

УДК 544.6.076.2

А. В. Шуваев

Возможности использования электрохимической ячейки для измерений температуры и давления морской воды *in situ*

Различные сооружения и конструкции, функционирующие в морских условиях, для их безопасного и долговечного использования требуют проведения регулярного мониторинга состояния морской воды. Исследования морской воды *in situ* обычно связаны с измерением температуры и давления (или глубины), которые необходимы для различных физико-химических расчетов. На практике температуру определяют с помощью термопар или термисторов, а давление – с помощью индикаторных катушек. Цель данной работы – исследовать возможность применения электрохимических ячеек концентрационного типа без жидкостного соединения в качестве потенциометрических датчиков температуры и давления. Идея заключалась в следующем: используя уже известные функциональные зависимости величин pH от T и P для ряда буферных растворов, попробовать решить обратную задачу – определить величины температуры и давления из непосредственных электрохимических измерений. С точки зрения точности определения конечного результата наилучшей является такая электрохимическая ячейка, в которой наблюдается максимальный отклик ЭДС при изменении одного фактора – температуры (давления) и отсутствует влияние второго фактора – давления (температуры) или наблюдается слабая зависимость от него. Были привлечены данные работ, в которых содержится информация о значениях величин pH при различных T и P для следующих буферных растворов: боратный, фосфатный, бифталатный, трис, трис – морская вода, ацетатный. Установлено, что ни один из этих буферных растворов в качестве раствора внутреннего заполнения электрохимической ячейки не является пригодным для измерений значений температуры по причине очень небольшого температурного эффекта или заметного влияния давления на величину pH. При использовании в составе электрохимической ячейки стандартного боратного буферного раствора отчетливо прослеживается зависимость ее значений ЭДС от величин давления и температуры. Обработкой данных по методу наименьших квадратов получено расчетное уравнение, позволяющее производить оценку величин гидростатического давления при глубоководных морских исследованиях.

Ключевые слова: *концентрационные ячейки без жидкостного соединения, внутреннее заполнение стеклянных электродов, стандартный боратный буферный раствор, влияние T и P на pH растворов, потенциометрический датчик давления.*

Проектирование, строительство и эксплуатация подводных сооружений различного функционального назначения – одна из важных и сложных задач стратегического значения. К таким объектам относятся сооружения промышленного, военного и гражданского типа – это совокупность гидротехнических сооружений (плотины, дамбы, пирсы, водоприемники, бассейны, туннели, трубопроводы, здания гидравлических насосных станций и гидроаккумулирующих электростанций), морских нефтегазовых сооружений (эстакады, стационарные платформы разнообразных форм и конструкций, подводные трубопроводы для транспортировки нефти и газа), морских военных баз, а также транспортные мосты автодорожного и железнодорожного сообщения (сваи, опоры, металлоконструкции, железобетонные конструкции). Все эти сложные технологические конструкции, находящиеся в контакте с водой, особенно в глубоководных морских условиях, требуют разра-

ботки средств защиты их от возможных неблагоприятных процессов разрушения под действием окружающей среды. Для этого необходимо систематически проводить мониторинг состояния воды в естественных условиях с помощью надежной контрольно-измерительной аппаратуры. В этом плане перспективно применение электрохимических устройств, позволяющих исследовать как химический состав воды, так и ее физические параметры – температуру и давление.

Морская вода представляет собой сложную многокомпонентную систему. Попытки описания многих свойств морской воды путем построения ее универсальной физико-химической модели являются очень трудной задачей из-за ряда определенных трудностей [1–5]. Помимо непосредственного учета протекающих в системе различных химических процессов, связанных с кислотно-основными равновесиями, осадкообразованием и окислительно-восстановительными превращениями,

важное значение имеют ион-ионные взаимодействия [6, 7], в частности, приводящие к образованию ионных пар [8, 9]. Всю эту совокупность составляющих необходимо рассматривать в виде функциональной зависимости от химического параметра – солёности (хлоридности) [10] и физических характеристик – температуры и давления. Именно многофункциональная зависимость свойств морской воды от ряда параметров усложняет задачу построения модели применительно к глубинным условиям, характеризующимся низкими температурами и высокими давлениями [11–13]. Для получения надёжной информации требуется высокоточное определение координат точек пространства океана, а также температуры и давления.

Обычные измерения морской воды *in situ* – это определение температуры, ЭДС, электропроводности, давления (или глубины) и испытание различных материалов. Информация о значениях температуры и давления необходима исследователям для осуществления различных физико-химических расчетов при обработке данных. Следует отметить, что обычные термометры не применимы для измерения температуры в морских условиях, поэтому на практике используют различные металлические термодпары, пьезокварцевые устройства и термисторы [14], которые позволяют производить высокоточные измерения в поверхностных слоях и на больших глубинах океана. Непосредственное измерение величин давления обычно осуществляют с помощью различных индикаторных катушек, манганиновых элементов, а также сильфонных устройств [15].

В ряде предыдущих работ нами в рамках потенциометрического метода были получены значения pH при различных T и P для трис – буферного раствора [16], трис – морская вода – буферного раствора [17] и ацетатного буферного раствора [18]. Эта информация в сочетании с аналогичной для ряда других стандартных буферных растворов (боратного, фосфатного и бифталатного [19]) и критическим анализом существующих конструкций и технологий изготовления электродных систем, применяющихся в глубоководных исследованиях [20], представляет интерес с

точки зрения решения обратной задачи: определение величин физических параметров посредством электрохимических измерений.

В данной работе мы рассматриваем возможности разработки и создания потенциометрических датчиков давления и температуры, основываясь на известных зависимостях величин pH стандартных буферных растворов от этих параметров.

Физические величины T и P морской воды

Океаны, в отличие от атмосферы и литосферы, можно в первом приближении рассматривать как устойчивый термостат, поскольку температурные колебания в них редко превышают $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температурные профили океана в зависимости от глубины и времени имеют сложный функциональный характер. Тем не менее обработка многочисленных экспериментальных данных позволила выявить их общность и сгруппировать в виде десяти наиболее типичных профилей температуры для различных территорий океана в зависимости от времени года. Один из таких профилей температуры и солёности S [15] представлен на рис. 1.

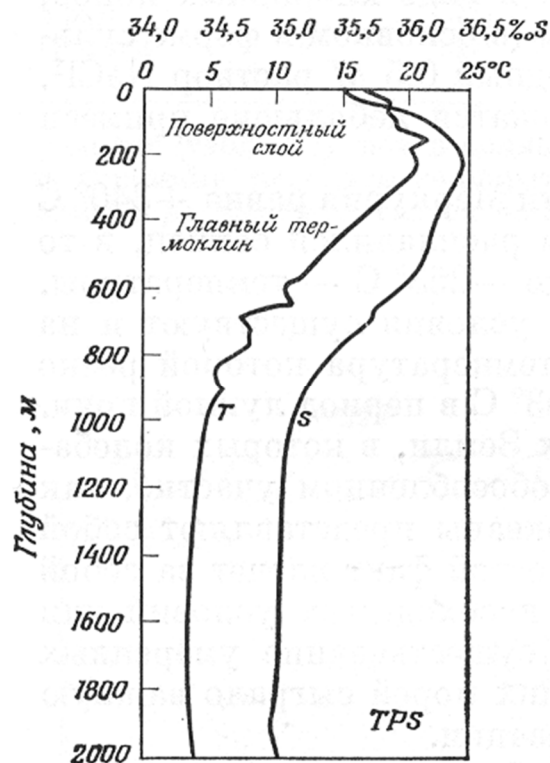


Рис. 1. Типичные профили температуры и солёности морской воды

По вертикали можно выделить три характерные области: поверхностный слой (до 200 м), главный термоклин (200–1 000 м) и глубинные воды (> 1 000 м). В поверхностном слое температура подвержена колебаниям в течение суток, кроме того, на нее оказывает влияние изменение погодных условий. В главном термоклине наблюдается постепенное снижение температуры, здесь также может оказывать влияние смена сезона. В глубинных водах температура меняется незначительно и находится в интервале 0–4 °С.

Особенное свойство морской воды связано с наличием гидростатического давления. Интервал давлений, характерный для океанов, изменяется в широком диапазоне: от 1 атм (верхний поверхностный слой) до 1 000 атм (глубинные воды). Гидростатическое давление является функцией глубины. На глубине h давление на единицу площади составляет

$$P = g \int_0^h \rho dx, \quad (1)$$

где g – ускорение силы тяжести, м/с²; ρ – плотность воды, кг/дм³. Необходимо отметить, что плотность воды $\rho(x)$ также является функцией глубины x , так как при увеличении гидростатического давления происходит сжимаемость морской воды. Положение осложняется еще и тем обстоятельством, что вертикальный столб морской воды в действительности никогда не отличается постоянством температуры и солености (см. рис. 1). Информация о функциональной зависимости плотности от таких параметров, как глубина, соленость, температура, имеется в виде табличных данных в справочной литературе [21]. Поэтому возможно определить характер изменения давления в зависимости от глубины моря, что наглядно показано на рис. 2.

Примечательно, что в пределах солености 30–40 ‰ и температуры 0–20 °С давление в децибарах практически равно геометрической глубине в метрах. На рис. 2 помимо геометрической представлена динамическая глубина. Динамическую глубину можно выразить в виде следующего соотношения: $gh/10$, где g – ускорение силы тяжести, h – геометрическая глубина. Таким образом, один динамический

метр примерно равен 1,02 геометрического метра, при этом надо иметь в виду, что размерность динамической глубины выражается в единицах работы.

Температурные зависимости многих свойств морской воды при нормальном давлении изучены в достаточной мере, а информации о влиянии давления, особенно с одновременным снижением температуры, свойственным основным массам океана, не так много. Поэтому представляет интерес исследование характера изменения свойств морской воды в зависимости от давления.

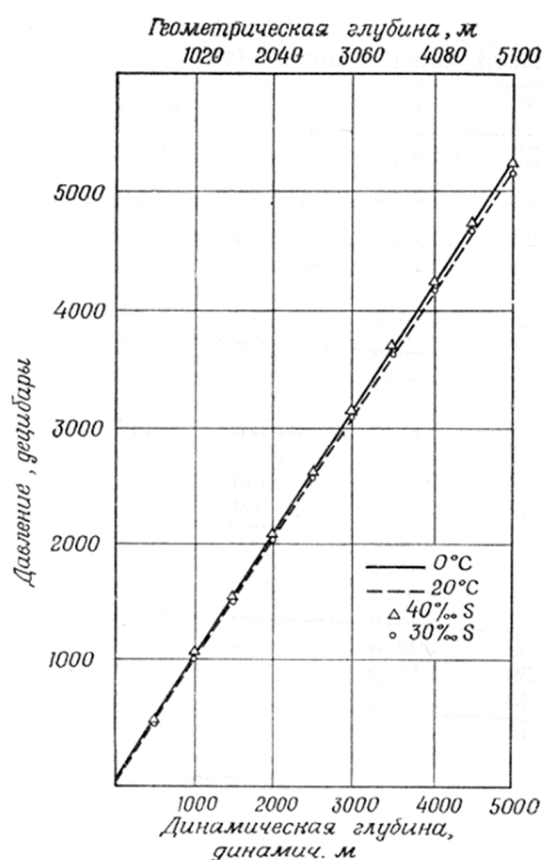


Рис. 2. Гидростатическое давление как функция динамической и геометрической глубины моря

Влияние давления на свойства морской воды

Средняя глубина океана составляет порядка 3 800 м, что соответствует давлению 380 атм, а на максимальных глубинах гидростатическое давление достигает 1 080 атм. Давление влияет на свойства воды и скорость химических реакций [22] и поэтому является важным параметром, определяющим химический аспект океанов. Изучены эффекты влияния давления на ряд

свойств морской воды, таких как адиабатическая сжимаемость, удельный объем и скорость звука [23]; биохимические реакции [24]; изменение структуры воды [25]; состояние равновесия угольной и борной кислот в морской воде [26]; растворимость карбоната кальция [5]; растворимость минералов [27]; углекисло-карбонатная система [2]; химические процессы в морской воде [28–30]; величина pH [31–34].

Поскольку давление является одним из факторов, влияющих на растворимость веществ в глубинных водах с последующим перемещением их в результате перемешивания, то оно косвенно влияет на процессы, которые происходят в поверхностных слоях, например таких, как обмен газов через поверхность моря и осаждение на континентальных мелях. Поэтому давление можно не учитывать только в тех случаях, когда рассматривается определенная специфическая стадия процесса с заранее введенными граничными условиями, а не весь химический процесс в целом.

Обычно влияние давления на константу равновесия для химической реакции в растворе выражают в виде дифференциального уравнения

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta \bar{V}}{RT}, \quad (2)$$

где K – константа равновесия; P – давление; $\Delta \bar{V}$ – разность между парциальными молярными объемами конечных продуктов реакции и исходных реагентов; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Для реакции в общем виде

$$\sum_x n_x \cdot x = \sum_y n_y \cdot y, \quad (3)$$

где n_x и n_y – количество исходных реагентов x и конечных продуктов y , моль.

Изменение парциального молярного объема можно выразить:

$$\Delta \bar{V} = \sum_{x,y} (\bar{V}_y - \bar{V}_x). \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) получаем следующее уравнение:

$$K_p = K_1 \exp \left[\frac{1}{RT} \int_1^P \sum_{x,y} (\bar{V}_x - \bar{V}_y) dP \right], \quad (5)$$

связывающее константу равновесия K_p при давлении P с константой равновесия при атмосферном давлении K_1 .

Парциальные молярные объемы выражают ионные вклады в объем морской воды. Обычно эти вклады не равны ионным объемам, так как ионы могут изменять структуру воды и гидратироваться. Этот вопрос детально был рассмотрен Г. Харнедом и Б. Оуэном [35]. Давление сжимает морскую воду, и, согласно принципу Ле-Шателье, равновесие смещается в сторону меньших объемов. Так, если $\Delta \bar{V} < 0$, то с повышением давления равновесие сместится в сторону прямой реакции и, как видно из уравнения (5), увеличится константа равновесия: $K_p > K_1$.

Р. Хорн изучил эффект давления на вязкость и электропроводность морской воды и показал, что давление вызывает разрушение водородных связей, приводящее к деструкции отдельных участков структуры воды [36]. У большинства ионов, находящихся в морской воде в гидратированном состоянии, под воздействием давления усиливается эффект электрострикции, сопровождающийся дальнейшей гидратацией ионов. Эти сложные изменения отражаются в величинах парциальных молярных объемов при соответствующих давлениях.

Таким образом, уравнение (5) является теоретическим обоснованием термодинамических эффектов давления. Если изменение парциальных молярных объемов с увеличением давления незначительно, то можно воспользоваться приближенным уравнением

$$K_p \approx K_1 \exp \left[\frac{P-1}{RT} \sum_{x,y} (\bar{V}_x - \bar{V}_y) \right]. \quad (6)$$

Для буферного раствора, состоящего из кислоты HA и аниона A^- , величину pH можно выразить уравнением

$$pH = pK + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}, \quad (7)$$

где K – константа диссоциации кислоты HA .

Величина pH буферного раствора зависит от pK кислоты и отношения концентраций $[A^-]$ и $[HA]$. Когда концентрации буферных составляющих достаточно высоки, отношение $[A^-]/[HA]$ изменяется незначительно и не играет заметной роли в изменении pH, поэтому величина pH при изменении P будет находиться в прямой зависимости от изменения pK :

$$\left(\frac{\partial pH}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial pK}{\partial P} \right)_T. \quad (8)$$

Влияние давления на связанное с величиной рН состояние карбонатного равновесия в морской воде наиболее наглядно проявляется в динамике изменения содержания карбоната кальция в океанических осадках в зависимости от глубины водного слоя [37]. Осадки с высоким содержанием кальцита простираются от подводного гребня вдоль по склону, который В. Бергер [38] назвал лизоклином. Постепенно начинается уменьшение концентрации карбоната кальция с увеличением глубины воды и продолжается до почти полного его исчезновения в осадках. Ниже этого горизонта, часто обозначаемого как глубина компенсации кальцита, осадки свободны от последнего. Глубина лизоклина и ширина переходной зоны, т. е. расстояние между лизоклином и глубиной компенсации, варьируются от бассейна к бассейну [39–41].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На величину электродвижущей силы электрохимической ячейки оказывают влияние давление и температура. Наилучшим (в отношении точности определения характеристик) потенциометрическим датчиком давления (температуры) будет тот, в котором наблюдается максимальный отклик ЭДС при изменении одного фактора – температуры (давления) и отсутствует влияние второго фактора – давления (температуры) или наблюдается слабая зависимость от него. В качестве растворов заполнения электрохимических ячеек нами были выбраны стандартные буферные растворы, для которых, как уже упоминалось выше, в ряде исследований были получены данные о величинах рН при различных T и P . В табл. 1 приведена такая информация для шести буферных растворов в виде частных производных величин рН от давления и температуры в диапазонах 0,1–58,8 МПа и 273–298 К.

Из таблицы можно увидеть, что наибольший эффект давления на величину рН наблюдается для боратного буферного раствора. Поэтому для дальнейших исследований мы выбрали этот раствор.

Данные работы [19] были обработаны нами с помощью метода наименьших квадратов, и для боратного буферного раствора в интервале давлений $P = 0,1 \dots 102,9$ МПа и температур $T = 293 \dots 298$ К получена следующая зависимость:

$$\text{pH} = 12,558 - 1,139 \cdot 10^{-2}T - 1,465 \cdot 10^{-2}P + 3,214 \cdot 10^{-5}PT. \quad (9)$$

Расхождения между величинами рН, полученными экспериментально и рассчитанными по уравнению (9), не превышают 0,01 ед. рН в указанном выше диапазоне давлений и температур. Наличие зависимости величины рН боратного буферного раствора от давления (9) (в первую очередь нас интересовало влияние именно этого фактора) само по себе еще не является достаточным для решения задачи измерения гидростатического давления, поскольку в планируемом потенциометрическом датчике давления существенное значение имеет характер отклика ЭДС электрохимической ячейки на изменение величины давления. Кроме того, использовавшуюся в работе [19] электрохимическую ячейку, состоящую из палладиево-водородного и хлорсеребряного электродов, невозможно (в силу ряда причин [20]) применить для непосредственных потенциометрических измерений морской воды *in situ*, поэтому задача заключалась в разработке датчика давления, основанного на применении стеклянных электродов. В этом отношении наиболее перспективно применение электрохимических ячеек концентрационного типа без жидкостного соединения с «двойным» стеклянным электродом [18].

В качестве датчика давления нами была исследована следующая ячейка:



Таблица 1

Характеристики буферных растворов

Буферный раствор (состав)	$\left(\frac{\partial pH}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial pH}{\partial P}\right)_P$
Боратный (0,01 <i>m</i> Na ₂ B ₄ O ₇ ; 0,1 <i>m</i> KCl)	-0,0055	-0,0112
Фосфатный (0,025 <i>m</i> Na ₂ HPO ₄ ; 0,025 <i>m</i> KH ₂ PO ₄ ; 0,1 <i>m</i> KCl)	-0,0040	-0,0048
Бифталатный (0,05 <i>m</i> C ₈ H ₅ O ₄ K; 0,1 <i>m</i> KCl)	-0,0026	0,0002
Трис (0,01 <i>m</i> C ₄ H ₁₁ NO ₃ ; 0,005 <i>m</i> HCl)	0,0005	-0,0299
Трис – морская вода (0,01 <i>m</i> C ₄ H ₁₁ NO ₃ ; 0,005 <i>m</i> HCl; морская вода [42])	-0,0002	-0,0258
Ацетатный (эквимоларный HAc: NaAc, pNa = 0,485)	-0,0017	-0,0011

На рис. 3 приведена схема электрохимической ячейки.

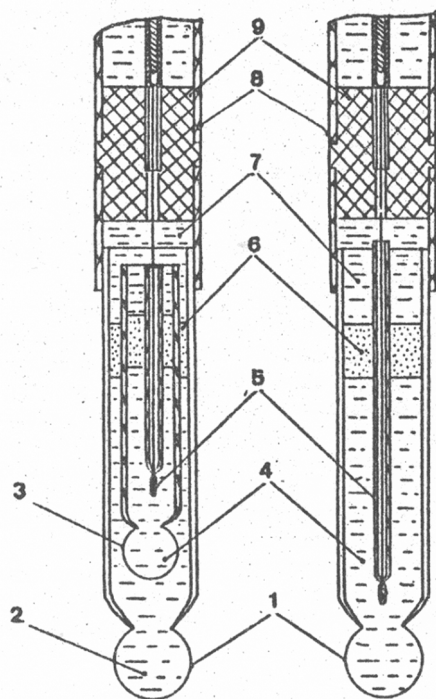


Рис. 3. Схема ячейки с «двойным» стеклянным электродом

Ячейка состоит из стеклянных электродов 1 с натриевой функцией. Первый электрод заполнен стандартным (боратным) буферным раствором 2, внутри которого помещен стеклянный электрод 3 с водородной функцией с раствором 4 и токоотводящим электродом 5, которые образуют «двойной» стеклянный электрод. Второй стеклянный электрод с натриевой функцией включает такой же токоотводящий полуэлемент, как и электрод 3. Внутренние электроды монтируются с помощью пористых пробок 6, отделяющих внутренние водные растворы от силиконового масла 7, служащего вместе с эластичными трубками 8 из пластизола и отверстиями во фторопластовых деталях 9 для передачи давления внутрь электродов.

Выбор в качестве токоотводящих окислительно-восстановительных полуэлементов на основе системы ферро- и ферриионов обусловлен малой зависимостью их потенциала от давления и отсутствием гистерезиса по температуре [42]. Состав растворов, использовавшихся в ячейке (10), был следующим: боратный буферный раствор – $0,01m \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; морская вода – искусственная, приготовленная по рецепту Д. Кестера [43] в лабораторных условиях, и натуральная – в условиях *in situ*.

Для проверки работоспособности электродных систем ячейки (10) и возможности ее использования для измерений при высоких давлениях было решено в ней провести измерения величин рН боратного буферного раствора в интервале давлений 0,1–58,8 МПа и температур 273–298 К.

ЭДС ячейки (10) можно выразить в виде суммы межфазных скачков потенциалов ($\phi_1, \dots, \phi_8$) и потенциала асимметрии $E_{\text{асим}}$ ячейки (10):

$$E = \varphi_8 - \varphi_7 + \varphi_6 - \varphi_5 + \varphi_4 - \varphi_3 + \varphi_2 - \varphi_1 + E_{\text{асим.}} \quad (11)$$

Учитывая, что $\varphi_1 = \varphi_8$, $\varphi_5 = \varphi_6$ и $\varphi_2 = \varphi_7$, так как φ_7 приобретает водородную функцию, поскольку для этого межфазового потенциала поверхностный слой стеклянного электрода контактирует с раствором, в котором $m_{\text{H}} \gg m_{\text{Na}}$ ($m_{\text{H}} = 0,1$; $m_{\text{Na}} = 0$), окончательно получаем

$$E = \varphi_4 - \varphi_3 + E_{\text{асим}} = \varphi_{\text{Na}}^{\circ} + \theta \lg m_{\text{Na}} \gamma_{\text{Na}} - \varphi_{\text{H}}^{\circ} - \theta \lg m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} + E_{\text{асим}}, \quad (12)$$

где $\theta = 2,3 RT / F$; m_{Na} и m_{H} – моляльности ионов натрия и водорода в боратном буферном растворе.

Заменяя $-\lg m_{\text{H}}\gamma_{\text{H}}$ на рН и вводя обозначение $E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{Na}} - \varphi^{\circ}_{\text{H}}$, получаем следующее расчетное уравнение:

$$\text{pH} = \frac{E - (E^\circ + E_{\text{асим}})}{\theta} - \lg m_{\text{Na}} - \lg \gamma_{\text{Na}}. \quad (13)$$

Оценку значений $\lg \gamma_{\text{Na}}$ в боратном буферном растворе при давлениях 0,1–58,8 МПа и

температурах 273–298 К проводили по уравнению Дебая – Хюккеля [44]

$$\lg \gamma_{\text{Na}} = - \frac{A_{T,P} \sqrt{Id_{T,P}}}{1 + B_{T,P} \cdot \bar{a} \sqrt{Id_{T,P}}}, \quad (14)$$

где $A_{T,P}$ и $B_{T,P}$ – постоянные, характеризующие растворитель при определенном значении температуры и давления, рассчитанные с учетом изменения диэлектрической постоянной воды [45] и плотности воды при соответствующих условиях [46]; I – ионная сила буферного раствора, равная 0,03; $d_{T,P}$ – плотность воды при T, P ; параметр $\bar{a}$ принимали равным 5 Å.

Для определения значений $E^\circ + E_{\text{асим}}$ были проведены измерения ЭДС ячейки (10) в интервале температур 273–298 К при нормальном давлении, значения рН при этих условиях для стандартного боратного буферного раствора были взяты из работы [44]. Далее была проведена серия из трех – четырех измерений ЭДС ячейки (10) при различных T и P . Полученные данные и вся необходимая информация для расчета величин рН приведена в табл. 2.

При расчете не учитывали возможную зависимость величины $E^\circ + E_{\text{асим}}$ от давления, предполагая, что она несущественна. В табл. 2

Таблица 2

Зависимость рН боратного буферного раствора от температуры и давления

T, K	$P, \text{МПа}$	$E \pm \Delta E, \text{мВ}$	$-\lg \gamma_{\text{Na}}$	$E^\circ + E_{\text{асим}}$	рН эксп.	рН расч.	$\Delta \text{рН}$
298	0,1	$391,0 \pm 0,5$	0,0689	–47,48	9,18	9,16	+0,02
	9,8	$388,0 \pm 0,4$	0,0686		9,13	9,11	+0,02
	19,6	$385,0 \pm 0,4$	0,0683		9,08	9,06	+0,02
	29,4	$381,7 \pm 0,6$	0,0680		9,02	9,01	+0,01
	39,2	$379,0 \pm 0,4$	0,0677		8,98	8,96	+0,02
	49,0	$375,9 \pm 0,4$	0,0674		8,92	8,92	0,00
	58,8	$372,8 \pm 0,4$	0,0671		8,87	8,86	+0,01
293	0,1	$386,7 \pm 0,5$	0,0686	–46,77	9,22	9,22	0,00
	9,8	$383,3 \pm 0,4$	0,0682		9,16	9,17	–0,01
	19,6	$380,3 \pm 0,4$	0,0678		9,11	9,12	–0,01
	29,4	$377,1 \pm 0,3$	0,0675		9,05	9,07	–0,02
	39,2	$374,0 \pm 0,2$	0,0671		9,00	9,02	–0,02
	49,0	$370,8 \pm 0,2$	0,0668		8,94	8,96	–0,02
	58,8	$367,7 \pm 0,3$	0,0664		8,89	8,91	–0,02
288	0,1	$381,0 \pm 0,5$	0,0678	–48,55	9,28	9,28	0,00
	9,8	$377,9 \pm 0,3$	0,0675		9,23	9,22	+0,01
	19,6	$374,8 \pm 0,3$	0,0672		9,17	9,17	0,00
	29,4	$371,5 \pm 0,4$	0,0670		9,11	9,12	–0,01
	39,2	$368,4 \pm 0,4$	0,0666		9,06	9,07	–0,01
	49,0	$365,0 \pm 0,4$	0,0663		9,00	9,01	–0,01
	58,8	$361,8 \pm 0,6$	0,0660		8,94	8,96	–0,02
283	0,1	$373,0 \pm 0,5$	0,0674	–51,93	9,33	9,33	0,00
	9,8	$369,8 \pm 0,1$	0,0671		9,27	9,28	–0,01
	19,6	$366,6 \pm 0,1$	0,0668		9,22	9,22	0,00
	29,4	$363,5 \pm 0,2$	0,0665		9,16	9,17	–0,01
	39,2	$360,3 \pm 0,3$	0,0662		9,10	9,12	–0,02
	49,0	$357,1 \pm 0,3$	0,0659		9,05	9,06	–0,01
	58,8	$353,8 \pm 0,3$	0,0656		8,99	9,01	–0,02
278	0,1	$368,7 \pm 0,5$	0,0669	–52,62	9,40	9,39	+0,01
	9,8	$365,3 \pm 0,2$	0,0666		9,34	9,34	0,00
	19,6	$362,0 \pm 0,2$	0,0663		9,28	9,28	0,00
	29,4	$358,6 \pm 0,2$	0,0660		9,22	9,22	0,00
	39,2	$355,3 \pm 0,3$	0,0657		9,16	9,17	–0,01
	49,0	$352,1 \pm 0,5$	0,0654		9,10	9,11	–0,01
	58,8	$348,9 \pm 0,4$	0,0651		9,04	9,06	–0,02
273	0,1	$362,5 \pm 0,5$	0,0664	–54,52	9,46	9,45	+0,01
	9,8	$359,1 \pm 0,2$	0,0660		9,40	9,39	+0,01
	19,6	$355,4 \pm 0,4$	0,0655		9,33	9,33	0,00
	29,4	$352,0 \pm 0,5$	0,0651		9,26	9,28	–0,02
	39,2	$348,6 \pm 0,5$	0,0648		9,20	9,22	–0,02
	49,0	$345,2 \pm 0,6$	0,0646		9,14	9,16	–0,02
	58,8	$342,0 \pm 0,7$	0,0643		9,08	9,10	–0,02

представлены экспериментальные значения рН боратного буферного раствора, полученные на основе измерений в ячейке (10) со стеклянными электродами и, кроме того, приведены аналогичные величины, вычисленные по уравнению (9), являющемуся аппроксимацией экспериментальных данных измерений в ячейке с палладиево-водородным и хлорсеребряным электродами. Можно видеть, что расхождение между этими величинами рН не превышает $\pm 0,02$ ед. рН, т. е. находится в пределах допустимых погрешностей измерения конечных результатов. Это подтверждает корректность данных, полученных с помощью ячейки (10) и, кроме того, говорит о незначительности изменения величины $E^0 + E_{\text{асим}}$ в изученном интервале давления.

Затем с целью выявления функциональной зависимости величин ЭДС электрохимической ячейки (10) от температуры и давления производили обработку данных с помощью метода наименьших квадратов путем минимизации среднеквадратичных отклонений экспериментальных данных от значений корреляционного уравнения. Наилучшее описание совокупности экспериментальных данных достигается следующим уравнением:

$$E = 42,740 + 1,1713 T - 7,368 \cdot 10^{-1} P + 1,4289 \cdot 10^{-3} PT. \quad (15)$$

В табл. 3 приведены значения ЭДС ячейки (10), полученные экспериментально и рассчитанные по уравнению (15).

Максимальные расхождения между величинами ЭДС в табл. 3 не превышают 1,16 мВ, что в пересчете в единицы рН составляет 0,02 и согласуется с величинами максимальной погрешности между $pH_{\text{эксп}}$ и $pH_{\text{расч}}$ для данных табл. 2. Для всей совокупности данных табл. 3 среднеквадратичное отклонение составляет 0,70 мВ, что сопоставимо с допустимой погрешностью измерения ЭДС в ячейках со стеклянным электродом.

Исходя из уравнения (15) можно выразить расчетное уравнение для величины давления

$$P = \frac{E - 42,740 - 1,1713 T}{-7,368 \cdot 10^{-1} + 1,4289 \cdot 10^{-3} T}. \quad (16)$$

Таким образом, процедура определения давления заключается в измерении ЭДС ячейки (10) и температуры с помощью терми-

стора на соответствующей глубине и последующем расчете по уравнению (16). Поскольку на абсолютное значение ЭДС ячейки (10) оказывает влияние материал применяемых электродных стекол, требуется предварительное калибрование ячейки. Для этого достаточно измерить ЭДС при одной температуре, например 298 К, и нормальном давлении, затем сравнить ее со значением в табл. 3 и, в случае их отличия, внести поправки в первое слагаемое уравнения (15).

Используя закон распространения ошибок, в оценке «на максимум» можно рассчитать значение абсолютной ошибки определения давления по следующему уравнению:

$$\sigma_P = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)^2 \sigma_E^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2}. \quad (17)$$

Принимая погрешности измерения величин ЭДС и температуры равными $\sigma_E = 0,2$ мВ и $\sigma_T = 0,1$ К, из уравнения (17) получаем $\sigma_P = 0,65$ МПа. Величина предельной относительной ошибки измерения давления будет зависеть от глубины морской толщи. Так, на глубине 1 000 м она составляет 6,6 % и уменьшается до 1,1 % на глубине 6 000 м.

Попытки создания аналогичного потенциометрического датчика температуры на основе электрохимической ячейки концентрационного типа без жидкостного соединения с «двойным» стеклянным электродом не дали положительного результата. Как уже отмечалось выше, наилучшей для этих целей является электрохимическая ячейка, в которой наблюдается максимальный отклик ЭДС при изменении температуры и практически отсутствует влияние давления. По данным табл. 1 (характеристикам изменения величин рН буферных растворов от температуры и давления), казалось бы, этим требованиям отвечает трис – буферный раствор. Анализ уравнения (12) показывает, что наибольший вклад в зависимость ЭДС от температуры вносит слагаемое θ рН. При уменьшении температуры с 298 до 273 К величина θ уменьшается на 8,5 %, в то же время величина рН трис – буферного раствора увеличивается на 9,3 %, поэтому в результате взаимной компенсации их изменений происходит нивелирование влияния температуры на величину

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения ЭДС ячейки (10) при различных T и P

T , К	P , МПа	E , мВ, эксп.	E , мВ, расч.	ΔE
298	0,1	391,0	391,76	-0,76
	9,8	388,0	388,74	-0,74
	19,6	385,0	385,69	-0,69
	29,4	381,7	382,64	-0,94
	39,2	379,0	379,60	-0,60
	49,0	375,9	376,55	-0,65
	58,8	372,8	373,50	-0,70
293	0,1	386,7	385,90	+0,60
	9,8	383,3	382,81	+0,49
	19,6	380,3	379,70	+0,60
	29,4	377,1	376,58	+0,52
	39,2	374,0	373,46	+0,54
	49,0	370,8	370,34	+0,46
	58,8	367,7	367,22	+0,48
288	0,1	381,0	380,04	+0,96
	9,8	377,9	376,89	+1,01
	19,6	374,8	373,70	+1,10
	29,4	371,5	370,51	+0,99
	39,2	368,4	367,32	+1,08
	49,0	365,0	364,14	+0,86
	58,8	361,8	360,95	+0,85
283	0,1	373,0	374,18	-1,18
	9,8	369,8	370,96	-1,16
	19,6	366,6	367,70	-1,10
	29,4	363,5	364,44	-0,94
	39,2	360,3	361,19	-0,89
	49,0	357,1	357,93	-0,83
	58,8	353,8	354,67	-0,87
278	0,1	368,7	368,33	+0,37
	9,8	365,3	365,03	+0,27
	19,6	362,0	361,71	+0,29
	29,4	358,6	358,38	+0,22
	39,2	355,3	355,05	+0,25
	49,0	352,1	351,72	+0,38
	58,8	348,9	348,39	+0,51
273	0,1	362,5	362,50	0,00
	9,8	359,1	359,11	-0,01
	19,6	355,4	355,71	-0,31
	29,4	352,0	352,31	-0,31
	39,2	348,6	348,91	-0,31
	49,0	345,2	345,52	-0,32
	58,8	342,0	342,11	-0,11

ЭДС. В связи с этим для потенциометрического датчика температуры необходимо ввести еще одно дополнительное условие – производная величины рН буферного раствора по температуре должна быть максимальна и *положительна*. Другие буферные растворы (см. табл. 1) также не пригодны для использования их в качестве раствора внутреннего заполнения «двойного» стеклянного электрода потенциометрического датчика температуры в силу не-

большого температурного эффекта или заметного влияния давления на величину рН.

Предлагаемый в этой работе потенциометрический датчик давления является альтернативой кондуктометрическому датчику, основанному на зависимости электропроводности растворов слабых электролитов от давления [47, 48]. Однако применение последнего в потенциометрическом гидрохимическом зонде требует усложнения измерительной схемы.

В то же время предлагаемый датчик, аналогичный по конструкции ячеек датчику для измерения величин pH, позволяет унифицировать каналы и электронные схемы потенциометрического зонда. Он может быть использован в непосредственной близости от глубоководных морских сооружений как для определения поправок на давление в показаниях датчиков физико-химических параметров морской воды, так и для оценки величины гидростатического давления в пределах погрешностей, не превышающих $\pm 0,65$ МПа.

водных морских сооружений как для определения поправок на давление в показаниях датчиков физико-химических параметров морской воды, так и для оценки величины гидростатического давления в пределах погрешностей, не превышающих $\pm 0,65$ МПа.

Библиографический список

1. Culberson C., Pytkowicz R. M. Effect of pressure on carbonic acid, boric acid and pH in sea water // *Limnol. Oceanogr.* 1968. Vol. 13. P. 403–413.
2. Pytkowicz R. M. Carbon dioxide-carbonate system at high pressures in the oceans // *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* 1968. Vol. 7. P. 83–135.
3. Pytkowicz R. M., Connors D. N. High pressures solubility of CaCO_3 in seawater // *Science*. 1964. Vol. 144. P. 840–841.
4. Pytkowicz R. M., Fowler G. A. Solubility of foraminifer in sea water at high pressures // *Geochem. J.* 1967. Vol. 1. P. 169–182.
5. Pytkowicz R. M., Disteché A., Disteché S. Calcium carbonates solubility in seawater at in situ pressures // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1967. Vol. 2. P. 430–432.
6. Millero F. I. Use of models to determine ionic interaction in natural water // *Thalassia jugosl.* 1982. Vol. 18. P. 253–291.
7. Whitfield M. A chemical model for the major electrolyte component of seawater based on the Bronsted – Guggenheim // *Mar. Chem.* 1973. Vol. 1. P. 251–266.
8. Kester D. R., Pytkowicz R. M. Sodium, calcium and magnesium sulfate ion pairs in seawater at 25 °C // *Limnol. Oceanogr.* 1969. Vol. 14. P. 686–692.
9. Pytkowicz R. M., Hayley J. E. Bicarbonate and carbonate ion pairs and a model of seawater at 25°C // *Limnol. Oceanogr.* 1974. Vol. 19. P. 223–234.
10. Jacobsen J. P., Knudsen M. Urnormal or primary standard sea-water // *Assoc. Intern. Oceanog. Phys., Sci. Publ.* 1940. № 7. P. 38–47.
11. Kester D. R., Pytkowicz R. M. Theoretical model for the formation of ion pairs in seawater // *Mar. Chem.* 1975. Vol. 3. P. 365–374.
12. Millero F. I., Schreiber D. R. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural water // *Amer. J. Sci.* 1982. Vol. 282. P. 1508–1540.
13. Johnson K. S., Pytkowicz R. M. Ion-association of chloride and sulfate with sodium, potassium, magnesium and calcium in seawater at 25 °C // *Mar. Chem.* 1979. Vol. 8. P. 87–93.
14. Sverdup H. U., Johnson M. W., Fleming R. N. *The Oceans*. N. J., 1942. 1087 p.
15. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.
16. Шуваев А. В., Зарубина С. А. Влияние температуры и давления на величину pH буферной системы: трис – HCl – H_2O // *Химический дизайн. Дизайн нанотехнологии и метакимии в науке и рефлексии естествознания*. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2010. С. 65–84.
17. Шуваев А. В., Зарубина С. А. Величины pH буферной системы: трис – HCl – морская вода при различных температурах и давлениях // *Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения*. Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2012. Вып. 28. С. 238–249.
18. Шуваев А. В., Зарубина С. А. Стандартизация измерений величин pH морской воды по ацетатному буферному раствору // *Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения*. Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2014. Вып. 30. С. 97–107.
19. Крюков П. А., Зарубина С. А. Измерения pH некоторых стандартных буферных растворов при давлениях до 1050 кгс/см² и температурах 0–25 °C // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1982. Т. 2. Вып. 1. С. 59–66.
20. Шуваев А. В., Зарубина С. А. Конструкции электродных систем при измерении pH морской воды in situ // *Физико-химические аспекты получения материалов из природного и техногенного сырья: Сб. науч. тр.* Новосибирск: Изд-во СГУПС, 2014. С. 101–125.
21. Bjerknes V., Sandström J. W. Dynamic meteorology and hydrography // *Carnegie Inst. Washington. Publ.* № 88. Part 1. 1910. 146 p.
22. Hamann S. D. Physic-chemical effect of pressure buffereneths. L., 1957. 151 p.
23. Cox R. A. The physical properties of sea water // *Chem. Oceanogr.* 1965. Vol. 1. P. 73–120.

24. Morita R. J. The effect of pressure on the physical properties of sea water // *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* 1967. Vol. 5. P. 187–203.
25. Horne R. A., Freysinger G. R. The effect of pressure on the electrical conductivity of sea water // *J. Geophys. Res.* 1963. Vol. 68. P. 1967–1973.
26. Culbertson C., Kester D. R., Pytkowicz R. M. High pressure dissociation of carbonic and boric acids in seawater // *Science*. 1967. Vol. 157. P. 59–61.
27. Millero F. I. The effect of pressure on solubility of minerals in water and seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1982. Vol. 46. P. 11–22.
28. Kester D. R., Pytkowicz R. M. Effect of temperature and pressure on sulfate ion association in sea waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1970. Vol. 34. P. 1034–1051.
29. Millero F. I. Effect of pressure on sulfate ion association in seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1971. Vol. 35. P. 1089–1098.
30. Millero F. I. Influence of pressure on chemical processes in the sea // *Chemic. Oceanogr. L. Acad. Press*. 1983. Vol. 8. P. 2–88.
31. Ben-Yaakov S., Kaplan I. R. pH-temperature profiles in ocean and lakes using a *in situ* probe // *Limnol. Oceanogr.* 1968. Vol. 13. P. 688–692.
32. Ben-Yaakov S., Kaplan I. R. Design and application of a deep sea pH sensor // *Marine Electrochemistry*. N. J., 1973. P. 98–110.
33. Disteche A., Dubuisson M. Measures directs de pH aux grandes profondeurs sous marines // *Bull. Inst. Oceanogr. Monaco*, 1960. Vol. 64. P. 1–8.
34. Измерения pH морской воды в естественных условиях посредством потенциометрического зондирования / А. В. Зотов, П. А. Крюков, В. С. Малов, А. И. Обжиров, В. А. Приходько // *ДАН СССР*. 1984. Т. 277. № 1. С. 204–206.
35. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. М.: ИЛ, 1952. 628 с.
36. Horne R. *Wat. Resources Res.* 1965. Vol. 1. P. 262–276.
37. Broecker W. S., Takahashi T. The solubility of calcite in sea water // *Thermodynamics in Geology* / Ed. by: D. G. Fraser. Boston, 1976. P. 365–379.
38. Berger W. H. *Deep-Sea Res.* 1968. Vol. 15. P. 31.
39. Berger W. H., Adelseck C. G., Mayer L. A. Distribution of carbonate in surface sediments of the Pacific Ocean // *J. Geophys. Res.* 1976. Vol. 81. P. 2617–2627.
40. Biscaye P. E., Kolla V., Turekian K. K. Distribution of calcium carbonates in surface sediments of the Atlantic Ocean // *J. Geophys. Res.* 1976. Vol. 8. P. 2595–2603.
41. Kolla V., Be A. W. H., Biscaye P. E. Calcium carbonate distribution in the surface sediments of the Indian Ocean // *J. Geophys. Res.* 1976. Vol. 81. P. 2606–2616.
42. Disteche A. Electrochemical measurements at high pressures // *J. Electrochem. Soc.* 1962. Vol. 10. P. 1084–1092.
43. Preparation of artificial seawater / D. R. Kester, I. W. Duedall, D. N. Connors, R. M. Pytkowicz // *Limnol. Oceanogr.* 1967. Vol. 12. P. 176–178.
44. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 400 с.
45. Owen B., Miller R. The dielectric constant of water as a function of temperature and pressure // *J. Phys. Chem.* 1961. Vol. 65. № 11. P. 2065–2070.
46. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. С. 59.
47. Калинина А. Г. Исследование растворов электролитов при давлениях 1–7000 кгс/см² кондуктометрическим методом: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Новосибирск, 1974. 158 с.
48. 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

Possibilities of Electrochemical Cell for Temperature and Pressure Measurements of Sea Water *in Situ*

Abstract. Used in marine environments various constructions and installations for their safe and durable use require regular monitoring of the state of seawater. Usually researches of seawater *in situ* connected with the measurement of temperature and pressure (or depth), which are necessary for various physico-chemical calculations. In practice the temperature is determined using a thermocouple or thermistor, and the pressure – with indicator-coils. The purpose of this work to explore the possibility of using electrochemical concentration cell without liquid contact as a potentiometric sensor of temperature and pressure. The idea was: try to solve the inverse

problem – to determine the values of the temperature and pressure from the direct electrochemical measurements, using the known functional dependence of the pH values on T and P for a number of buffers. The best electrochemical cell is such, which observe the maximum response of the EMF-changing on one factor – the temperature (pressure) and the absence or weak dependence on the second – the pressure (temperature) as improved accuracy in determining the final result. The information about values of pH at different T and P for buffer solutions: borate, phosphate, biftalatny, tris, tris-sea water, acetate were involved on data of works. None of these buffers as internal solution filling the electrochemical cell for the measurement of temperature was suited to very small temperature effect or a noticeable effect of pressure on the pH. The dependence EMF values of the pressure and temperature are appreciable, when standard borate buffer solution is used in electrochemical cell. By procedure of method of least squares the calculated equation was obtained to estimate the values of the hydrostatic pressure in the deep-sea researches.

Key words: *concentration cell without liquid contact; internal filling of glass electrodes; standard borate buffer solution; effect of T and P on the pH values of solutions; potentiometric sensor of pressure.*

Шуваев Александр Васильевич – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия» СГУПС. E-mail: shuvaev53@mail.ru