

УДК 551.464.1

СТЕПЕНЬ ЗАКОМПЛЕКСОВАННОСТИ ФТОРА В МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2011 г. А. В. Савенко¹, В. С. Савенко²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет

e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 03.03.2009 г.

Проведены ионометрические измерения степени закомплексованности фторидов в морской воде с соленостью 5–35‰ при 25°C с использованием двух методов стандартизации измерительных электрохимических цепей. Показано, что при определении степени закомплексованности фтора в морской воде по измеренным величинам общих коэффициентов активности доля свободных ионов сильно зависит от принятого значения коэффициента активности свободных ионов, вычисляемого по одному из вариантов электростатической теории растворов сильных электролитов Дебая–Хюккеля второго или третьего приближений. При более корректном измерении степени закомплексованности фтора в морской воде на основе сравнения ЭДС в чистых растворах KCl–KF и смесях растворов KCl–KF с морской водой, имеющих одинаковую ионную силу и концентрацию фторидов, установлено близкое соответствие доли свободных ионов в трех сериях экспериментов с содержанием фтора 0.2, 0.3 и 0.4 мМ, которая в морской воде с соленостью 35‰ составляет 0.421 ± 0.014 .

По имеющимся расчетным оценкам [7, 9, 10, 13], примерно половина (50–53%) фтора в морской воде закомплексована и присутствует преимущественно в форме ионных пар MgF^+ . Поскольку доля свободных ионов компонента раствора i (α_i) связана с активностью (a_i), общей концентрацией ($[Si]$) и концентрацией свободных ионов ($[i]$) известным соотношением

$$a_i = [Si]\gamma_i^* = [Si]\alpha_i\gamma_i = [i]\gamma_i, \quad (1)$$

где γ_i^* и γ_i — соответственно общий коэффициент активности и коэффициент активности свободных ионов i , а непосредственно измеряемыми величинами являются только a_i и $[Si]$, то для определения степени закомплексованности ($\beta_i = 1 - \alpha_i$) необходимо предварительно оценить величину γ_i , что возможно только на основе использования тех или иных не термодинамических допущений и модельных теоретических представлений. Для оценки величины γ_{F^-} можно, например, воспользоваться электростатической теорией коэффициентов активности неассоциированных электролитов Дебая–Хюккеля. Можно также, аргументированно допустив пренебрежимо малую степень закомплексованности ионов F^- в растворах фонового электролита с той же ионной силой, что и в морской воде, считать причиной различий величины a_{F^-} в них (при одинаковой общей концентрации растворенных фторидов) присутствие части F^- в морской воде в форме комплексных соединений.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное определение степени закомплексованности

фтора в морской воде по измеренным значениям активности фторидов и выяснение степени согласованности результатов, полученных при использовании разных способов перехода от величины активности к концентрации свободных ионов фтора.

В экспериментах использовалась электрохимическая цепь, состоящая из фторидного ионоселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl, калибровка которой проводилась в одном случае по сильно разбавленным растворам KF (4×10^{-5} – 4×10^{-4} М), а в другом — по смешанным растворам KCl–KF с низкой концентрацией фторидов (2 – 4×10^{-4} М) и общей молярной ионной силой $I = 0.715$, соответствующей таковой в нормальной морской воде. В первой серии экспериментов активность фторидов измерялась в морской воде с соленостью 5–35‰ и общей концентрацией фтора 1×10^{-4} М; во второй серии опытов — в нормальной морской воде с общей концентрацией фтора 2 – 4×10^{-4} М. Температура растворов во время измерений составляла 25°C.

Активность фторидов связана с электродвижущей силой (ЭДС) измерительной электрохимической цепи (E) уравнением:

$$E = E_0 + E_D - k \lg a_{F^-}, \quad (2)$$

где E_0 — ЭДС измерительной цепи при $a_{F^-} = 1$; E_D — диффузионный потенциал; k — угловой коэффициент, вычисляемый по экспериментальным данным как угол наклона линейной зависимости ЭДС от $\lg a_{F^-}$. Величина диффузионного потенциала не поддается строгому измерению [3, 4], и ее различия

для разбавленных растворов и морской воды, контактирующих с насыщенным раствором KCl, могут достигать нескольких милливольт [8], что соответствует ошибке определения активности ионов фтора ~10% (4% на 1 мВ).

Более существенна неопределенность, связанная с расчетом коэффициентов активности свободных ионов. В настоящее время для их оценок, как правило, используется теория Дебая—Хюккеля второго

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \dot{a}B\sqrt{I}} \quad (3)$$

или третьего приближений

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \dot{a}B\sqrt{I}} + CI, \quad (4)$$

где z_i — заряд иона i ; A и B — постоянные параметры при данной температуре ($A = 0.5115$, $B = 0.3291$ при 25°C); $\dot{a}$ — расстояние наибольшего сближения (диаметр) ионов в ангстремах ($\text{\AA} = 10^{-8}$ см); I — ионная сила раствора; C — постоянная величина для данного электролита, находящаяся обычно эмпирическим путем [6]. В качестве третьего приближения часто используются полуэмпирические уравнения Девиса [6]:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.1z_i^2 I \quad (5)$$

и Мейтеса [5]:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} + 0.2z_i^2 I. \quad (6)$$

В отношении размеров ионов в водных растворах общая точка зрения отсутствует: одни авторы считают возможным использовать величины кристаллографических радиусов ионов, другие — предлагают использовать размеры гидратированных ионов, не имея, однако, достаточно объективных способов их расчета. В связи с этим величину $\dot{a}$ чаще всего находят методом подбора по критерию наилучшего согласия экспериментальных данных о коэффициентах активности с вычисленными по теоретическим уравнениям значениями. Так, согласно [12], параметр $\dot{a}$ для фтора находится в диапазоне от 3.3 до 5.3 $\text{\AA}$ при рекомендуемом значении 3.5 $\text{\AA}$. Еще большее значение $\dot{a} = 8.2 \text{\AA}$ следует из модели гидратации, в которой радиус гидратированного иона принимается равным сумме его кристаллографического радиуса и диаметра гидратной молекулы воды. Учитывая, что величина C также строго теоретически не определяема, уравнения (5) и (6) следует рассматривать как усредненные по многим электролитам эмпирические соотношения, совпадающие по форме с

теоретической зависимостью, к которой приводит электростатическая теория растворов неассоциированных электролитов Дебая—Хюккеля.

В сильно разбавленных растворах с $I < 0.001$ вклад линейного члена в уравнении (4) пренебрежимо мал, а различия параметра $\dot{a}$ практически не сказываются на значениях γ_i . Поэтому в 4×10^{-5} – 4×10^{-4} М растворах слабо ассоциированного электролита KF для расчета коэффициентов активности ионов фтора допустимо пользоваться уравнением Дебая—Хюккеля второго приближения и, поскольку $[F^-] \approx [\Sigma F^-]$, принять

$$a_{F^-} \approx [\Sigma F^-] \gamma_{F^-}. \quad (7)$$

Проведя калибровку измерительной цепи по разбавленным растворам KF, можно с точностью до разности величин диффузионных потенциалов измерить активность фторидов в морской воде. Однако в дальнейшем при определении доли свободных ионов по (1):

$$\alpha_{F^-} = \frac{a_{F^-}}{[\Sigma F^-] \gamma_{F^-}} \quad (8)$$

неопределенность оценок значительно возрастает в силу отсутствия достаточно строгого способа расчета коэффициентов активности свободных ионов в области высоких ионных сил (все неопределенности, связанные с выбором значения $\dot{a}_{F^-}$, отражаются, в конечном счете, на величине α_{F^-}).

Для морской воды с соленостью 35‰ ($I \approx 0.7$) расхождение величин коэффициентов активности свободных ионов, вычисленных по уравнению Дебая—Хюккеля второго приближения при разных значениях параметра $\dot{a}$, изменяющихся от 3.3 до 8.2 $\text{\AA}$, достигает 20% (табл. 1). Расчеты по полуэмпирическим уравнениям Девиса и Мейтеса приводят к значениям γ_{F^-} в морской воде, равным соответственно 0.687 и 0.892 и различающимся между собой более чем на 20%. Среднее значение γ_{F^-} для всего диапазона расчетных величин составляет 0.717 ± 0.110 , что соответствует неопределенности вычисления $\alpha_{F^-} \pm 15\%$.

Трудности, связанные с теоретическим расчетом коэффициентов активности свободных ионов в растворах электролитов умеренных и высоких концентраций, способствовали поиску иных способов нахождения γ_i . Р.М. Гаррелс [2, 11] использовал допущение Мак-Иннесса

$$\gamma_{KCl}^2 = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} \quad (9)$$

Таблица 1. Расчет доли свободных ионов фтора по данным ионометрических измерений в морской воде с общей концентрацией фторидов 0.1 мМ при использовании разных способов оценки коэффициентов активности свободных ионов

Соленость морской воды, ‰	Измеренная величина активности ионов фтора a_{F^-} , мкМ	Расчетное значение доли свободных ионов α_{F^-} при разных способах оценки γ_{F^-}											
		расчет γ_{F^-} по уравнению (3) теории Дебая–Хюккеля второго приближения						расчет γ_{F^-} по полуэмпирическим уравнениям теории Дебая–Хюккеля третьего приближения				расчет γ_{F^-} по среднесолевному методу (10)	
		$\dot{a} = 3.3 \text{ \AA}$		$\dot{a} = 5.3 \text{ \AA}$		$\dot{a} = 8.2 \text{ \AA}$		Девиса (5)		Мейтеса (6)			
		γ_{F^-}	α_{F^-}	γ_{F^-}	α_{F^-}	γ_{F^-}	α_{F^-}	γ_{F^-}	α_{F^-}	γ_{F^-}	α_{F^-}	γ_{F^-}	α_{F^-}
5	59.3	0.758	0.782	0.787	0.754	0.818	0.725	0.771	0.769	0.813	0.729	0.780	0.760
10	52.6	0.702	0.750	0.744	0.707	0.788	0.668	0.728	0.723	0.800	0.658	0.736	0.715
15	48.9	0.667	0.733	0.719	0.681	0.771	0.635	0.706	0.693	0.806	0.607	0.712	0.687
20	46.3	0.643	0.720	0.702	0.660	0.759	0.610	0.695	0.666	0.820	0.564	0.698	0.663
25	44.5	0.624	0.714	0.689	0.647	0.751	0.593	0.689	0.647	0.840	0.530	0.692	0.644
30	43.2	0.609	0.710	0.678	0.637	0.744	0.581	0.687	0.630	0.864	0.500	0.686	0.630
35	42.0	0.597	0.703	0.670	0.627	0.739	0.568	0.687	0.611	0.892	0.471	0.683	0.614

для вычисления γ_i по “среднесолевному” методу, согласно которому

$$\gamma_{F^-} = \frac{\gamma_{\pm KF}^2}{\gamma_{\pm KCl}} \quad (10)$$

В 0.7 моляльных растворах $\gamma_{\pm KF}$ и $\gamma_{\pm KCl}$ равны соответственно 0.654 и 0.626 [6], что приводит к величине $\gamma_{F^-} = 0.683$, которая довольно близко соответствует расчетному значению по уравнению Дэвиса (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, в которой приведены результаты измерений активности фторидов в морской воде с соленостью 5–35‰ и расчетные значения доли свободных ионов при разных способах оценки γ_{F^-} , диапазон различий α_{F^-} составляет 7–33%, увеличиваясь с ростом солености, что характеризует достоверность данного метода определения степени закомплексованности фторидов в морской воде.

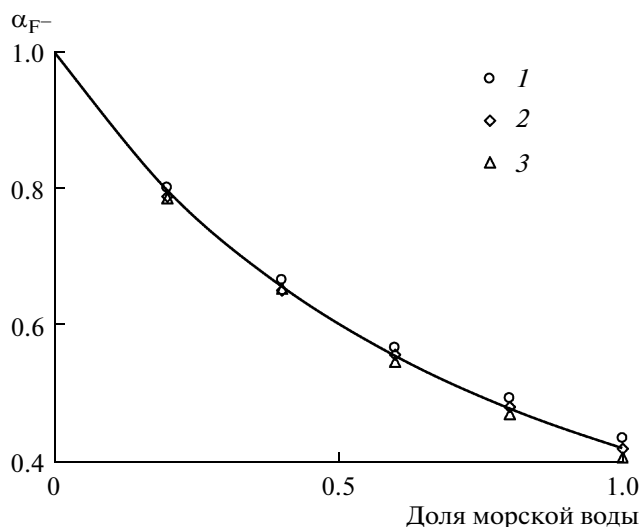
Во второй серии экспериментов в качестве стандартных растворов использовались смешанные растворы KCl–KF с ионной силой $I = 0.715$, соответствующей таковой в морской воде с соленостью 35‰, и концентрацией фтора $2\text{--}4 \times 10^{-4}$ М. Поскольку термодинамическая константа устойчивости ионных пар KF^0 невелика ($K_{KF^0}^0 = 0.16$) и значительно меньше констант устойчивости фторидных комплексов с натрием, кальцием и магнием [1], закомплексованность фтора в 0.7 М растворах KCl–KF не превышает 5% и представляется вполне оправданным допущение о присутствии фторидов в этих растворах в свободном состоянии. Растворы KCl–KF в разных пропорциях смешивались с нормальной

морской водой, содержащей такое же количество (2×10^{-4} , 3×10^{-4} или 4×10^{-4} М) фтора, после чего в них измерялась ЭДС (табл. 2).

При сделанном допущении об отсутствии ассоциации фторидов в растворах KCl–KF уравнение (2)

Таблица 2. Расчет доли свободных ионов фтора по данным ионометрических измерений в смесях растворов KCl–KF с нормальной морской водой, имеющих одинаковую ионную силу и концентрацию фторидов

Доля морской воды в смеси	Общая концентрация фторидов $[\Sigma F^-]$, мМ	E , мВ	α_{F^-}
0.2	0.2	–323.6	0.802
0.4	»	–319.1	0.667
0.6	»	–315.2	0.569
0.8	»	–311.7	0.493
1.0	»	–308.7	0.436
0.2	0.3	–333.3	0.789
0.4	»	–328.6	0.651
0.6	»	–324.8	0.557
0.8	»	–321.2	0.481
1.0	»	–317.9	0.420
0.2	0.4	–340.0	0.786
0.4	»	–335.5	0.654
0.6	»	–331.2	0.548
0.8	»	–327.5	0.471
1.0	»	–324.0	0.408



Изменение доли свободных ионов фтора (α_{F^-}) в смесях растворов KCl–KF с нормальной морской водой, имеющих одинаковую ионную силу и концентрацию фторидов: 1–3 — соответственно 0.2, 0.3 и 0.4 мМ.

для этих растворов и их смесей с морской водой запишется соответственно в виде

$$E_{KF(KCl)} = E_0 + E_D - k \lg([\Sigma F^-] \gamma_{F^-}) \quad (11)$$

и

$$E_{KF(KCl-SW)} = E_0 + E_D - k \lg([\Sigma F^-] \alpha_{F^-} \gamma_{F^-}). \quad (12)$$

Если пренебречь различиями в величинах диффузионных потенциалов на границах насыщенного раствора KCl с 0.7 М растворами KCl–KF и морской водой, что подтверждается расчетами E_D по уравнению Гендерсона [4], из (11) и (12) следует выражение для доли свободных ионов фтора в морской воде:

$$\lg \alpha_{F^-} = \frac{E_{KF(KCl)} - E_{KF(KCl-SW)}}{k}, \quad (13)$$

где коэффициент $k = 56.3$ соответствует углу наклона калибровочной зависимости (11).

Обработка экспериментальных данных по уравнению (13) показала (рисунок), что наблюдается близкое соответствие доли свободных ионов в трех сериях экспериментов с содержанием фтора 0.2, 0.3 и 0.4 мМ, которая нелинейно уменьшается от 0.792 ± 0.009 при доле морской воды в смеси 20% до 0.421 ± 0.014 в морской воде с соленостью 35‰.

Таким образом, два метода ионометрического определения степени закомплексованности фторидов в морской воде приводят к заметно различающимся результатам. Первый метод, в котором используются значения коэффициентов активности свободных ионов, вычисленные на основе электростатической теории растворов сильных электролитов Дебая–Хюккеля, приводит к меньшей степени закомплексованности фтора в морской воде ($\alpha_{F^-} = 0.47–0.70$). Второй метод дает более высокую степень закомплексованности ($\alpha_{F^-} = 0.42$), и эта величина представляется нам предпочтительной, поскольку данный способ основан на вполне реалистичном и подтверждающемся другими данными допущении о пренебрежимо малой ассоциированности ионов F^- в 0.7 М растворах KCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-05-00804).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков Г.А., Соломин Г.А. Оценка значений констант устойчивости комплексных соединений в связи с вопросами миграции элементов в подземных водах // Гидрогеология и инженерная геология. Экспресс-информация. 1983. Вып. 3. С. 1–24.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
3. Гуггенгейм Э.А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.-М.: Госхимиздат, 1941. 188 с.
4. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1966. 576 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.
6. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.
7. Савенко В.С. Теоретический анализ ионных равновесий в природных водах // Водные ресурсы. 1981. № 2. С. 120–133.
8. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 77 с.
9. Brewer P.G., Spencer D.W., Wilkiss P.E. Anomalous fluoride concentration in the North Atlantic Ocean // Deep-Sea Res. 1970. V. 17. № 1. P. 1–7.
10. Elgquist B. Determination of the stability constants of MgF^+ and CaF^+ using a fluoride ion selective electrode // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. № 8. P. 937–944.
11. Garrels R.M. Ion-sensitive electrodes and individual ion activity coefficients // Glass electrodes for hydrogen and other cations. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1967. P. 344–361.
12. Kielland J. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 9. P. 1675–1678.
13. Miller G.R., Kester D.R. Sodium fluoride ion-pairs in seawater // Marine Chem. 1976. V. 4. № 1. P. 67–82.

Degree of Fluoride Complex Formation in Seawater

A. V. Savenko, V. S. Savenko

The degree of fluoride complex formation in seawater with 5–35‰ salinity at 25°C was measured by ionometry applying two methods of standardization for measuring electrochemical circuits. When determining the degree of fluoride complex formation in seawater from the measured value of total activity coefficient, the proportion of free ions depends strongly on the assumed value of activity coefficient for free ions calculated using one of the versions of either second or third approximation of the Debye–Hückel electrostatic theory for solutions of strong electrolytes. When providing more correct measurements of degree of fluoride complex formation in seawater by comparing EMF in pure KCl–KF solutions and in mixtures of KCl–KF solutions with seawater under the same ionic forces and fluoride concentrations close correspondence of proportion of free ions was observed for three sets of the experiments under fluoride concentrations 0.2, 0.3, and 0.4 mM. The proportion of free ions of fluoride comprises 0.421 ± 0.014 for seawater with 35‰ salinity.