ионов и соответственно к снижению величины общего коэффициента активности.

ВЫВОДЫ

Для нитратного ионоселективного электрода экспериментально определены коэффициенты селективности по отношению к ионам Cl^- , HCO_3^- и SO_4^{2-} , равные соответственно 0.006, 0.0002 и 0.0003.

С введением поправок на селективность нитратного электрода по отношению к хлорид-ионам получено экспериментальное значение коэффициента активности ионов NO_3^- в морской воде с соленостью 35‰, которое составляет 0.533 ± 0.011 при 25°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демина Л.А., Краснова Н.Б., Юрищева Б.С., Чунахин М.С. Ионметрия в неорганическом анализе. М.: Химия, 1991. 192 с.
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 283 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
4. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 239 с.
5. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. Справочное руководство. М.: Наука, 1979. 327 с.
6. Савенко В.С. Введение в ионometriю природных вод. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 77 с.
7. Стокс Р., Робинсон Р. Растворы электролитов. М.: Мир, 1963. 646 с.
8. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. V. 4: Inorganic complexes. N.Y.: Plenum Press, 1976. 257 p.

Activity Coefficient of Nitrate Ions in Seawater

A. V. Savenko^{a, #}, V. S. Savenko^b

^aLomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

^bLomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow, Russia

[#]e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Selectivity coefficients of nitrate-selective electrode to ions Cl^- , HCO_3^- , and SO_4^{2-} , equal 0.006, 0.0002, and 0.0003, respectively, were experimentally determined. Value of activity coefficient of NO_3^- ions in seawater with salinity of 35‰ which equal 0.533 ± 0.011 at 25°C was ascertain.

Keywords: nitrates, seawater, activity coefficient, experimental determination, nitrate-selective electrode