



Шуваев Александр Васильевич родился в 1953 г. Окончил Новосибирский государственный университет по специальности «Химия» в 1975 г. Кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» СГУПС.

Область научных интересов — образование смешанных диацидо-комплексов ртути (II) в различных средах; разработка ионометрических датчиков для исследования морской воды; создание базы данных пестицидноактивных соединений на основе патентных источников. Опубликовано около 90 научных работ.

E-mail: shuvaev@risp.ru



Зарубина Светлана Алексеевна родилась в 1948 г. Окончила Томский государственный университет по специальности «Химия» в 1970 г. Кандидат химических наук, научный сотрудник ИНХ СО РАН, Новосибирск.

Круг научных интересов — разработка конструкций электродных систем применительно к исследованию компонентного состава морской воды при различных температурах и давлениях. Опубликовано около 50 научных работ.

УДК 541.8.034-036

А.В. ШУБАЕВ, С.А. ЗАРУБИНА

ВЕЛИЧИНЫ pH БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ: ТРИС — HCl — МОРСКАЯ ВОДА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

На основании литературных данных проанализировано состояние основных компонентов морской воды. Осуществлен расчет значений коэффициентов активности ионов хлора в морской воде при различных температурах и давлениях. Потенциометрическим методом в ячейке без жидкостного соединения с палладиево-водородным и хлорсеребряным электродами определены значения pH трис-морская вода буферного раствора при температурах 273–298 К и давлениях 0,1–58,8 МПа. Обнаружено значительное влияние температуры и незначительное давления на изменение величин pH трис-морская вода буферного раствора.

Ключевые слова: *pH морской воды, буферная система, трис, палладиево-водородный электрод, хлорсеребряный электрод.*

Стандартизация измерений величин pH морской воды при температурах и давлениях, отвечающих условиям в океане, или соответствующих им условиям в гипербарической камере, должна быть основана на данных для калибровочных растворов в виде функции температуры и давления. С этим требованием связаны главные ограничения в точности измерений величин pH морской воды *in situ*.

Температурные зависимости величин pH буферных растворов, принятых ГОСТом и Национальным бюро стандартов (NBS), установлены в достаточно широком интервале [1–3]. Однако влияние давления, одновременно с влиянием температуры, свойственное основной массе океанической воды, во многих работах, по существу, не учитывается. Дистеш в ряде своих работ [4–7] исследовал влияние на ЭДС электрохимических ячеек из стеклянного и хлорсеребряного электродов в различных буферных растворах, в том числе фосфатном и трис при 22 °С и давлениях до 1 000 кг/см². Кроме

того, Нейман с соавторами [8] исследовал спектрофотометрическим методом влияние давления на диссоциацию кислотных компонентов фосфатного и трис буферных растворов. Хотя работы Дистеша проводились с океанической целью, в них не ставилось метрологической задачи стандартизации шкалы рН в интервале температур и давлений, отвечающих глубинным условиям в океане, а сами буферные растворы не являлись принятыми стандартами.

В лаборатории электрохимии растворов ИНХ СО РАН в результате систематической работы были получены данные о рН для некоторых буферных растворов: при давлениях до 8 000 кгс/см² в ячейке со стеклянным электродом [9] и до 600–6 000 кгс/см² — с палладиево-водородным электродом [10–13]. Отмечено, что для бифталатного, фосфатного и боратного буферных растворов влияние давления на величину рН более значительно, чем влияние температуры. Для трис буферного раствора наблюдается противоположная закономерность: практическое постоянство величины рН при изменении давления и существенный рост рН при уменьшении температуры. Независимость значений рН трис буферного раствора от величины гидростатического давления и, кроме того, близость значений рН к обычным для морской воды имеют важное практическое значение, так как позволяет проводить калибровку стеклянных электродов при измерениях в условиях *in situ* по одному такому буферному раствору [13]. Вместе с тем еще более перспективным в этом отношении является трис буферный раствор, приготовленный на фоне солевого состава морской воды. Однако, прежде чем перейти к исследованиям этого раствора, необходимо уделить внимание вопросу о компонентном составе морской воды и закономерностях их поведения в зависимости от различных условий.

Состояние основных компонентов морской воды

Растворенные в морской воде соли главным образом определяют ее количественный состав. Проба морской воды массой 1 кг в среднем содержит около 19 г хлора в виде хлоридных ионов, 11 г ионов натрия, 1,3 г ионов магния и 0,9 г серы (в основном в форме сульфат-ионов) и, кроме того, небольшие примеси или следы почти всех элементов. Для описания свойств морской воды помимо температуры и давления — физических характеристик — часто используют химический параметр: соленость и хлоридность. Хлоридность (Cl) морской воды [14] определяется как масса, равная массе серебра, которая осаждается галогенами из пробы морской воды массой 0,3285234 кг. Соленость (S) определяется как общая масса сухого остатка в граммах, выделенная из одного килограмма морской воды, при этом карбонаты превращены в оксиды, бром и йод заменены хлором, а все органические вещества окислены. В целом соленость характеризует общее содержание солей в морской воде. Хлоридность (Cl) и соленость (S) выражают в граммах на килограмм морской воды (одна тысячная часть, или промилле, обозначается знаком ‰), они связаны друг с другом эмпирическим выражением

$$S = 0,03 + 1,805 \cdot Cl. \quad (1)$$

Хотя общая концентрация солей в морской воде может быть различной, отношение концентраций основных компонентов остается приблизительно постоянным. Пока эти отношения постоянны, соленость является очень полезным параметром, так как описывает морскую воду с химической стороны и в этом качестве применяется для решения подавляющего большинства практических и теоретических задач. Когда же ионные соотношения нарушаются, величина солености уже не может характеризовать химические свойства морской воды, и те же расчеты в этом случае приводят к абсурдным

результатам. Например, уравнение (1) становится неверным при разбавлении морской воды, поскольку $Cl \rightarrow 0$, а $S \rightarrow 0$. В физической океанографии соленость применяется главным образом для расчета плотности морской воды, непосредственное измерение которой с высокой точностью сравнительно трудно провести не только на месте, но даже в лабораторных условиях. Кокс [15] обнаружил, что корреляция между плотностью и соленостью, рассчитанной из измерений электропроводности, выполняется значительно лучше, чем в том случае, когда соленость рассчитывается из данных хлоридности. Поскольку соленость выражает общую концентрацию электролитов в морской воде, то ее значение чаще всего определяют путем измерения электропроводности пробы морской воды.

Марсет [16] еще в 1819 г. на основании результатов анализа вод Ледовитого и Атлантического океанов, Средиземного, Черного, Балтийского, Желтого, Восточно-Китайского, Южно-Китайского и Белого морей пришел к выводу, что несмотря на то что величина солености морских вод может быть различной (изменяется в определенных пределах), отношения между концентрациями главных компонентов (Cl^- ; Na^+ ; SO_4^{2-} ; Mg^{2+} ; Ca^{2+} ; K^+ ; HCO_3^- ; Br^- ; Sr^{2+}) остаются примерно постоянными. Это обобщение основывается на результатах анализа преимущественно поверхностных проб морской воды, состав которых может отличаться от глубинных и хотя считается, что в основном массы воды океанов Земли перемешаны, этот процесс происходит не настолько быстро и поэтому возможны некоторые различия между отдельными массами воды. Что касается других, неглавных компонентов морской воды (особенно тех, которые участвуют в биологическом обмене присутствующих в море живых организмов), например азота, фосфора и растворенного кислорода, то для них характерны значительные колебания величин отношений. В работе Гольдберга [17] приводятся данные по 92 химическим элементам в виде: среднее содержание (мг/л) элементов в морской воде, время (лет) их пребывания в ней и основные формы нахождения.

Распределение солености в морях имеет определенное сходство с распределением температуры [18]. На поверхности моря оба указанных свойства испытывают сезонные и суточные колебания, изменяются под влиянием морских течений и смещения вод, имеют тенденцию сильно колебаться вблизи поверхности, менее значительные изменения прослеживаются с увеличением глубины. Причем величина солености поверхностного слоя зависит от баланса между процессом испарения и количеством выпадающих атмосферных осадков и, как следствие, обнаруживает суточные и сезонные колебания, изменяясь в зависимости от характерных особенностей географического местоположения.

Информация о состоянии компонентов, т.е. формах химических соединений, находящихся в морской воде, более значима, чем знание простого элементного химического состава. Поэтому уделим внимание этому вопросу в отношении основных компонентов морской воды, используя обзорную работу Хорна [19].

Натрий и другие катионы щелочных металлов. Соли и гидроксиды натрия и других щелочных металлов являются сильными электролитами и в водных растворах полностью диссоциируют на ионы при всех температурах и давлениях, представляющих интерес для океанографии. По меньшей мере 99 % натрия и калия находятся в форме «свободных» ионов или, точнее, в виде гидратов $[Na(H_2O)_4]^+$ и $[K(H_2O)_4]^+$.

Плэтфорд [20] измерил коэффициенты активности $NaCl$ в искусственной морской воде в зависимости от концентрации и температуры и обнаружил, что в морской воде они имеют тенденцию к незначительному увеличению по сравнению с раствором $NaCl$,

имеющим ту же ионную силу. В то же время характер зависимостей γ_{NaCl} в морской воде и в растворе NaCl одинаковой ионной силы однотипен. Потенциометрические измерения $\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ в морской воде [20] показали, что 1,5 % Na^+ и 27 % SO_4^{2-} связаны в форме иона NaSO_4^- . Окислительно-восстановительные потенциалы щелочных металлов имеют низкие отрицательные значения, поэтому в природных условиях они не вступают в реакции окисления-восстановления. Они не участвуют в обмене веществ живых организмов, а их концентрация в физиологических жидкостях, находящихся в телах живых существ, почти не отличается от таковой в морской воде. Все это говорит о том, что концентрации ионов натрия и калия в морской воде не испытывают особого влияния со стороны внешних воздействий, за исключением тех случаев, когда эти концентрации меняются вследствие испарения или выпадения атмосферных осадков в соответствии с изменением солёности. Отношения концентраций Na^+ и K^+ к величине солёности: 0,2939–0,3085 и 0,0106–0,0146 — практически остаются постоянными в различных морях и океанах [21]. Эти отношения могут изменяться под влиянием особых условий и только в исключительных случаях, как, например, в термальных солёных водах Красного моря.

Магний. В отличие от Na^+ и K^+ для катионов Mg^{2+} проявляется тенденция к образованию комплексных ионов и ионных пар с анионами, содержащимися в морской воде. Причем данные разных авторов противоречивы. Гаррелс и Томпсон [22] определили коэффициенты активности Mg^{2+} и MgSO_4 , равные соответственно 0,36 и 1,13, и рассчитали, что в форме MgSO_4 находится 11 %, а MgHCO_3^+ и MgCO_3 — около 1 и 0,3 % от общего количества магния. Плэтфорд [20], используя метод с осаждением $\text{Mg}(\text{OH})_2$, определил, что в форме MgSO_4 находится лишь около 3 % магния. Питкович, Дьюдолл [23] приводят следующие данные долевого распределения магния: 39–53 % — в MgSO_4 , 14 % — в MgHCO_3^+ и MgCO_3 . Сопоставление этих результатов не позволяет сделать однозначного вывода о распределении форм магния в морской воде, можно лишь сказать, что наибольшая доля магния в морской воде находится в свободном ионном состоянии, среди связанных форм это прежде всего MgSO_4 .

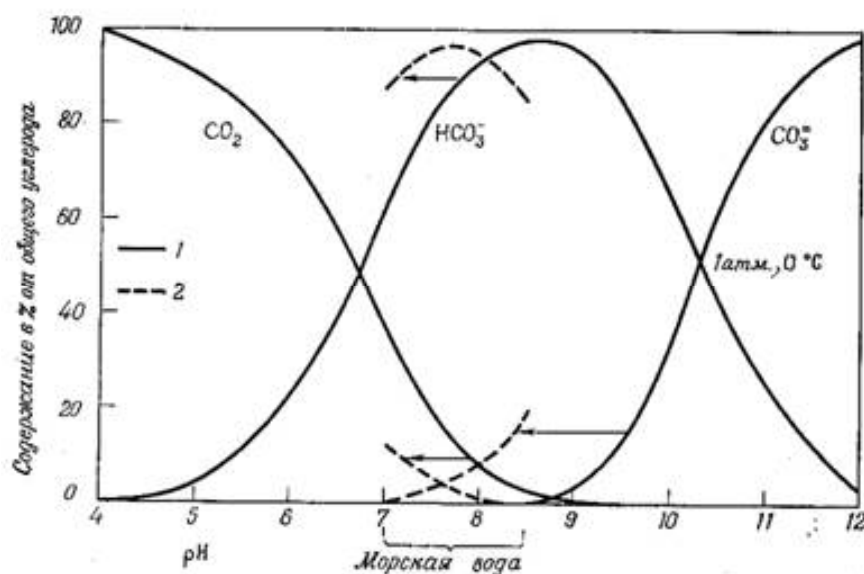
Кальций. Как и в случае Mg^{2+} , образование комплексных соединений и ионных пар для катионов Ca^{2+} имеет существенное значение в сравнении с катионами щелочных металлов. Бернер [24] получил данные для величины $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,203$ (стандартная морская вода с хлоридностью 19 ‰) и 0,223 (воды Атлантического океана, хлоридность 17 ‰) при 25 °C и 1 атм. Согласно химической модели морской воды Гаррелса и Томпсона [22] распределение Ca^{2+} по формам составляет 1 % в виде CaHCO_3^+ и 0,2 % — CaCO_3 . В области pH морской воды содержание форм CaOH^+ крайне мало. Заметно образование CaSO_4 , на его долю приходится до 8 % от общего содержания кальция в морской воде. Отношение содержания Ca^{2+} в морской воде к величине ее хлоридности: 0,02058–0,02156 — достаточно стабильно в океанах Земли.

Хлорид. Незначительные количества хлора в морской воде могут быть связаны второстепенными компонентами, такими как Fe^{3+} , Mg^{2+} . Подавляющая часть представлена свободным анионом Cl^- . Концентрация ионов Cl^- остается неизменной при любых биологических процессах. Поэтому отнесение концентраций других ионов к величине хлоридности, применяемой в качестве стандартной концентрации, очевидно, вполне приемлемо.

Сульфат. Моррис, Райли [25] показали, что во всех основных океанах и морях земного шара, за исключением Балтийского моря, отношение $[\text{SO}_4^{2-}]/\text{‰Cl}$ остается постоянным и равно $0,1400 \pm 0,0002$. В водах Балтийского моря это значение несколько

выше (0,1413) и зависит от географического месторасположения и глубины. В отличие от большинства форм других химических элементов концентрация SO_4^{2-} зависит от биологической деятельности и особенно значительные ее колебания происходят при восстановлении SO_4^{2-} до H_2S под влиянием сульфатредуцирующих гетеротрофных бактерий в анаэробных условиях. Поэтому в глубинных придонных водах отношение $[\text{SO}_4^{2-}]/\text{‰Cl}$ может уменьшаться.

Карбонатная система. Одну из важных и сложных равновесных систем в море представляет собой углекисло-карбонатная система. Она является предметом изучения разнообразных наук о Земле — метеорологии, геологии, океанографии, а также экологии. Наиболее простым способом расшифровки свойств системы CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} является исследование диаграмм типа представленной на рисунке.



Распределение форм углерода в системе CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} для чистой воды и морской воды в зависимости от величины pH при 1 атм: 1 — чистая вода; 2 — морская вода

На этой диаграмме содержание каждой из форм неорганических соединений углерода (в процентах от его общего количества) представлено кривыми как функции величины pH. Необходимые для построения этой диаграммы данные (растворимость углекислого газа и величины констант диссоциации угольной кислоты):



были взяты из работ [26–27]. Константы диссоциации угольной кислоты уменьшаются при увеличении ионной силы раствора, поэтому при переходе от чистой воды к морской кривые, изображенные на рисунке, смещаются влево. Можно определить наиболее важную форму при значениях pH морской воды, такой является бикарбонатный ион HCO_3^- . При самых низких значениях pH океанографической шкалы (pH = 7) более 80 % углерода находится в форме HCO_3^- , остальное приходится на долю CO_2 . На противоположном краю океанографической шкалы при pH, равном 8,5, также более 80 % углерода присутствует в форме аниона HCO_3^- , но остальная его часть почти целиком представлена анионом CO_3^{2-} .

При повышении температуры константы диссоциации угольной кислоты (K_1 и K_2) увеличиваются, поэтому на рисунке будет происходить смещение кривых вправо. Однако поскольку температура в то же время оказывает сильное влияние на сдвиг равновесия (2) влево, общее содержание неорганического углерода в растворе с ростом температуры уменьшается.

Гидростатическое давление благоприятствует смещению равновесия химической системы в сторону образования веществ, имеющих меньший объем, при этом изменение константы равновесия описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_{c,T} = - \frac{\Delta V^0}{RT}, \quad (5)$$

где ΔV^0 — изменение парциального молярного объема. Сдвиг химических равновесий под действием давления происходит в сторону перехода вещества в конденсированную фазу и в направлении образования форм с более высоким зарядом, поэтому в морской воде при повышении давления равновесия (2), (3) и (4) смещаются вправо. Для равновесий (3) и (4) значения ΔV^0 составляют соответственно $-25,4$ и $-25,6$ см³/моль [28]. Изменения величины рН морской воды с давлением могут быть обусловлены указанными смещениями равновесий, а также увеличением степени диссоциации CaCO_3 и MgCO_3 , влиянием сульфатов и некоторым вкладом от борной кислоты — слабого электролита, относящегося к второстепенным компонентам морской воды.

Содержание CO_2 в поверхностных водах по отношению к содержанию углекислоты в атмосфере над морем редко бывает равновесным. Например, воды Тихого океана заметно недосыщены углекислым газом, а воды Индийского океана в прилегающих к экватору районах пересыщены им [29]. Хотя CO_2 лучше растворяется в холодной воде, содержание растворенного CO_2 в водах Индийского океана увеличивается с ростом температуры. Все это говорит о том, что различия между предполагаемым и наблюдаемым содержанием CO_2 определяется многими одновременно действующими факторами, одним из которых, по-видимому, является малая скорость установления равновесия (2). Поскольку углекислый газ поглощается в процессе фотосинтеза, то это отражается в суточных колебаниях в содержании растворенного CO_2 . Такахаси [30] обычно наблюдал при пиковой интенсивности солнечной радиации максимум содержания CO_2 в приповерхностных водах Атлантического океана. Это, по его мнению, показывает, что физико-химические процессы, зависящие от температуры, могут оказаться более важными, чем процессы фотосинтеза. Увеличение содержания растворенного CO_2 с повышением давления, которое наблюдается чаще, чем его уменьшение, по-видимому, в большей степени зависит от скорости процессов, чем от явлений равновесия. Повышение температуры может увеличивать скорость реакции (2) и, кроме того, может привести к увеличению образования CO_2 в поверхностном слое морской воды за счет ускорения процессов разрушения органического вещества.

Таким образом, величина рН является важнейшим физико-химическим параметром морской воды, с ней непосредственно связано состояние кислотно-основных равновесий слабых кислот и оснований и косвенно — других равновесий окислительно-восстановительных и осадкообразования, поэтому определение этой величины является первостепенной задачей.

Ранее нами [31] с использованием ячейки без жидкостного соединения с палладиево-водородным и хлорсеребряным электродами в двух сериях опытов при разном заполнении (трис — HCl — морская вода и HCl) были получены данные величин рН

трис-морская вода буферного раствора при различных T и P , т.е., по-существу, стандартизация величин pH вторичного буферного раствора производилась по раствору $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ HCl , который к стандартным буферным растворам NBS не относится. Поскольку значения pH для первичного трис буферного раствора при разных T и P уже были получены [13], то нами было принято решение провести стандартизацию величин pH вторичного трис-морская вода буферного раствора с использованием этих данных.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Конструкция электрохимической ячейки с электродами в камере высокого давления и методика приготовления палладиево-водородного и хлорсеребряного электродов представлены в работе [13].

Исследуемый трис-морская вода буферный раствор готовили по рецепту Кестера [32] с добавлением 10^{-2} моль трис(гидроксиметил)аминометана и $5 \cdot 10^{-3}$ моль HCl на 1 кг раствора. Состав такого раствора и некоторые детали способа приготовления приведены в табл. 1.

Определение величин pH вторичного трис-морская вода буферного раствора осуществляли на основе измерения ЭДС двух ячеек:



Таблица 1

Состав трис-морская вода буферного раствора

Вещество	Масса, г	Способ приготовления	m , моль/кг
NaCl	23,926	Навеска	$4,094 \cdot 10^{-1}$
Na ₂ SO ₄	4,008	»	$2,822 \cdot 10^{-2}$
KCl	0,667	»	$8,946 \cdot 10^{-3}$
NaHCO ₃	0,196	»	$2,333 \cdot 10^{-3}$
MgCl ₂	4,585	53,36 мл 1 М MgCl ₂ ·6H ₂ O	$4,815 \cdot 10^{-2}$
CaCl ₂	1,085	10,13 мл 1 М CaCl ₂ ·6H ₂ O	$9,777 \cdot 10^{-3}$
Трис	1,212	Навеска	$1 \cdot 10^{-2}$
HCl	0,182	5 мл 1 М HCl	$5 \cdot 10^{-3}$
H ₂ O до 1000 г раствора			
S = 35,86 %, I = 0,684, m _{Cl} = 0,539 моль/кг			

Расчет величин pH производили по уравнению

$$pH_1 = pH_2 + \frac{E_1 - E_2}{\theta} + (lg m_{Cl^-})_1 - (lg m_{Cl^-})_2 - (lg \gamma_{Cl^-})_1 + (lg \gamma_{Cl^-})_2, \quad (8)$$

где символами 1 и 2 обозначены растворы в ячейках (6) и (7); E_1 и E_2 — ЭДС ячеек (6) и (7); $\theta = 2,3RT/F$; $(lg m_{Cl^-})_1 = -0,2684$ и $(lg m_{Cl^-})_2 = -2,301$ — постоянны при различных T и P ; значения pH_2 и $(lg \gamma_{Cl^-})_2$ для трис буферного раствора определены нами в работе [13].

Основные трудности при расчете по уравнению (8) сопряжены с оценкой $(\gamma_{Cl^-})_1$ — коэффициента активности ионов хлора в растворе ячейки (6).

В работе [33] показано, что для коэффициентов активности ионов хлора в электролите 1 : 1 зависимость имеет следующий вид:

$$lg \gamma_{Cl^-} = lg \gamma_{\pm} - 0,00782hm\phi, \quad (9)$$

где $\gamma_{\pm}$ — среднеионный коэффициент активности электролита MCl ; h — гидратное число, для хлорида натрия в широком интервале концентраций $h = 3,5$ [34]; m — моляльность; ϕ — осмотический коэффициент. Уравнение (9) можно использовать для расчета значений γ_{Cl^-} в исследуемом растворе при различных давлениях и температурах.

Вполне обоснованно предположение, что среднеионный коэффициент активности хлорида натрия в морской воде близок к его значению в растворе хлорида натрия при такой же ионной силе [35–36]. Ионная сила исследуемого раствора, равная 0,684, близка к соответствующему значению 0,70*m* раствора NaCl, для которого известны экспериментальные значения для величин среднеионных коэффициентов активности хлорида натрия при различных давлениях и температурах, отвечающих условиям в океане [37]. Эту информацию можно было использовать непосредственно, тем не менее оценка значений $\gamma_{\pm}$ для 0,684*m* раствора NaCl была произведена нами по уравнению Дебая—Хюккеля [38]:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A_{T,P} \sqrt{m \cdot d_{T,P}}}{1 + B_{T,P} \cdot \overset{\circ}{a} \sqrt{m \cdot d_{T,P}}} - \lg(1 + 0,036m) + b_{T,P} \cdot m \cdot d_{T,P}, \quad (10)$$

где *m* — моляльность; *d_{T,P}* — плотность раствора; *A_{T,P}*, *B_{T,P}* — постоянные, характеризующие растворитель при данных *T* и *P*; $\overset{\circ}{a}$ — параметр среднего сближения ионов; *b_{T,P}* — эмпирическая постоянная. Входящие в это уравнение коэффициенты, характеризующие растворитель при определенном значении температуры и давления, рассчитывали с учетом изменения диэлектрической постоянной воды [39], значение плотности воды при соответствующих условиях — по данным [40]. Величины $\overset{\circ}{a}$ принимали равные 4,0 Å; *b(P)* = const. Температурную зависимость *b(T)* рассчитывали по температурному ходу коэффициентов активности 0,7*m* раствора NaCl [41].

В табл. 2 приведены значения среднеионных коэффициентов активности для 0,7*m* раствора NaCl, полученные экспериментально [37], и расчетные значения для 0,684*m* раствора NaCl.

Таблица 2

**Значения среднеионных коэффициентов активности ($-\lg \gamma_{\pm}$)
в 0,7*m* и 0,684*m* растворе NaCl в зависимости от *T* и *P***

<i>P</i> , МПа	<i>T</i> , К											
	298		293		288		283		278		273	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0,1	0,176	0,177	0,178	0,179	0,179	0,178	0,181	0,181	0,183	0,184	0,184	0,188
19,6	0,174	0,175	0,176	0,177	0,175	0,176	0,179	0,179	0,180	0,182	0,180	0,185
39,2	0,170	0,173	0,173	0,174	0,173	0,174	0,178	0,177	0,174	0,181	0,176	0,183
58,8	0,166	0,171	0,169	0,173	0,169	0,172	0,174	0,175	0,171	0,179	0,171	0,181

Примечание. 1 — по данным работы [37]; 2 — рассчитано по уравнению (10).

Следует отметить неплохое соответствие экспериментальных и расчетных значений, максимальные различия не превышают 0,010 лог. ед.

Необходимо также отметить, что в пользу принятого нами допущения о близости значений среднеионных коэффициентов активности 0,684*m* раствора NaCl и коэффициентов активности NaCl в морской воде свидетельствуют данные Тищенко [42], полученные экспериментально и рассчитанные по методу Питцера при нормальном давлении и температурах 273–298 К, и данные других авторов [43–45].

Значения ϕ при разных *T* и *P* рассчитывали по уравнению для электролита 1 : 1 [38]:

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m d \ln \gamma_{\pm}. \quad (11)$$

Подставляя в уравнение (11) выражение для $\ln \gamma_{\pm}$ (10) и интегрируя, получаем расчетное уравнение

$$(\varphi)_{T,P} = \frac{\ln(1 + \alpha m)}{\alpha m} + \frac{mb'}{2} + \frac{A'}{(B')^2} \left[\frac{B'}{1 + B'\sqrt{m}} - \frac{2}{\sqrt{m}} + \frac{2\ln(1 + B'\sqrt{m})}{B'm} \right], \quad (12)$$

где $\alpha = 0,036$; $b' = 2,3b_{T,P} \cdot d_{T,P}$; $A' = 2,3A_{T,P} \sqrt{d_{T,P}}$; $B' = B_{T,P} \frac{a}{\sqrt{d_{T,P}}}$.

В табл. 3 представлены рассчитанные по уравнению (12) значения осмотического коэффициента для электролита 1 : 1 концентрации 0,684 м в интервале температур 273–298 К и давлений 0,1–58,8 МПа.

Таблица 3

Значения осмотического коэффициента φ при разных T и P

P , МПа	T , К					
	298	293	288	283	278	273
0,1	0,9173	0,9139	0,9113	0,9096	0,9057	0,9002
19,6	0,9185	0,9156	0,9124	0,9108	0,9066	0,9023
39,2	0,9199	0,9162	0,9138	0,9116	0,9086	0,9033
58,8	0,9212	0,9179	0,9151	0,9134	0,9091	0,9042

Коэффициент активности иона хлора при 298 К и 0,1 МПа, рассчитанный по уравнению (9), составляет 0,640, что хорошо согласуется с данными для этих же условий для морской воды: 0,639 [46] и 0,625 [36]. Таким образом, с учетом всех вышеизложенных допущений можно сделать предположение, что относительная погрешность оценки величины $(\lg \gamma_{Cl^-})_1$ не превышает 0,010 лог. ед.

В табл. 4 приведены результаты измерения ЭДС ячеек (6) и (7) и вся необходимая информация для расчета значений pH трис-морская вода буферного раствора по уравнению (8).

Таблица 4

Значения pH трис-морская вода буферного раствора при разных T и P

T , К	P , МПа	E_1 , мВ	E_2 , мВ	pH ₂	$-(\lg \gamma_{Cl^-})_2$	$-(\lg \gamma_{Cl^-})_1$	pH ₁
298	0,1	678,42	779,30	8,052	0,032	0,194	8,217
	19,6	678,01	779,95	8,063	0,032	0,192	8,212
	39,2	677,83	780,15	8,067	0,032	0,190	8,212
	58,8	677,70	780,70	8,077	0,031	0,188	8,211
293	0,1	676,12	776,33	8,181	0,032	0,196	8,327
	19,6	675,84	776,43	8,183	0,032	0,194	8,324
	39,2	675,00	776,33	8,182	0,031	0,191	8,312
	58,8	675,44	776,39	8,183	0,031	0,190	8,321
288	0,1	675,14	774,48	8,330	0,032	0,195	8,462
	19,6	674,60	774,59	8,333	0,032	0,193	8,458
	39,2	674,15	774,64	8,335	0,031	0,191	8,450
	58,8	673,73	774,80	8,337	0,031	0,189	8,444
283	0,1	672,23	772,57	8,469	0,032	0,198	8,550
	19,6	671,58	773,72	8,490	0,031	0,196	8,540
	39,2	670,80	775,25	8,518	0,031	0,194	8,528
	58,8	670,65	775,53	8,523	0,031	0,192	8,528
278	0,1	671,31	770,36	8,624	0,031	0,201	8,692
	19,6	670,80	771,38	8,643	0,031	0,199	8,685
	39,2	671,46	771,86	8,652	0,031	0,198	8,698
	58,8	670,86	771,97	8,655	0,030	0,196	8,689

Окончание табл. 4

T, K	$P, \text{МПа}$	$E_1, \text{мВ}$	$E_2, \text{мВ}$	pH_2	$-(lg\gamma_{Cl^-})_2$	$-(lg\gamma_{Cl^-})_1$	pH_1
273	0,1	669,75	767,18	8,800	0,031	0,205	8,861
	19,6	668,92	768,50	8,824	0,031	0,202	8,848
	39,2	668,43	768,85	8,832	0,030	0,200	8,842
	58,8	668,92	769,57	8,846	0,029	0,198	8,852

Значения рН трис и трис-морская вода буферных растворов (pH_2 и pH_1 см. в табл. 4) различаются между собой не более чем на 0,16 лог. ед. при соответствующих температурах и давлениях. Эти различия обусловлены изменением ионной силы от 0,005 до 0,684.

Как и в случае трис буферного раствора, так и для трис-морская вода буферного раствора величина давления в области 0,1–60 МПа практически не сказывается на значениях рН, в то время как зависимость от температуры более существенна: изменения составляют 0,64 лог. ед. при уменьшении температуры от 298 до 273 К.

Дополнительно на основе измерений ЭДС ячейки со стеклянным (H^+ -функция) электродом с жидкостным соединением нами были получены значения рН трис-морская вода буферного раствора в интервале температур 298–278 К при нормальном давлении. В табл. 5 приведены значения рН, полученные разными способами: со стеклянным электродом, палладиево-водородным электродом — эта работа и данные [31], а также результаты других авторов [47–49].

Таблица 5

**Величины рН трис-морская вода буферного раствора
в интервале температур 298–278 К**

T, K					Данные работ
298	293	288	283	278	
8,22	8,33	8,46	8,55	8,69	(1) ^a
8,22	8,33	8,48	8,57	8,73	(2) ^a
8,20	8,34	8,48	8,59	8,83	(1) ^b
8,22	—	8,49	—	8,81	(3) ^b
8,20	8,34	8,49	8,64	8,81	(4) ^b
8,20	8,34	8,49	8,64	8,81	(5) ^b

Примечание. 1 — эта работа; 2 — [31]; 3 — [47]; 4 — [48]; 5 — [49]; а — с палладиево-водородным электродом; б — со стеклянным электродом.

Литературные данные, представленные в различных шкалах рН [13], были пересчитаны нами в шкалу рН (NBS). Из табл. 5 видно, что результаты, полученные двумя способами в ячейках с палладиево-водородным электродом, удовлетворительно согласуются друг с другом, максимальные расхождения не превышают 0,04 лог. ед. Такая же картина наблюдается при сравнении всех данных в области температур 298–288 К. При более низких температурах расхождения увеличиваются.

Влияние давления на трис буферный раствор, представленное Дистешем [50] в виде изменения ЭДС при 1 000 атм и 25 °С, составляет 1,8–2,0 мВ. В этих же пределах изменяются и наши экспериментальные данные: при увеличении давления на 58,7 МПа при 298 К изменения ЭДС составляют 1,4 мВ для трис буферного раствора и –0,7 мВ для трис-морская вода буферного раствора.

Полученные в данной работе значения рН трис-морская вода буферного раствора могут быть использованы в качестве метрологической основы измерений величин рН

морской воды, прежде всего при калибровании стеклянных электродов в условиях имитации естественных значений температуры и давления в океане.

Библиографический список

1. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 400 с.
2. Швабе К. Основы техники измерения pH. М.: ИЛ, 1962. 387 с.
3. Перковец В.Д., Крюков П.А. Стандартизация величин pH буферных растворов при температурах до 150 °С. Измерения в цепях без жидкостного соединения // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1968. Вып. 6. № 14. С. 22–28.
4. Distech A. pH measurements with a glass electrode withstanding 1500 kg/cm² hydrostatic pressure. Rev. Sci. Instr. 1959. V. 30. P. 474–478.
5. Distech A. Electrochemical measurements at high pressures. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 1084–1092.
6. Distech A., Distech S. The effect of pressure on pH and dissociation constant from measurements with buffered and unbuffered glass electrodes cells. J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. P. 350–354.
7. Distech A. The effect of pressure on dissociation constants and its temperature dependency. The Sea. 1974. V. 7. P. 81.
8. Neuman R., Kauzmann W., Zipp A. Pressure dependence of weak acid ionization aqueous bufferes. J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 22. P. 2687.
9. Линов Э.Д., Крюков П.А. Измерение величин pH буферных растворов при давлениях до 8000 кгс/см². Новосибирск, 1969. Деп. ВИНТИ. № 1102–69. 22 с.
10. Крюков П.А., Елкин А.Е., Старостина Л.И., Приманчук М.П. Применение палладиево-водородного электрода для измерения величин pH буферных растворов при давлениях до 6000 кгс/см² // Изв. СО АН СССР. 1977. Сер. хим. наук. Вып. 3. № 7. С. 128–134.
11. Крюков П.А., Зарубина С.А. Измерения pH некоторых стандартных буферных растворов при давлениях до 1050 кгс/см² и температурах 0–25 °С // Изв. СО АН СССР. 1982. Сер. хим. наук. Вып. 1. № 2. С. 59–66.
12. Крюков П.А., Зарубина С.А., Шуваев А.В. Исследования pH трис-буферного раствора при температурах 0–25 °С и давлениях 1–600 кгс/см² // Изв. СО АН СССР. 1984. Сер. хим. наук. Вып. 6. № 14. С. 19–23.
13. Шуваев А.В., Зарубина С.А. Влияние температуры и давления на величину pH буферной системы: трис — HCl — H₂O // Химический дизайн. Дизайн нанотехнологии и метакимии в науке и рефлексии естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2010. С. 65–84.
14. Jacobsen J.P., Knudsen M. Assoc. d'Oceanog. Phys., U.G.G.I. Publ. Sci. 1940. № 7.
15. Cox R.A., Culkin F., Greenhalgh R., Riley J.P. Nature. 1962. V. 193. P. 518.
16. Marcet A. Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1819. V. 109. P. 161.
17. Goldberg E. The Oceans as chemical system, in Hill M.N., ed. The Sea, Interscience. N.Y., 1963. V. 2. Chap. 1.
18. Sverdrup H.U. Oceanography for Meteorologists. Allen G. & Unwin, Ltd., London, 1945.
19. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.
20. Platford R.F. J. Marine Res. 1965. V. 23. P. 55, 68; J. Fisheries Res. Board Can. 1965. V. 22. P. 885.
21. Culkin R. The major constituents of sea water, in Riley J.P., Skirrow G., eds. Chemical Oceanography. London: Academic Press, 1961. Chap. 4.
22. Garrels R.M., Thompson M.E. Am. J. Sci. 1962. V. 260. P. 57.
23. Pytkowicz R.M., Duedall I.W., Connors D.N. Science. 1966. V. 152. P. 640.
24. Berner R.A. Geochim. Cosmochim. Acta, 1965. V. 29. P. 947.
25. Morris A.W., Riley J.P. Deep — Sea Res. Oceanog. Abstr., 1966. V. 13. P. 699.
26. Wiebe R. Chem. Rev. 1941. V. 29. P. 475.
27. Harned H.S., Davis R.J. J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 2030.
28. Distech A., Distech S. J. Electrochem. Soc. 1967. V. 144. P. 330.
29. Waterman L.S. Nature. 1965. V. 205. P. 1099.
30. Takahashi T.J. Geophys. Res. 1961. V. 66. P. 477.
31. Зарубина С.А., Крюков П.А., Шуваев А.В. pH трис-буферного раствора на основе морской воды в интервале температур 273–298 К и давлений 0,1–58,8 МПа // Изв. СО АН СССР. 1988. Сер. хим. наук. Вып. 2. № 5. С. 88–94.
32. Kester D.R., Duedall I.W., Connors D.N., Pytkowicz R.M. Preparation of artificial seawater. Limnol. Oceanogr. 1967. V. 12. P. 176.

33. Wood R.H., Robinson R.A. Calculation of the osmotic and activity coefficients of sea water at 25 °C. J. Solut. Chem. 1972. V. 1. № 6. P. 481–488.
34. Stokes R.H., Robinson R.A. Ionic hydration and activity in electrolyte solution. J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 1870–1878.
35. Bates R.G. pH scales for seawater. The Nature of seawater. Berlin, 1975. P. 313–338.
36. Савенко В.С. Определение активности хлористого натрия в морской воде // Океанология. 1978. Вып. 4. Т. 18. С. 632–637.
37. Крюков П.А., Тарасенко С.Я. Применение ячейки с натриевым стеклянным и хлоридным мембранными электродами при давлениях 1–600 кгс/см² и температурах 0–25 °C // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. Вып. 2. № 4. С. 37–44.
38. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: ИЛ, 1952. 628 с.
39. Owen B., Miller R. The dielectric constant of water as a function of temperature and pressure. J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 11. P. 2065–2070.
40. Ваграфтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. С. 59.
41. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Г.Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 390 с.
42. Тищенко П.Я., Стащук М.Ф., Андреев А.Г. Коэффициенты активности хлоридов натрия и калия в морской воде // Геохимия. 1990. № 2. С. 257–265.
43. Platford R.F. The activity coefficients of sodium chloride in seawater. J. Mar. Res. 1965. V. 23. № 2. P. 55–63.
44. Johnson K.S., Pytkowicz R.M. The activity of NaCl in seawater of 10–40 ‰ salinity at 5–25 °C and 1 atmosphere. Mar. Chem. 1981. V. 10. № 2. P. 85.
45. Gieskes J.M. The activity coefficients of sodium chloride in mixed electrolyte solutions at 25 °C. Z. Phys. Chem. 1966. Bd. 50. H. 1–3. S. 78.
46. Robinson R.A., Bates R.G. Single-ion activities in aqueous solution analogous to seawater. Marine Chem. 1979. V. 7. P. 281–288.
47. Hansson J. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. Deep — Sea Res. 1973. V. 20. P. 461–478.
48. Ramette R.W., Culbertson C.H., Bates R.G. Acid — base properties of tris-(hydroxymethyl)aminomethane buffers in seawater from 5 to 40 °C. Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 867–870.
49. Millero F.J. The pH of estuarine waters. Limnol. Oceanogr. 1986. V. 31. P. 839–847.
50. Disteche A. Electrochemical devices for in situ of simulated deep sea measurements // Barobiology and the experimental biology of the deep sea (ed. Baner R.W.). 1972. P. 234–265.

A.V. Shuvaev, S.A. Zarubina. The Values of pH of Tris — HCl — Sea Water Buffer System at Various Temperatures and Pressures.

The article analyzes the state of basic components of salt water on the basis of literature. The calculation of activity coefficients for chlorine ions in salt water at different temperatures and pressures was carried out. Potentiometric cell with palladium-hydride and silver-silver chloride electrodes was used to estimate the pH of tris-sea water buffer solution over the pressure range 0,1–58,8 MPa and at temperatures 273–298 K. The appreciable influence of temperature and very slight that of pressure on the variety of pH were found.

Key words: *pH of salt water, buffer system, tris, palladium-hydride electrode, silver-silver chloride electrode.*