

УДК 551.464.1

## КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ НИТРАТ-ИОНОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2020 г. А. В. Савенко<sup>1, \*</sup>, В. С. Савенко<sup>2</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
геологический факультет, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский 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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , равные соответственно 0.006, 0.0002 и 0.0003. Получено значение коэффициента активности ионов  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$  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  $\pm 0.1$  мВ. Калибровку проводили по 0.001–0.1 М растворам  $\text{KNO}_3$ , коэффициенты активности ионов  $\text{NO}_3^-$  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;  $\vartheta$  – 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	$\lambda_{B/NO_3^-}$
KNO <sub>3</sub>	293.6	0.771	0.0771	
KCl	416.0	0.771	0.0771	0.006
NaHCO <sub>3</sub>	477.4	0.771	0.0771	0.00025
MgSO <sub>4</sub>	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);  $\varphi_d$  – 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 KNO<sub>3</sub> 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  $\Delta E$  определить величину  $\lambda_{B/A}$ .

В табл. 1 приведены результаты измерений  $E$  в 0.1 М растворах KNO<sub>3</sub>, KCl, NaHCO<sub>3</sub> и MgSO<sub>4</sub> и вычисленные по (6) с использованием этих данных коэффициенты селективности нитрат-селективного электрода к ионам Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. 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 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 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, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O – 54.67, CaCl<sub>2</sub> – 10.62, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 28.94, NaHCO<sub>3</sub> – 2.00, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 0.20. Расчеты выполняли по уравнению (2), в котором учитывался вклад ионов Cl<sup>-</sup>:

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

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  $\text{NO}_3^-$  в 35‰ морской воде

Концентрации, М		$a_{\text{Cl}^-}$ , М	$E$ , мВ	$f_{\text{NO}_3^-}$
$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$			
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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , 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  $\text{NO}_3^-$  в морской воде с соленостью 35‰, которое составляет  $0.533 \pm 0.011$  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.: Гидрометеиздат, 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<sup>a, #</sup>, V. S. Savenko<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow, Russia

<sup>#</sup>e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

Selectivity coefficients of nitrate-selective electrode to ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ , equal 0.006, 0.0002, and 0.0003, respectively, were experimentally determined. Value of activity coefficient of  $\text{NO}_3^-$  ions in seawater with salinity of 35‰ which equal  $0.533 \pm 0.011$  at 25°C was ascertain.

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