

УДК 543.2

## ПОТЕНЦИАЛЫ СИСТЕМЫ $\text{NO}_3^-$ — $\text{NO}_2^-$ ПРИ ПЕРЕМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ

В.М. ИВАНОВ, Д.А. КНЯЗЕВ, В.М. МАРКИНА

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Определены потенциалы системы  $\text{NO}_3^-$  —  $\text{NO}_2^-$  при pH 1,8—10 в присутствии универсальной буферной смеси, виноградной кислоты и комплексообразователей — ионов Fe(III), Co(II), Cu(II). Установлено более резкое изменение потенциалов в интервале pH 1,8—4,0, где ионы  $\text{NO}_2^-$  связаны в малодиссоциированную кислоту  $\text{HNO}_2$  ( $\text{p}K_a = 3,40$ ).

Основной формой существования подвижного азота в почве является нитрат-ион, который в ходе процесса нитрификации превращается в органические азотсодержащие вещества, а также в ионы аммония. Одним из первых продуктов восстановления нитрат-ионов в почве и растительной продукции являются нитрит-ионы. На полноту и скорость восстановления влияют температура (сезонность), влажность, кислотность, присутствие ионов переходных металлов, выступающих в основном в роли комплексообразователей и катализаторов. Оба иона вредны для человека и животных, а один из продуктов восстановления нитрит-ионов — ни-

трозоамины — это особо опасные компоненты из-за своей высокой канцерогенности. Содержание нитрат- и нитрит-ионов в питьевой воде строго регламентировано — не более 45,0 мг  $\text{NO}_3^-$  и 3,3 мг  $\text{NO}_2^-$  на 1 л (ГОСТ 2874—82. Вода питьевая). Тестирование воды на эти компоненты включает пробу на окислители, пробу на  $\text{NO}_2^-$  по реакции образования азосоединения [6] и пробу на  $\text{NO}_3^-$  после его восстановления до  $\text{NO}_2^-$  и получения азосоединения [5, 7].

В настоящей статье представлена часть результатов разработки фотометрических методов определения ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  при совместном присутствии. Цель данной работы — определение по-

тенциалов системы  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^-$  при различных кислотности и составе фона, а также в присутствии некоторых микроэлементов — Fe(III), Co(II) и Cu(II).

### Экспериментальная часть

**Реагенты.** Растворы  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  готовили из солей квалификации ч.д.а., точные концентрации устанавливали комплексометрически. Растворы  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KNO}_2$  (0,1 М) готовили по точной навеске высушенных при  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы препаратов квалификации х.ч. Универсальная буферная смесь содержала по 0,04 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , раствор  $\text{NaOH}$  (0,2 М) готовили по навеске и стандартизовали титриметрически. Раствор виноградной кислоты (1 М) готовили по навеске  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  квалификации ч.д.а.

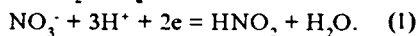
**Аппаратура.** рН и потенциалы измеряли на потенциометре рН-340, используя в качестве индикаторных стеклянный (ЭСЛ-11ГО5) и платиновый (8 x 8 мм) электроды, в качестве электрода сравнения — проточный хлоридсеребряный электрод (ЭВЛ-1 МЗ,  $E^\circ = 0,237\text{ В}$ ). Ячейка для титрования представляла собой стакан в термостатированной рубашке емкостью 150 мл с герметичной пробкой, имеющей шлифованные отверстия для хлоридсеребряного, платинового, стеклянного электродов и носика бюретки с раствором  $\text{NaOH}$ . Растворы перемешивали магнитной мешалкой. Все опыты проведены при температуре  $17-19^\circ\text{C}$ .

**Методика.** В ячейку для титрования помещали растворы  $\text{KNO}_3$

и  $\text{KNO}_2$ , 5 мл универсальной буферной смеси или раствор виноградной кислоты, растворы солей Fe(III), Co(II) или Cu(II) и разбавляли водой до 20 мл. При перемешивании магнитной мешалкой вводили 0,2 М раствор  $\text{NaOH}$  порциями по 0,2 мл и после установления равновесия измеряли потенциал и рН раствора. В области скачков рН или потенциалов раствор  $\text{NaOH}$  добавляли порциями по 0,025 мл. Обычно на установление равновесия после добавления очередной порции раствора  $\text{NaOH}$  требовалось 15—20 с [3].

### Результаты и их обсуждение

Полуреакция восстановления  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_2^-$  включает протоны и образование слабой кислоты  $\text{HNO}_2$  ( $\text{p}K_a = 3,40$  [1])



Стандартный потенциал  $E^\circ$  ( $[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3/[\text{HNO}_2]$ ) = 0,94 В относительно стандартного водородного электрода [4, с. 356]. Поскольку  $\text{HNO}_2^-$  — слабая кислота, в растворах при  $\text{pH} < 3$  она находится преимущественно в недиссоциированном виде, а при  $\text{pH} > 4$  — в виде ионов  $\text{NO}_2^-$ . Уравнение для равновесного потенциала системы с учетом равновесия диссоциации  $\text{HNO}_2$  будет иметь вид

$$E_{\text{равн}} = E^\circ + (0,058/2) \lg([\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3)/\{\text{HNO}_2\}, \quad (2)$$

где  $E^\circ$  — стандартный потенциал системы (1).

Из уравнения материального баланса и константы диссоциации  $\text{HNO}_2$  можно вычислить рав-

новесную концентрацию  $\text{HNO}_2$  и подставить ее в уравнение (2)

$$c(\text{HNO}_2) = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-], \quad (3)$$

$$\text{HNO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{H}^+, \quad (4)$$

$$K_a = ([\text{NO}_2^-][\text{H}^+])/[\text{HNO}_2]. \quad (5)$$

Откуда

$$[\text{HNO}_2] = c(\text{HNO}_2)/(1 + K_a/[\text{H}^+]) \quad (6)$$

После соответствующих подстановок получаем

$$E_{\text{равн}} = E^\circ + 0,058/2 \lg([\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^3)/c(\text{HNO}_2) + 0,058/2 \lg(1 + K_a/[\text{H}^+]) \quad (7)$$

или

$$E_{\text{равн}} = E^\circ + 0,029 \lg([\text{NO}_3^-]/c(\text{HNO}_2)) - 0,058 \text{pH} + 0,029 \lg([\text{H}^+ + K_a]). \quad (8)$$

Из рис. 1, на котором представлены равновесные потенциалы при исходных равных концентрациях ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  (по 0,01 М) на фоне универсальной буферной смеси, этой же смеси в присутствии 0,05 М виноградной

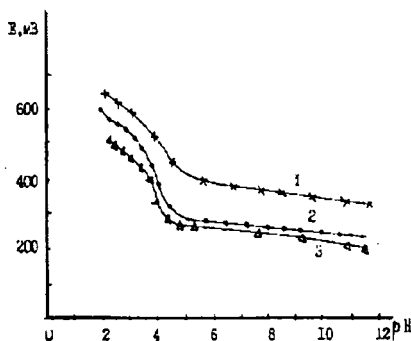


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования 2 мл 0,1 М раствора нитрита и нитрата калия 0,2 н. раствором гидроксида натрия в присутствии буферного раствора pH 2 (1), 1 М раствора виноградной кислоты и буферного раствора pH 2 (2), 1 М раствора виноградной кислоты (3).

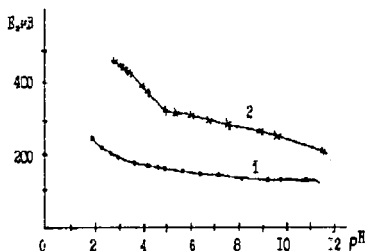
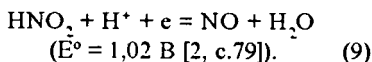


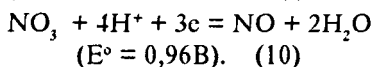
Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования 20 мл 0,1 М раствора нитрита калия (2) и 2 мл 0,1 М нитрата калия (1) 0,2 н. раствором гидроксида натрия в присутствии 1 М раствора виноградной кислоты и буферного раствора (pH 2).

кислоты и на фоне 0,05 М виноградной кислоты в отсутствие универсальной буферной смеси, видно, что по характеру эти кривые почти строго конформны, что согласуется с влиянием pH на состояние  $\text{HNO}_2$ . Характерно, что при введении виноградной кислоты потенциалы понижаются (рис. 1, 2), а при исключении универсальной буферной смеси становятся еще ниже. Следовательно, для полного восстановления  $\text{NO}_3^-$  желательно введение универсальной буферной смеси, а не виноградной кислоты.

В соответствии с уравнением (2) при увеличении содержания  $\text{NO}_3^-$  потенциал системы должен повыситься по сравнению с потенциалом системы, содержащей избыток  $\text{NO}_2^-$ , при одинаковой кислотности. На рис. 2 приведены кривые изменения потенциалов, свидетельствующие о нарушении этой зависимости: чем выше содержание восстановленной формы, тем выше потенциал. Это может быть вызвано протеканием побочной реакции



Тогда суммарно реакции (1) и (9) можно записать в виде



При избытке ионов  $\text{NO}_3^-$  реакция (1) смещена вправо, а при избытке ионов  $\text{NO}_2^-$  вправо смещена реакция (9), причем потенциал этой системы выше, что и наблюдается на практике, хотя кривая 2 на рис. 1 и кривая 2 на рис. 2 сходны по виду. Поскольку в реакции (1) кислотность сильнее влияет на ее сдвиг вправо, а содержание  $\text{HNO}_2$  увеличивается за счет введения ионов  $\text{NO}_2^-$  и образования ионов  $\text{NO}_2^-$  по реакции (1), то содержание  $\text{NO}_3^-$  уменьшается за счет побочной реакции,

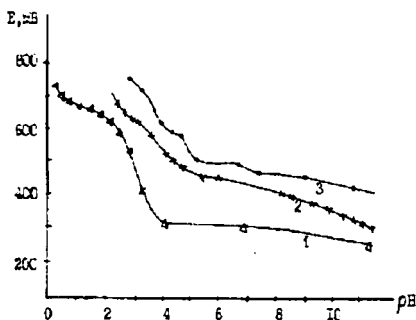


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования 2 мл 0,1 М раствора нитрита и нитрата калия 0,2 н. раствором гидроксида натрия в присутствии комплексобразователя, железа (III), 1 М раствора виноградной кислоты (1), комплексобразователя, кобальта (II), 1 М раствора виноградной кислоты и буферного раствора pH 2 (2), комплексобразователя, кобальта (II), 1 М раствора виноградной кислоты (3).

поэтому потенциал системы при избытке ионов  $\text{NO}_3^-$  уменьшается.

Известно, что потенциалы систем зависят от присутствия комплексообразователей и их способности образовывать комплексы с окисленной ( $\text{NO}_3^-$ ) или восстановленной ( $\text{NO}_2^-$ ) формами лигандов. В табл. 1, 2 приведены логарифмы констант устойчивости нитратных и нитритных комплексов некоторых металлов. При одинаковой дентатности этих ионов комплексы с  $\text{NO}_2^-$  устойчивее в водных растворах, кроме того, некоторые калиевые соли комплексных нитритов —  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]$  — малорастворимы (например, произведение растворимости  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  равно  $2,2 \cdot 10^{-11}$  [4, с.97]. Отсюда ясно, что введение указанных комплексобразователей и ионов калия должно увеличивать потенциал системы  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^-$ . Фосфат-ионы, входящие в состав универсальной

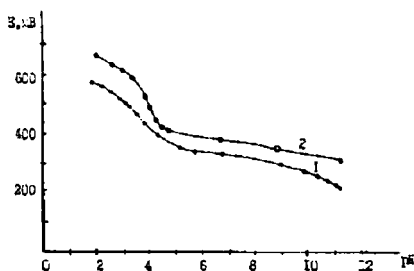


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования 2 мл 0,1 М раствора нитрита и нитрата калия 0,2 н. раствором гидроксида натрия в присутствии комплексобразователя, меди (II), 1 М раствора виноградной кислоты и буферного раствора, pH 2 (1), комплексобразователя, меди (II), 1 М раствора виноградной кислоты (2).

буферной смеси, конкурируют с нитрит-ионами, поэтому потенциалы системы определяли в отсутствие фосфат-ионов, но в присутствии виноградной кислоты (рис. 3). Потенциал системы при рН 0,5 — 4 очень сильно уменьшается, а при рН > 4 становится

практически постоянным до рН 10, вероятно, из-за образования пирувата железа (III). Потенциалы в присутствии Со(II) (рис. 3) и Си(II) (рис. 4) практически совпадают при одинаковом составе фона - они выше в отсутствие универсальной буферной смеси.

Т а б л и ц а 1

Логарифмы констант устойчивости нитратных комплексов [9]

Ион	Условия	Логарифм константы устойчивости
Cr(III)	$\mu = 1(\text{HClO}_4; 0,4\text{H}^+; 25^\circ\text{C})$	$K_1 = -2,01$
Mn(II)	$90\% \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}; 23^\circ\text{C}$	$K_1 = 0,46; K_2 = 0,36$
Fe(III)	$25^\circ\text{C}$	$K_1 = 0,76$
Ni(II)	Ацетон	$K_3 + K_4 = 4,81$
Cu(II)	Ацетон	$K_3 + K_4 + 4,23$
Hg(II)	$90\% \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}; 23^\circ\text{C}$	$K_1 = 0,83; K_2 = 0,73$

Т а б л и ц а 2

Логарифмы констант устойчивости нитритных комплексов [8]

Ион	Условия	Логарифм константы устойчивости
Cr(III)	$\mu = 2,5(\text{NaClO}_4); 25^\circ\text{C}$	$K_1 = 1,80; K_2 = 0,98; K_3 = 0,54$
Fe(III)	$\mu = 0,6(\text{NaClO}_4); 20^\circ\text{C}$	$K_1 = -0,22$
Со(III)[2]		$\beta_6 = 22$
Cu(II)	$\mu = 5(\text{NaNO}_3); 25^\circ\text{C}$	$K_1 = 1,26; K_2 = 0,30; K_3 = -0,40$
Cd(II)	$\mu = 3$	$K_1 = 1,80; K_2 = 1,21; K_3 = 0,81$
Hg(II)	$25^\circ\text{C}$	$\beta_4 = 13,54$
Pb(II)	$\mu = 2(\text{NaClO}_4); 30^\circ\text{C}$	$K_1 = 2,85$

Определенные нами потенциалы систем приведены в табл. 3, а состав систем — в табл. 4.

Из полученных результатов можно сделать ряд практических рекомендаций. Целесообразнее нитраты восстанавливать до нитритов на фоне универсальной бу-

ферной смеси в отсутствие посторонних ионов при рН 2—3. При дальнейшем повышении рН потенциалы системы  $\text{NO}_3^- \text{—} \text{NO}_2^-$  сильно понижаются и для восстановления необходимо применять более сильные восстановители. При этом может идти дальнейшее восстановление  $\text{NO}_2^-$ , а выход ди-

Таблица 3

**Равновесные потенциалы (мВ) системы  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^-$   
при переменной кислотности**

рН	Смесь									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,0	666	594	531	251	488	572	565	650	575	670
2,5	635	574	509	225	475	468	552	672	555	642
3,0	600	539	481	201	462	430	517	632	522	614
3,5	530	484	440	184	435	300	482	590	487	573
4,0	493	360	321	176	405	225	435	485	428	490
4,5	455	300	280	171	375	222	405	420	390	425
5,0	435	287	273	166	321	220	375	400	355	395
5,5	415	282	270	162	318	218	358	397	352	394
6,0	410	278	267	159	314	216	350	393	340	392
6,5	404	275	260	154	301	214	340	390	336	390
7,0	395	272	255	152	297	212	321	365	322	
7,5	385	265	250	150	294		316	361	319	
8,0	382	263	250	149	285		306	356	315	
8,5	378	260		147	276		298	354	312	
9,0	374	256		145	271		279	350	294	
9,5	356	252			267		263	322	271	

Таблица 4

**Концентрации компонентов (моль/л) и составы смесей  
при определении равновесных потенциалов**

Смесь	$\text{KNO}_3$	$\text{KNO}_2$	УБФ	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Fe(III)	Co(II)	Cu(II)
1	0,01	0,01	0,004	—	—	—	—
2	0,01	0,01	0,004	0,05	—	—	—
3	0,01	0,01	—	0,05	—	—	—
4	0,1	0,01	0,004	0,05	—	—	—
5	0,01	0,1	0,004	0,05	—	—	—
6	0,01	0,01	—	0,05	0,008	—	—
7	0,01	0,01	0,004	0,05	—	0,08	—
8	0,01	0,01	—	0,05	—	0,08	—
9	0,01	0,01	0,004	0,05	—	—	0,07
10	0,01	0,01	—	0,05	—	—	0,07

Примечание. УБФ — универсальная буферная смесь; — ... дан-  
ный компонент не вводили.

азосоли и азосоединения будет занижен, что приведет к неправильным результатам определения нитрата.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Алимарин И.П., Ушакова Н.Н.* Справочное пособие по аналитической химии. М.: Изд-во МГУ, 1977. — 2. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Изд-во МГУ, 1984. — 3. *Иванов В.М., Ерохина Н.В., Фигуровская В.Н.* Феррометрия. 1. Потенциалы системы железо (III) — железо (II) в присутствии комплексантов. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия, 1994, т. 35, № 1, с. 65—71. — 4. *Лурье Ю.Ю.* Справочное пособие по аналитической химии. М.: Химия, 1979. — 5. *Ширинова А.Г., Иванов В.М.* Фотометрическое определение нитратов и нитритов в объектах окружающей среды. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Хи-

мия, 1996, т. 37, № 3, с. 267—272. — 6. *Ширинова А.Г., Иванов В.М.* Кинетика образования и химико-аналитические характеристики перспективных аналитических форм азосоединений при фотометрическом определении нитрит-ионов. — Журн. аналит. химии, 1994, т. 49, № 3, с. 266—273. — 7. *Ширинова А.Г., Иванов В.М.* Определение нитрат-ионов в виде п-нитробензолазохромопроповой кислоты (хромотроп 2В) после восстановления до нитрит-ионов медным кадмием. — Журн. аналит. химии, 1996, т. 51, № 7, с. 721—729. — 8. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. Spec. publ., № 17. L.: The chem. Soc., 1964, p. 164—166. — 9. *Sillen L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. Spec. publ. № 25. L.: The chem. Soc., 1971, p. 93—104.

*Статья поступила 20 января 1997 г.*

### SUMMARY

The potentials of system  $\text{NO}_3^-$  —  $\text{NO}_2^-$  at pH 1,8—10 in the presence of universal buffer mixture, grape acid and central ions Fe(III), Co(II), Cu(II) have been determined. It was established that more sharp potential change takes place in the region of pH 1,8—4,0, where ions  $\text{NO}_2^-$  exist as weak dissitiative acid  $\text{HNO}_2$  ( $\text{p}K_a = 3,40$ ).