

Стандартизация измерений величин рН морской воды по ацетатному буферному раствору

Рассмотрены существующие в литературе в рамках потенциометрического метода подходы к измерению величин рН морской воды. С помощью симметричной концентрационной электрохимической ячейки без жидкостного соединения определены значения рН эквивалентного ацетатного буферного раствора (0,399 М, рNa = 0,485) при температурах 273–298 К и давлениях 0,1–58,8 МПа. Обнаружено отсутствие влияния температуры и небольшое влияние давления на изменение рН ацетатного буферного раствора. Ацетатный буферный раствор рекомендован в качестве стандартного буферного раствора для внутреннего заполнения стеклянных электродов в концентрационной ячейке без жидкостного соединения применительно к измерениям рН морской воды *in situ*.

Ключевые слова: *рН морской воды, ацетатный буферный раствор, концентрационные ячейки без жидкостного соединения, внутреннее заполнение стеклянных электродов, влияние Т и Р на рН растворов.*

Для проведения разнообразных физико-химических исследований морской воды в основном используют три способа [1]:

- 1) измерения *in situ* – непосредственно в природной морской воде при наличии соответствующего оборудования;
- 2) измерения на борту корабля – отбор проб и доставка их в судовую лабораторию с немедленным выполнением намеченного эксперимента;
- 3) измерения в стационарной лаборатории – доставка пробы на судно, размещение ее в контейнере с соблюдением соответствующих условий и отправка в хорошо оборудованную стационарную лабораторию, в которой анализ производится тогда, когда в этом появится необходимость.

Три вышеизложенных способа не эквивалентны с точки зрения точности, продуктивности и полезности. Например, если отбор пробы морской воды осуществляется с большой глубины без предварительной герметизации, то при ее подъеме на поверхность происходит изменение температуры и давления, что приводит к резкому нарушению равновесного состояния, вследствие чего после достижения поверхности химический состав пробы окажется измененным, при этом может измениться как форма нахождения частицы (в частности, окажутся другими концентрационные соотношения $\text{MgSO}_4 / \text{Mg}^{2+}$ или $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$), так и содержание некоторых химических элементов (при повышении температуры и понижении давления в пробе уменьшается содержание растворенных газов). В тех случаях, когда проба помещается в хранилище, даже при условии, что герметичность пробоотборника не нарушается, химический состав морской воды претерпевает превращения: взвешенные частицы могут коагулировать и выпадать в осадок, медленное изменение равновесия может привести к постепенному исчезновению одних химических форм частиц и появлению других. Кроме того, следует отметить, что морская вода является средой обитания живых организмов. В естественных условиях обменные процессы, протекающие в живых клетках, приводят к смене одних веществ другими. При резких изменениях температуры и давления возможна гибель организмов, в результате чего происходит их разрушение и образование новых химических веществ. Таким обра-

зом, можно сделать вывод, что, по существу, все попытки консервировать и хранить морскую воду безнадежны и, фактически, нет альтернативы измерения *in situ*.

Величина pH является одним из важнейших параметров морской воды. Разработка методов измерения pH морской воды *in situ* является одной из актуальных задач комплексного исследования Мирового океана. Применение потенциометрии к определению этих величин требует стандартизации измерений, для чего необходима информация о значениях pH стандартных буферных растворов в области температур и давлений, присущих океану.

Среди электрохимических систем, применяемых для измерения pH морской воды, наиболее часто используют ячейки со стеклянными электродами с жидкостным соединением [2–9], для которых проводят стандартизацию различными способами, в частности:

1) калибрование ячеек в условиях имитации глубинных значений температуры и давления [7–8];

2) калибрование по буферным растворам *in situ* [10].

Первый способ, по которому калибрование ячейки осуществлялось по одному [6] или по двум [7] буферным растворам, был применен Бен-Яковым. Недостатком этого способа является то, что в нем не учитывается влияние давления на pH применяемых для калибрования стандартных буферных растворов.

Второй способ стандартизации максимально приближен к естественным условиям морской воды, в частности, Зотов [10] на его основе проводил калибровочные измерения в камере, подсоединенной к гидрохимическому зонду и заполненной последовательно тремя стандартными буферными растворами. Влияние давления на pH буферных растворов в этом случае учитывалось.

В целом оба эти способа стандартизации являются сложными и трудоемкими, особенно в судовых условиях. Кроме того, при применении второго способа стандартизации нет уверенности в том, что измерения и калибрования происходят при одних и тех же условиях (в одной и той же точке пространства). Учитывая трудности и недостатки применения электрохимических ячеек с жидкостным соединением при высоких гидростатических давлениях, в этой работе нами были предприняты попытки разработки принципиально нового способа стандартизации измерений pH морской воды. Однако сначала необходимо уделить внимание работам, связанным с электрохимическими исследованиями морской воды.

Применение потенциометрии для измерений величин pH морской воды

Прямая потенциометрия – это метод непосредственного изучения влияния давления на протекающие химические реакции в морской воде, основным его ограничением является недостаток подходящих электродов. Поэтому много усилий экспериментаторов направлено на разработку конструкций электродов и ячеек, пригодных для применения как в лабораторных измерениях, так и *in situ*. Основные детали конструкций таких ячеек подробно описаны в работах Дистеша [11–13], Кулберсона [2, 14], Уайтфилда [15–17], Ингла [18], Бен-Якова и Каплана [6–8, 19–21].

Чаще всего измерения величины pH морской воды производятся в отобранных батометрами пробах воды на борту судна в условиях температуры и давления, отличающихся от естественных. Поэтому измерения pH в отобранных пробах необходимо проводить путем имитации естественных условий. Как показал опыт [2], пробы

должны анализироваться в течение часа после подъема на борт, поскольку происходит их дегазация. Так, например, при нагреве 1 кг первоначально насыщенной воздухом морской воды от 0 до 25 °С в результате дегазации образуется газовый объем, составляющий 8,6 см³. Углекислый газ из пробы воды диффундирует в образовавшийся газовый объем, и рН пробы изменяется. Возникающие в результате ошибки измерений могут быть незначительны только в том случае, если газовый объем, находящийся в контакте с пробой, составляет не более 1 % от объема пробы [22]. Алмгрен [23] показал, что из-за дегазации СО₂ рН может увеличиваться на 0,03–0,04 ед. рН.

Методики измерений рН морской воды на борту судна в отобранных пробах обсуждаются в ряде работ [23–25]. Парк [25], например, измерял рН в отобранных пробах с помощью ячейки из стеклянного и каломельного электродов прямо в широкогорлых бутылках, в которых пробы поднимались на борт. Пробы нагревались до 25 °С, весь воздух удалялся из бутылки, а имеющееся приспособление предотвращало контакт проб с воздухом. Электроды калибровались по стандартным буферным растворам NBS (Национальное бюро стандартов). Эта методика давала точность измерений ± 0,02 ед. рН. Цирино [24] применял микрокомбинированный электрод, который также калибровался по буферным растворам NBS (бифталатный, фосфатный, боратный, рН = 4,008; 7,13; 9,18 соответственно) перед каждым измерением. Воспроизводимость таких измерений составляла ± 0,004 ед. рН.

Алмгрен [23] для оценки рН морской воды использовал ячейку, калиброванную по вторичному буферному раствору: трис – морская вода в шкале рН (SWS) Ханссона [26]. Преимущество в использовании буферной системы на основе морской воды проявилось в более быстром достижении постоянного значения ЭДС при переходе от вторичного буферного раствора к морской воде по сравнению с использованием разбавленных буферных растворов NBS. Недостатком этой методики, как и приведенных выше, является отсутствие учета естественных условий температуры и давления. Кроме того, в работе ничего не сообщается о воспроизводимости в значениях рН, поэтому остается неясным, улучшается ли точность измерений при использовании вторичных буферных растворов.

Поскольку морская вода является биосистемой [27], нагревание отобранных проб на борту судна, кроме дегазации, может приводить к биологическим изменениям, ведущим, в свою очередь, к изменениям величин рН. Поэтому в последнее время чаще применяются проточные ячейки, в которых электроды находятся в потоке исследуемой морской воды. Значения рН вычисляют при температуре *in situ*, используя заранее полученные эмпирические температурные характеристики электрода и стандартных буферных растворов [3–5]. Этот метод непрерывного измерения рН имеет преимущества перед дискретной техникой отбора проб.

Кулберсон [2] предложил использовать проточную ячейку со свободным диффузионным соединением в виде капилляра со свежим насыщенным или 3,5 М раствором KCl. Ячейка калибровалась по буферным растворам NBS до и после измерений в пробе, различия в калибровках не превышали 0,2 мВ. Потенциал такой ячейки был достаточно стабилен в лабораторных условиях, а в морских – дрейф составлял ± 1 мВ. В этой работе отмечается достаточно быстрое установление потенциала при переходе от морской воды к буферному раствору с рН = 9,18 и обратно. При переходе от растворов с рН = 4,01 и 7,413 к морской воде требуется уже более длительное

время – около получаса. Кулберсон связывает дрейф потенциала при измерениях в естественных условиях с небольшой буферной емкостью морской воды.

Значительные преимущества перед дискретной техникой отбора проб и их анализа представляют измерения непосредственно в водной толще (*in situ*), на основе которых появляется возможность оперативного получения данных и автоматизации измерений, отвечающих требованиям мониторинга. Впервые измерения величин pH в условиях *in situ* были выполнены Манхеймом [28] на небольших глубинах (до 16 м) в фиорде Балтийского моря без предосторожности в отношении давления с помощью pH-метра, расположенного на борту судна. Первые измерения *in situ* со стеклянными электродами, для которых была предусмотрена компенсация гидростатического давления, проведены Дистешем [9] на борту обитаемого подводного аппарата FNSR-111 в Средиземном море при погружениях на глубины до 2 350 м и позднее [29] на батискафе «Архимед» в Японской впадине на глубинах до 8 000 м. Дистешем для измерения величин pH морской воды применялись ячейки без жидкостного соединения, составленные из стеклянного и хлорсеребряного электродов. Главным преимуществом отсутствия солевого мостика явилось устранение проблемы, связанной с необходимостью получения воспроизводимой проточности KCl при погружении электрода сравнения в исследуемый раствор. Тем не менее Дистешем не учитывалось влияние бромидных ионов морской воды на хлорсеребряный электрод. Кроме того, калибрование стеклянных электродов проводилось по разбавленным буферным растворам только при нормальном давлении. Учет влияния давления производился косвенно – в виде поправки, представляющей коэффициент давления потенциала асимметрии стеклянных электродов. Было показано, что потенциал асимметрии меняется линейно в области давлений до 1 000 атм и не превышает 1 мВ.

Наибольшая серия измерений электродами *in situ* была проведена Бен-Яковым и Капланом [6, 8, 19–21], а также Уайлдом и Конти [30, 31]. Последние разрабатывали конструкции электродов для использования их в прибрежных водах и эстуариях. Океанографический зонд с датчиками pH, окислительно-восстановительного потенциала и электропроводности, рассчитанный на глубины до 5 000 м, был разработан Бен-Яковым и Капланом [8] в двух вариантах: с передачей сигнала по трос-кабелю и с автономной регистрацией на магнитофоне.

В Институте неорганической химии СО РАН также были разработаны датчики величин pH и измерительные устройства для океанографического зонда. Первые испытания зонда с датчиками pH были проведены в 25-м рейсе НИС «Михаил Ломоносов» [32] на глубинах до 50 м с помощью pH-метра, расположенного на борту судна. В 8-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» [33] применялся зонд с датчиком pH, электрометрическим усилителем и преобразователем аналог – частота в двух вариантах: с передачей сигнала по трос-кабелю и с записью на магнитофоне, находящемся в опытном аппарате «Аист» Института океанологии РАН, к которому подключался зонд. Опытные образцы разработанного гидрохимического зонда применялись в дальнейшем в походах ОИС в/ч 25106 «Башкирия» и «Михаил Крупский» (1979–1981 гг.), а также в рейсе НИС «Академик Несмеянов» (1982 г.).

Цель данной работы – разработка и апробация усовершенствованных электрохимических ячеек, а также методов стандартизации измерений величин pH морской воды в условиях *in situ* с возможностью дальнейшего использования результатов при исследованиях с помощью гидрохимического потенциометрического зонда.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

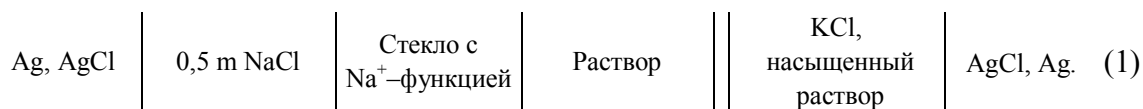
Ранее нами были получены значения рН при различных температурах и давлениях (T и P) для трис – буферного раствора [34], а впоследствии для трис – морская вода буферного раствора [35]. Эта информация может быть непосредственно использована для калибрования стеклянных электродов применительно к температурам и давлениям, отвечающим океаническим условиям. На основе критического анализа литературных данных о конструкциях и технологиях изготовления индикаторных и вспомогательных электродов применительно к глубоководным исследованиям установлено, что для стандартизации измерений величин рН наиболее перспективно применение электрохимических ячеек концентрированного типа без жидкостного соединения.

Метрологической основой измерений величин рН морской воды с помощью ячеек концентрированного типа без жидкостного соединения являются данные для значений рН стандартного буферного раствора, используемого в качестве внутреннего заполнения электрохимической ячейки. Критерием выбора этих стандартных растворов является характеристика зависимости величин рН как от давления, так и от температуры. Наиболее подходящим является буферный раствор, отвечающий следующим требованиям: близостью значений рН к морской воде, высокой буферной емкостью и практической независимостью величины рН от давления и температуры.

На больших глубинах, где давления велики, а температура меняется незначительно, в качестве стандартного буферного раствора может быть применен вторичный буферный раствор: трис – морская вода, имеющий малую зависимость рН от давления (изменения не более 0,02 лог. ед. при $\Delta P = 59$ МПа), но довольно значительную – от температуры (изменения до 0,64 лог. ед. при $\Delta T = 25$ К) [35].

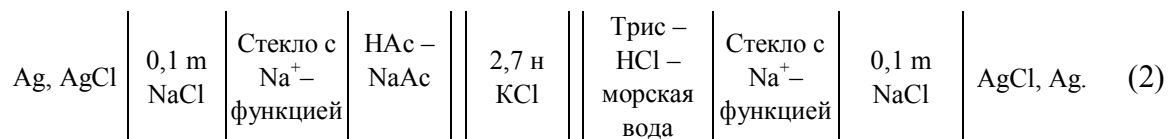
При измерениях в поверхностных горизонтах, где изменения температуры по вертикали существенны, а влияние давления пренебрежимо мало, перспективным в качестве стандарта является применение ацетатного буферного раствора, обладающего малой зависимостью величин рН от температуры, а также большой буферной емкостью в концентрированных растворах. По данным Фрике [36], изменение рН эквимольных ацетатных буферных растворов (0,1 М и 1 М) в интервале температур 25–100 °С составляет всего 10^{-4} ед. рН на 1 °С. Однако барические характеристики ацетатных буферных растворов для области давлений, соответствующей условиям в океане, оставались неизученными. Поэтому основное внимание нами было уделено получению данных для величин рН ацетатного буферного раствора в интервалах давлений 0,1–58,8 МПа и температур 273–298 К и одновременно экспериментальной оценке возможности применения симметричной концентрационной ячейки без жидкостного соединения для измерения величин рН морской воды в условиях внешнего гидростатического давления.

В качестве модельного раствора использовали трис – морская вода буферный раствор, который готовили по рецепту Кестера [37] с добавлением 10^{-2} моль трис и $5 \cdot 10^{-3}$ моль HCl на 1 кг раствора [35]. Значение рNa этого раствора определяли на основе измерений ЭДС ячейки



Предварительно проводили калибровку ячейки (1), для исследуемого раствора было найдено $pNa = 0,485$. С таким же значением pNa готовили ацетатный буферный раствор из реактивов: вымороженная ледяная уксусная кислота (HAc) и безводный ацетат натрия (NaAc). Компоненты смешивали в соотношении, необходимом для получения эквимольной концентрированной буферной смеси, которую затем разбавляли до значения $pNa = 0,485$. Разбавление контролировали по величине pNa путем измерения ЭДС ячейки (1).

Дополнительно оценивали наличие возможных различий в величинах pNa двух буферных растворов (ацетатный и трис – морская вода) при увеличении давления. С этой целью была применена ячейка



ЭДС ячейки (2) определяется величиной ΔpNa и суммой потенциалов жидкостных соединений ($E_{j1} + E_{j2}$) двух исследуемых растворов. Результаты измерений приведены в табл. 1.

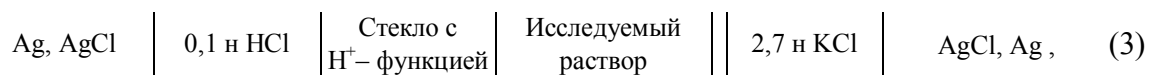
Таблица 1

ЭДС ячейки (2) в зависимости от давления

P , МПа	0,1	9,8	19,6	29,4	39,2	49,0	58,8
E , мВ	0,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,7	1,8

При $P = 0,1$ МПа значение $\Delta pNa = 0$ (из условия приготовления растворов), а значение ЭДС, равное 0,4 мВ, является суммой диффузионных потенциалов ячейки (2). С увеличением давления наблюдается небольшое увеличение ЭДС, что может быть связано как с различием активности ионов натрия двух растворов, так и с изменением диффузионных потенциалов. В оценке «на максимум» можно показать, что величина ΔpNa не превышает 0,02 лог. ед., а реально ее значение гораздо ниже. Кроме того, несущественное влияние давления на изменение величины pNa в морской воде также следует из результатов измерений активности хлорида натрия [38] и расчета индивидуальных коэффициентов активности ионов хлора [35] в морской воде при различном давлении. Эти изменения не превышают 0,01–0,02 лог. ед. Таким образом, можно сделать вывод, что при изменении давления значения ΔpNa имеют пренебрежимо малые значения и заданное равенство величин pNa в ацетатном и трис – морская вода буферных растворах сохраняется и при повышенном давлении.

Значения pH ацетатного буферного раствора в интервале температур 298–273 К при нормальном давлении определяли на основе измерений ЭДС ячейки



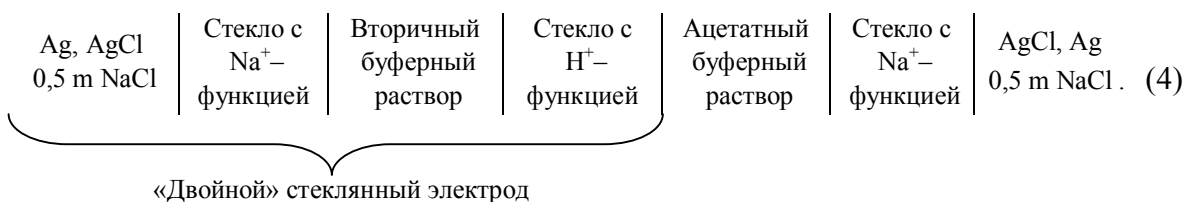
предварительно калиброванной по NBS буферным растворам при соответствующих температурах. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения pH ацетатного буферного раствора при нормальном давлении и температурах 298–273 К

T , К	298	293	288	283	278	273
pH	4,72	4,72	4,72	4,72	4,71	4,72

Первая серия опытов по исследованию влияния давления на значения рН ацетатного буферного раствора, приготовленного описанным выше способом, была проведена в ячейке с «двойным» стеклянным электродом



В качестве стандартного использовали вторичный буферный раствор: трис – морская вода. Практическое отсутствие влияния температуры на значения рН ацетатного буферного раствора, подтверждаемое данными табл. 2, оправдывает ограничение данной серии опытов измерениями только при одной температуре: 298 К.

Поскольку ячейка (4) является симметричной относительно внутренних полуэлементов, а активности ионов натрия в исследуемом ацетатном и вторичном трис – морская вода буферных растворах равны между собой, то ее ЭДС выражается уравнением

$$E = \theta(\text{pH}_2 - \text{pH}_1) + E_{\text{асим}}, \quad (5)$$

где символами 1 и 2 обозначены трис – морская вода и ацетатный буферные растворы соответственно; $\theta = 2,3RT/F$; $E_{\text{асим}}$ – потенциал асимметрии ячейки (4).

Расчет величин рН исследуемого раствора производили по уравнению

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \frac{E - E_{\text{асим}}}{\theta}. \quad (6)$$

Значения pH_1 для трис – морская вода буферного раствора при различных T и P были определены нами в работе [35], а потенциал асимметрии ячейки (4) измеряли дополнительно при полном симметричном ее заполнении раствором 0,1 н HCl (состав всех внутренних и внешнего растворов был одинаков).

В табл. 3 приведены значения ЭДС ячейки (4), измеренные в серии из трех опытов, средние значения $\bar{E}$ и конечные результаты – величины рН ацетатного буферного раствора в области давлений 0,1–58,8 МПа при температуре 298 К.

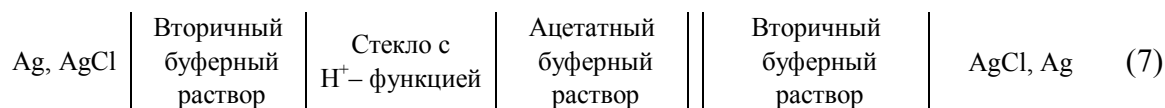
Таблица 3

Значения рН эквимолярного ацетатного буферного раствора при давлениях 0,1–58,8 МПа и температуре 298 К

P , МПа	$-E$, мВ			$-(\bar{E} \pm \Delta E)$, мВ	$E_{\text{асим}}$, мВ	pH_1 ($\pm 0,010$)	рН ацет. буф. р-ра ($\pm 0,02$)
	(1)	(2)	(3)				
0,1	207,2	205,0	204,8	$205,7 \pm 1,3$	1,0	8,217	4,72
9,8	208,1	206,2	206,1	$206,8 \pm 1,1$	1,2	8,214	4,70
19,6	209,4	207,5	207,0	$208,0 \pm 1,3$	1,3	8,212	4,67
29,4	210,3	208,5	208,2	$209,0 \pm 1,1$	1,5	8,212	4,65
39,2	211,6	209,4	209,2	$210,1 \pm 1,3$	1,2	8,212	4,64
49,0	212,4	211,1	210,2	$211,2 \pm 1,1$	1,0	8,212	4,62
58,8	213,6	211,9	211,3	$212,3 \pm 1,2$	0,4	8,211	4,61

Из табл. 3 видно, что увеличение давления на 58,7 МПа вызывает уменьшение рН раствора на 0,11 ед. рН.

Проделанные измерения в совокупности доказывают работоспособность электродных систем ячейки (4). Для проверки надежности полученных данных было решено независимым способом исследовать ацетатный буферный раствор в ячейке с жидкостным соединением



при тех же барических условиях и температурах: 298–278 К. Расчетное уравнение для pH ацетатного буферного раствора было аналогично уравнению (6) за исключением того, что в нем вместо потенциала асимметрии ячейки учитывается диффузионный потенциал, возникающий на границе: ацетатный буферный раствор – вторичный буферный раствор. В дальнейших расчетах значениями диффузионных потенциалов пренебрегали, предполагая, что они малы.

Исходные экспериментальные данные и полученные значения pH приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость pH ацетатного буферного раствора от температуры и давления

P, МПа	T, К														
	298			293			288			283			278		
	–E, мВ	pH ₁ ± 0,01	pH ₂ ± 0,02	–E, мВ	pH ₁ ± 0,01	pH ₂ ± 0,02	–E, мВ	pH ₁ ± 0,01	pH ₂ ± 0,02	–E, мВ	pH ₁ ± 0,01	pH ₂ ± 0,02	–E, мВ	pH ₁ ± 0,01	pH ₂ ± 0,02
0,1	206,7	8,217	4,72	209,0	8,327	4,73	214,1	8,462	4,72	215,9	8,550	4,71	219,1	8,692	4,72
9,8	208,0	8,214	4,70	209,8	8,326	4,72	215,1	8,460	4,70	216,6	8,545	4,69	220,0	8,688	4,70
19,6	208,9	8,212	4,68	211,4	8,324	4,69	215,7	8,458	4,68	217,1	8,540	4,68	221,1	8,685	4,68
29,4	209,9	8,212	4,66	212,1	8,318	4,67	216,2	8,454	4,67	217,5	8,534	4,66	221,6	8,691	4,67
39,2	211,0	8,212	4,64	212,8	8,312	4,65	216,7	8,450	4,66	218,0	8,528	4,65	222,9	8,698	4,66
49,0	211,9	8,212	4,63	213,6	8,316	4,64	217,3	8,447	4,65	218,5	8,528	4,64	224,0	8,694	4,64
58,8	212,9	8,211	4,61	214,5	8,321	4,63	217,8	8,444	4,63	220,0	8,528	4,61	225,1	8,689	4,61

Сопоставление данных табл. 2–4 – значений pH ацетатного буферного раствора, измеренных в трех разных ячейках (3), (4), (7) при одинаковых условиях, показывает их хорошую согласованность, различия не превышают пределов допустимых погрешностей измерения конечных результатов ($\pm 0,02$ ед. pH). Все это подтверждает корректность данных, полученных с помощью ячейки (4), и, кроме того, говорит о малой величине диффузионного потенциала на жидкостной границе ячейки (7). Еще меньших значений диффузионного потенциала следует ожидать, если вместо ацетатного буферного раствора в ячейке (7) использовать морскую воду, ввиду практической идентичности концентраций вторичного буферного раствора трис – морская вода и исследуемой морской воды. Однако применение ячеек с жидкостным соединением для измерений в условиях *in situ* затруднено из-за целого ряда их недостатков.

Как отмечалось выше, в литературе отсутствует непосредственная информация о величинах pH ацетатного буферного раствора в интересующем нас диапазоне температур и давлений. Тем не менее в общих чертах характер влияния давления на величину pH ацетатного буферного раствора подтверждается данными, полученными потенциометрическим [39] и кондуктометрическим [40] методами для 0,01 М эквивалентного раствора в области более высоких давлений (до 8 000 кгс/см²) с интервалами в 1 000 кгс/см². Кроме того, на основе полученной из измерений электропроводности информации о зависимости константы диссоциации уксусной кислоты от давления [41–42] можно оценить значения pH ацетатного буферного раствора по следующему уравнению:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} + \lg \frac{\gamma_{\text{Ac}^-}}{\gamma_{\text{HAc}}}. \quad (8)$$

Для эквимольных буферных растворов отношение равновесных концентраций анионов и молекул кислоты можно приравнять к отношению исходных концентраций соли и кислоты, тогда значение $\lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$ будет равно нулю. В разбавленных растворах коэффициенты активности незаряженных частиц HAc мало отличаются от единицы. С учетом этих поправок уравнение (8) можно записать в виде:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \gamma_{\text{Ac}^-} \quad (9)$$

Величины коэффициентов активности анионов ($\lg \gamma_{\text{Ac}^-}$) для 0,01 М раствора в интервале давлений 0,1–197,6 МПа при температуре 298 К приведены в работе [40] и табл. 5.

Таблица 5

Зависимость $\lg \gamma_{\text{Ac}^-}$ от давления при 298 К

P , МПа	0,1	98,8	197,6
$-\lg \gamma_{\text{Ac}^-}$	0,044	0,041	0,039

В табл. 6 приведены значения pH ацетатного буферного раствора при различных давлениях и температуре 298 К, полученные в ряде работ экспериментально в рамках потенциометрического метода, а также рассчитанные по данным электропроводности. Сопоставление этих результатов показывает, что величины pH различных эквимольных буферных растворов, отличающихся по абсолютным значениям концентраций, имеют близкие значения. Кроме того, барические коэффициенты ($\Delta \text{pH} / \Delta P$) согласуются друг с другом в пределах погрешности измерений: увеличение давления на 98,7 МПа вызывает уменьшение pH на 0,19 [39]; 0,16 [40]; 0,18 [13]; 0,19 [42]; 0,18 [41]; 0,20 (данная работа). Все это, безусловно, связано со значительной буферной емкостью ацетатных буферных растворов.

Таблица 6

Величины pH эквимольных ацетатных буферных растворов в интервале давлений 0,1–691,6 МПа при температуре 298 К

Источник информации		P , МПа												
		0,1	19,6	29,4	39,2	49,0	58,8	98,8	197,6	296,4	395,2	494,0	592,8	691,6
		$\text{pH} \pm 0,02$												
Данная работа	Ячейка (4)	4,72	4,67	4,65	4,64	4,62	4,61	4,52 ¹	—	—	—	—	—	—
	Ячейка (7)	4,72	4,68	4,66	4,64	4,63	4,61	4,52 ¹	—	—	—	—	—	—
[39]		4,71	—	—	—	—	—	4,52	4,37	4,25	4,13	4,03	3,93	3,84
[40] ²		4,71	—	—	—	—	—	4,55	4,40	4,27	4,16	4,05	3,95	3,86
[13]		4,75	—	—	—	—	—	4,57	—	—	—	—	—	—
[41] ²		4,71	—	—	—	—	—	4,53	4,41	—	—	—	—	—
[42] ²		4,71	—	—	—	4,61	—	4,52	4,41	—	—	—	—	—

Примечания. 1. Значения получены экстраполяцией.

2. Рассчитано по данным электропроводности.

Удачное сочетание таких свойств ацетатного буферного раствора, как пренебрежимо малый температурный коэффициент, большая буферная емкость и небольшой барический коэффициент, можно рассматривать как весомые аргументы в пользу выбора этого раствора для внутреннего заполнения стеклянных электродов в качестве опорной буферной субстанции в концентрационной ячейке без жидкостного соединения применительно к измерениям pH морской воды *in situ*.

Библиографический список

1. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.
2. Culberson C.H. Direct potentiometry // *Marine electrochem* / Ed. Whitfield M., Jagner D. Wiley. N. Y., 1981. P. 188–261.
3. Fuhrmann R., Zirino A. High resolution determination of the pH of seawater with a flow through system // *Deep – Sea Res.* 1988. Vol. 35. № 2. P. 128–208.
4. Zirino A., Lieberman S.H. Mapping strategies in chemical oceanography: advances in chemistry series // *Amer. Chem. Soc.* 1985. № 209. Chap. 20A. P. 393–408.
5. Zirino A., Clavell C., Seligman P., Barber R. Copper and pH in the surface waters of the Peruvian upwelling system // *Marine Chemistry*. 1983. Vol. 12. P. 25–42.
6. Ben-Yaakov S., Kaplan I.R. pH – temperatures profiles in ocean and lakes using a in situ probe // *Limnol. Oceanogr.* 1968. Vol. 13. P. 688–692.
7. Ben-Yaakov S., Kaplan I.R. Design and application of a deep sea pH sensor // *Marine Electrochem* / Ed. Berkowicz I.B., Horne R.A., Banus M. N. Y., 1973. P. 190–216.
8. Бен-Яков С., Каплан И.Р. Датчик pH для океанографических исследований // *Приборы для научных исследований*. 1968. № 8. С. 51–52.
9. Desteche A., Dubuisson M. Mesures directs de pH aux grandes profondeurs sous marines // *Bull. Inst. Oceanogr.* Vol. 64. № 1174. Monaco, 1960. P. 1–8.
10. Зотов А.В., Крюков П.А., Малов В.С., Обжиров А.И., Приходько В.А. Измерения pH морской воды в естественных условиях посредством потенциометрического зондирования // *ДАН СССР*. 1984. Т. 277. № 1. С. 204–206.
11. Disteche A. pH measurements with a glass electrode withstanding 1500 kg/cm² hydrostatic pressure // *Rev. Sci. Instr.* 1959. Vol. 30. P. 474–478.
12. Disteche A. Electrochemical measurements at high pressures // *J. Electrochem. Soc.* 1962. Vol. 109. P. 1084–1092.
13. Disteche A., Disteche S. The effect of pressure on pH and dissociation constants from measurement with buffered and unbuffered glass electrode cells // *J. Electrochem. Soc.* 1965. Vol. 112. P. 350–354.
14. Culberson C.H., Pytkowicz R.M. Effect of pressure on carbonic acid, boric acid and pH in sea water // *Limnol. Oceanogr.* 1968. Vol. 13. P. 403–413.
15. Whitfield M. Self-ionization of water in dilute sodium chloride solution from 5–35 °C and 1–2000 bars // *J. Chem. Eng. Data*. 1972. Vol. 17. № 2. P. 124–128.
16. Whitfield M. Multicell assemblies for studying ion-selective electrodes at high pressure // *J. Electrochem. Soc.* 1969. Vol. 116. P. 1042–1046.
17. Whitfield M. The effect of membrane geometry on the performance of glass-electrode cells // *Electrochem. Acta*. 1970. Vol. 15. P. 83–96.
18. Ingle S.E. Solubility of calcite in the ocean // *Mar. Chem.* 1975. Vol. 3. P. 301–319.
19. Ben-Yaakov S., Kaplan I.R. High pressure pH sensor for oceanographic applications // *Rev. Sci. Instr.* 1968. Vol. 39. P. 1133–1138.
20. Ben-Yaakov S., Kaplan I.R. A versatile probe for in situ oceanographic measurements // *J. Ocean. Technol.* 1968. Vol. 2. P. 25–29.
21. Ben-Yaakov S., Kaplan I.R. An oceanographic instrumentation system for in situ application // *Mar. Tech. Soc. I.* 1971. Vol. 5. P. 41–46.
22. Kester D.R., Pytkowicz R.M. Effect of temperature and pressure of sulfate ion association in sea water // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1970. Vol. 34. P. 1034–1051.
23. Almgren T., Dyrssen D., Strandberg B. Determination of pH on the moles per Kg seawater scale (M_w) // *Deep – Sea Res.* 1975. Vol. 22. P. 635–646.
24. Zirino A. Measurement of the apparent pH of sea water with a combination microelectrode // *Limnol. Oceanogr.* 1975. Vol. 20. P. 654–657.
25. Park K.P. Deep – Sea pH // *Science*. 1966. Vol. 154. P. 1540–1542.
26. Hansson J. A new set of pH-scales and standard buffers for seawater // *Deep – Sea Res.* 1973. Vol. 20. P. 479–491.
27. Кривс А.Е. Жизненные процессы и гидростатическое давление. М.: Наука, 1973. 273 с.
28. Manheim F. In situ measurements of pH and Eh in natural waters and sediments // *Acta Univers. Stockholm., Contrib. in Geol.* 1970. Vol. 8. № 3. P. 27–36.

29. *Disteche A.* Nouvelle cellule à électrode de verre pour mesure du pH aux grandes profondeurs sous marines // *Bull. Inst. Oceanogr. Monaco*, 1964. Vol. 64. P. 1–10.
30. *Conti U.* Study of an underwater environment monitor / *Pho Thesis. Univ. of California. Berkeley*, 1972. P. 184.
31. *Conti U., Wilde P.* Diver operated in situ electrochemical measurement // *Mar. Tech. Soc. I.* 1972. Vol. 6. P. 17–23.
32. *Крюков П.А., Линов Э.Д.* Отчет отряда геохимии 25 рейса НИС «Михаил Ломоносов» / Морской гидрофиз. ин-т АН СССР. Севастополь, 1970. С. 6.
33. *Крюков П.А., Неермолов А.Ф.* Отчет по 8-му рейсу НИС «Дмитрий Менделеев» / Ин-т океано-географии АН СССР. Л., 1972. С. 12.
34. *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.
35. *Шуваев А.В., Зарубина С.А.* Величины pH буферной системы: трис – HCl – морская вода при различных температурах и давлениях // *Вестник СГУПС*. Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2012. Вып. 28. С. 238–249.
36. *Frike H.K.* Zur Aufgewandten Glasforschung. Studgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1959. S. 175–198.
37. *Kester D.R., Duedall I.W., Connors D.N., Pytkowicz R.M.* Preparation of artificial seawater // *Limnol. Oceanogr.* 1967. Vol. 12. P. 176.
38. *Крюков П.А., Тарасенко С.Я.* Применение ячейки с натриевым стеклянным и хлоридным мембранным 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.
39. *Крюков П.А., Линов Э.Д.* Константы ионизации уксусной и сульфоновой кислот при давлениях до 8000 кгс/см². Новосибирск, 1969. Деп. в ВИНТИ, № 1103.
40. *Калинина А.Г.* Исследование растворов электролитов при давлениях 1–7000 кгс/см² кондуктометрическим методом: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1974. 158 с.
41. *Hamann S.D.* Physico-chemical effect of pressure buffereneths. L., 1957. P. 149.
42. *Ellis A.J., Andersen D.W.* The effect of pressure on the first acid dissociation constants of «sulphurous» and phosphoric acid // *J. Chem. Soc.* 1961. № 4. P. 1765–1767.

A.V. Shuvaev, S.A. Zarubina. **Standardization of pH Measurements of Sea Water Using Acetate Buffer Solution.** Available approaches to pH measurements of sea water based on the potentiometric method are considered. A symmetric concentration electrochemical cell using no liquid contact was used to determine the pH values of equimolar acetic buffer solutions (0.399 M, pNa = 0.485) at temperatures 273–298 K and pressures 0.1–58.8 MPa. No effect due to temperature and a weak influence of pressure on measured pH value of acetate buffer solution were revealed. Acetic buffer solution is recommended as a standard buffer solution for internal filling of glass electrodes in the concentration cell without liquid contact suitable for performing in situ pH measurements of sea water.

Keywords: *pH of sea water, acetate buffer solution, concentration cell without liquid contact, internal filling of glass electrodes, effect of T and P on the pH values of solutions.*

Шуваев Александр Васильевич – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» СГУПС. Область научных интересов: образование смешанных диацидокомплексов ртути (II) в различных средах, разработка ионометрических датчиков для исследования морской воды, создание базы данных пестицидноактивных соединений на основе патентных источников.

Зарубина Светлана Алексеевна – кандидат химических наук, научный сотрудник ИНХ СО РАН. Область научных интересов: разработка конструкций электродных систем применительно к исследованию компонентного состава морской воды при различных температурах и давлениях.