

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1990

ТОМ 59

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.123.38 : 541.8

© 1990 г.

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Грайсман А. Ш., Хомутов Н. Е.

Приведены и обобщены новейшие достижения в изучении растворимости кислорода в воде и в растворах электролитов, влияния температуры и давления на растворимость кислорода. Рассмотрены достижения в области разработки экспериментальных методов изучения растворимости кислорода. Описаны экспериментальные результаты исследований влияния температуры и концентрации электролитов на растворимость кислорода и их термодинамическая и молекулярно-статистическая интерпретация.

Библиография — 276 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1217
II. Способы выражения растворимости кислорода	1219
III. Методы изучения растворимости кислорода	1221
IV. Результаты экспериментального изучения растворимости кислорода в воде и в растворах электролитов	1228
V. Экстремальные явления во влиянии температуры и концентрации электролитов на растворимость кислорода	1240

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1977 г. опубликованы обзоры Конника [1] в журнале «Успехи химии» и Уилхелма с соавт. [2] за рубежом. Обзор [1] посвящен применению наиболее развитых в то время теорий высаливания — всаливания (гидратной, электростатической и «внутреннего давления») применительно к кислороду при 298 К. В обзоре [2] содержатся сведения о растворимости 57 газов, в том числе и кислорода, в чистой воде при давлении 101,325 кПа и температурах до 350 К. В 1981 г. вышел справочник [3], охватывающий экспериментальные данные по растворимости кислорода в воде и в растворах электролитов, имеющиеся в литературе до 1978 г. В 1983 г. опубликован критический обзор [4], содержащий данные по растворимости кислорода в воде (при 273—573 К) и в растворах электролитов при 298,15 К, опубликованные к концу 1980 г. В 1984 г. вышел библиографический указатель [5], охватывающий 108 литературных источников (опубликованных к концу 1983 г.), посвященных изучению растворимости кислорода в воде и в растворах электролитов.

В последнее десятилетие повысился интерес к растворимости кислорода, о чем свидетельствует число публикаций (более 200) за прошедшие 10 лет (1979—1988 гг.) по сравнению с числом публикаций (около 80) в 1969—1978 гг.

В 1984 г. в Канаде проведен I Международный симпозиум по проблемам растворимости газов, организованный комиссией по растворимости ИЮПАК [6].

В обзорах [1, 2, 4] не затрагивались вопросы, относящиеся к методам изучения растворимости кислорода в жидкостях, а также вопросы влияния природы и концентрации электролитов на растворимость кислорода в широком диапазоне температур и давлений и проблема расчета ионных коэффициентов высыпания кислорода из водных растворов.

В обзорах, как правило, рассматривалась область невысоких температур и давлений. С тех пор достигнуты значительные успехи в решении проблемы растворимости кислорода в воде и в растворах электролитов, а именно: в разработке экспериментальных методов определения растворимости кислорода, в изучении влияния природы, концентрации электролитов и температуры на растворимость кислорода в растворах электролитов. Наибольшие успехи получены при изучении влияния температуры, природы и концентрации электролитов на растворимость кислорода. Это обстоятельное изучение привело к открытию экстремальных явлений, которые особенно ярко проявляются в растворах электролитов. Экстремальные явления заключаются в смене температурного знака растворимости кислорода в воде и в растворах электролитов и соответственно теплового эффекта растворения с экзо- на эндотермический, а также в смене высыпания на всаливание (или наоборот) при увеличении концентрации некоторых электролитов. В последнее время привлечено внимание исследователей к объяснению этих явлений на основе молекулярно-статистических и термодинамических теорий растворов.

Экстремальные явления представляют интерес для многих областей техники, химической и биохимической технологии; их открытие должно вызвать новые подходы к разработке рациональных режимов пассивации кислородом стальных конструкций в водных средах при высоких температурах и обескислороживания водных растворов (сточных, производственных и др.) с целью уменьшения их коррозионной агрессивности, а также режимов электрохимического синтеза ряда веществ и других процессов.

Система кислород — вода является рекомендуемой стандартной системой при изучении растворимости газов в воде, с которой можно сравнивать величины растворимости других газов. Такие сравнения необходимы при освоении новых методик, новых газоанализаторов и т. д. [4, 7, 8]. Насыщенность воды кислородом, химическое и биохимическое потребление кислорода являются важными показателями качества вод [9].

В имеющейся справочной литературе [10], обзорах [1, 2] и учебных пособиях [11], которые широко используются в различных областях науки и химической технологии, содержатся ошибочные данные о растворимости кислорода, как это выяснилось в новейших тщательно выполненных работах [12]. В частности, это видно на примере растворимости кислорода в растворе NH_4Cl [12, 13].

Целью настоящего обзора является освещение успехов в изучении растворимости кислорода в водных растворах индивидуальных электролитов и их смесей и достижений в области разработки экспериментальных методов изучения растворимости кислорода, а также анализ экспериментальных данных по растворимости кислорода в водно-электролитных системах, влияния температуры, давления, природы и концентрации электролитов на растворимость кислорода.

Особое внимание уделено экстремальным явлениям, наблюдающимся при изучении влияния температуры и концентрации электролитов на растворимость кислорода, и истолкованию полученных результатов на основе термодинамических и молекулярно-статистических теорий раствора.

II. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА

Известно более 10 способов выражения растворимости кислорода в жидкостях [7, 14, 15]: коэффициент Бунзена (α), коэффициент Оствальда (L), коэффициент Кюнена (S), абсорбционный коэффициент (β), массовый коэффициент абсорбции Кука (C_v), мольная доля (X_2), константы закона Генри (K_H , K_2 , K_c), соответствующие трем формам математической записи этого закона; сольвомоляльная концентрация (c_{sm}), сольвомоляльный коэффициент абсорбции (A_{sm}). Кроме того, иногда используют объемную и массовую долю, молярную и моляльную концентрации.

Коэффициент Бунзена (α) определяется как объем V_2 (приведенный к нормальным условиям $T=273,15$ К и $p=101,325$ кПа) чистого газа, абсорбированного единицей объема V_1 чистого растворителя и измеренного при температуре T и общем давлении $p_{общ}=p_1+p_2$

$$\alpha = (V_2/V_1) \cdot (273,15/T), \text{ [см}^3/\text{см}^3\text{]},$$

где p_1 и p_2 — парциальные давления паров растворителя и газа при температуре T . Индексы «г» и «р» относятся к газу и растворителю.

Коэффициент Оствальда (L) определяется как отношение абсорбированного объема V_2 газа, измеренного при давлении $p_{общ}$ и температуре T опыта, к объему растворителя при тех же условиях

$$L = V_2/V_1, \text{ [см}^3/\text{см}^3\text{]}.$$

Существуют четыре способа выражения коэффициента Оствальда [15]

$$L_V^0 = (V_2/V_1)_{\text{равн}},$$

где V_2 — объем газа, абсорбированного объемом V_1^0 чистой жидкости при $p_{общ}$ и T

$$L_V = (V_2/V_1)_{\text{равн}},$$

где V_2 — объем газа, абсорбированного объемом V_1 насыщенного раствора при $p_{общ}$ и T . Для разбавленных растворов и при погрешности $\sim 1\%$ величины L_V^0 и L_V различаются незначительно.

$$L_c = (c_2^L/c_2^V)_{\text{равн}}, \quad (1)$$

где c_2^L и c_2^V — концентрация (молярная) газа в жидкой и газообразной фазах соответственно (при $p_{общ}$ и T). Этот способ выражения коэффициента Оствальда был использован Бен-Наимом как наиболее подходящий для обсуждения гидрофобного взаимодействия и термодинамических характеристик переноса газов в растворах [16].

$$L_c^\infty = \lim_{c_2^L \rightarrow 0} (c_2^L/c_2^V)_{\text{равн}}.$$

Это выражение является строгим термодинамическим определением коэффициента L_c (см. формулу (1)). Формулы взаимосвязи между четырьмя различными способами выражения коэффициента Оствальда приведены в [15].

Коэффициент Кюнена (S) определяется как объем (см^3) газа при парциальном давлении 101,325 кПа (приведенный к 273,15 К и 101,325 кПа), растворенный в растворе, содержащем 1 г растворителя

$$S = (V_2/m) (273,15/T), \text{ [см}^3/\text{г}\text{]},$$

где m — масса раствора.

Абсорбционный коэффициент (β) определяется как объем газа (измеренный при $p_{общ}=101,325$ кПа и приведенный к 273,15 К и 101,325 кПа), растворенный в единице объема растворителя

$$\beta = (V_2/V_1) (273,15/T) \cdot (p_2/101,325), \text{ [см}^3/\text{см}^3\text{]}.$$

Массовый коэффициент абсорбции Кука (C_w) определяется как число молей газа (при $p_2 = 101,325$ кПа), растворенного в 1 г растворителя

$$C_w = (V_2/m_1 V_2^0) (273,15/T), \text{ [моль/г]},$$

где m_1 — масса растворителя; V_2^0 — молярный объем газа при нормальных условиях.

Мольная доля (X_2) определяется как отношение количества молекул растворенного газа (n_2) к сумме числа молекул растворенного газа и растворителя (n_1)

$$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \quad (2)$$

Константы закона Генри описываются выражением

$$K_H = \lim_{X_2 \rightarrow 0} (f_2/X_2) \cong \lim_{X_2 \rightarrow 0} (p_2/X_2), \text{ [Па]},$$

где f_2 — фугитивность газа. Если давление газа не очень сильно отличается от атмосферного, то

$$K_H = \frac{p_2}{X_2 (p_2)} = \frac{1}{X_2 (p_2 = 1 \text{ атм})} \text{ [атм].}$$

Два других способа выражения закона Генри

$$K_2 = p_2/c_2^p,$$

$$K_c = c_2^r/c_2^p = 1/L, \text{ [см}^3/\text{см}^3\text{]},$$

где c_2^r и c_2^p — концентрация газа в газовой фазе при давлении p_2 и в растворе соответственно.

Сольвомоляльная концентрация (c_{sm}) определяется отношением числа молей растворенного газа к 55,51 молю растворителя [14]

$$c_{sm} = \alpha \cdot 55,51 M_1 / V_2^0 \rho_1 = c_m M_1 \cdot 55,51 / 1000 =$$

$$= c_M M_1 \cdot 55,51 / (1000 \rho - c_M M_2) = X_2 \cdot 55,51 / (1 - X_2),$$

где α — концентрация газа (мл при нормальных условиях на мл растворителя), M_1 и M_2 — молярная масса растворителя и газа (г/моль), ρ_1 и ρ — плотность растворителя и раствора (г/мл), c_m и c_{sm} — молярная и моляльная концентрации газа в жидкости.

Сольвомоляльный коэффициент абсорбции (A_{sm}) определяется как объем чистого газа (V_2) (при парциальном давлении газа $p_2 = 101,325$ кПа и нормальных условиях), абсорбированный в таком количестве индивидуального или смешанного растворителя, которое содержит 55,51 молей растворителя [14]

$$A_{sm} = \alpha \cdot 55,51 \cdot M_1 / \rho_1 = L \cdot 273,15 \cdot 55,51 M_1 / T, \quad (3)$$

где ρ_1 — плотность индивидуального или смешанного растворителя. Формулы взаимосвязи различных выражений растворимости кислорода

$$L = \alpha \cdot T / 273,15, \text{ [см}^3/\text{см}^3\text{]}$$

$$X_2 = (RT/Lp_2V_1 + 1)^{-1},$$

$$K_H = RT/LV_1 + p_2, \text{ [Па]}$$

$$K_c = 1/L, \text{ [см}^3/\text{см}^3\text{]}$$

$$\alpha = S_p, \text{ [см}^3/\text{см}^3\text{]}$$

$$C_w = \alpha / V_2^0 \rho, \text{ [моль/г]}$$

$$L = C_w V_2^T \rho,$$

$$X_2 (p_2 = 101,325 \text{ кПа}) = C_w M_1 / (1 + C_w M_1),$$

где R — универсальная газовая постоянная; p_2 — парциальное давление газа; V_1^0 — молярный объем растворителя при температуре T , см³/моль; ρ — плотность раствора, г/см³; V_2^0 — молярный объем газа в см³ при

0°C; V_2^T – молярный объем газа в см³ при температуре измерений; M_1 – молярная масса растворителя, г/моль.

Выражения для растворимости газов усложняются, если в растворителе присутствует растворенный электролит [17]. Тогда, например, формулы (2) и (3) примут вид (4) и (5) соответственно

$$X_2 = n_2 / \sum_{i=1}^k n_i = n_2 / \left(n_2 + n_1 + \sum_{j=3}^k n_j \right), \quad (4)$$

где n_1 и n_2 – число молей растворителя и газа соответственно, n_j – число молей растворенного электролита; и

$$A_{sm} = \alpha (55,51 M_1 + c_{sm,s} M_3) / \rho = L (55,51 M_1 + c_{sm,s} M_3) 273,15 / \rho T, \quad (5)$$

где $c_{sm,s}$ и ρ – сольвомолярная концентрация и плотность раствора электролита с молярной массой M^3 .

В последние годы наиболее часто используются X_2 и K_H , так как эти значения более удобны для вычисления термодинамических характеристик растворения кислорода.

Коэффициенты Кюнена (S) и Кука, обладая достоинствами массовых концентраций, т. е. отсутствием влияния температуры на концентрацию, имеют тот недостаток, что при замене одного растворителя другим изменяется соотношение между количеством растворенного кислорода и растворителя; это затрудняет возможность сопоставления полученных результатов. Коэффициенты абсорбции β , Бунзена (α), Оствальда (L) зависят от температуры, в связи с чем их можно использовать в термодинамических расчетах лишь в ограниченной степени. Сольвомолярная концентрация (c_{sm}) сочетает достоинства широко распространенных в термодинамике растворов молярной концентрации и мольных долей. Сольвомолярный коэффициент абсорбции (A_{sm}) рекомендован для характеристики растворимости газов в индивидуальных и смешанных растворителях [14].

В обзорах, монографиях и оригинальных работах можно встретить самые разнообразные выражения растворимости кислорода в жидкостях, что вызывает неудобства при их использовании и сопоставлении различными авторами. В связи с этим в 1975 г. было предложено [18] в качестве стандартной единицы растворимости газа использовать мольную долю растворенного газа X_2 при давлении 101,325 кПа и температуре T , при которой проводились измерения растворимости.

При изучении термодинамики растворения кислорода в воде и в других чистых растворителях используют X_2 , K_H или c_{sm} .

III. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА

При изучении растворимости кислорода в жидкостях применяются методы, которые в литературе условно делятся на физические, химические и физико-химические [18–23]. Они постоянно совершенствуются и развиваются.

К физическим относятся волюметрический и манометрический методы, сущностью которых является измерение объема (давления) кислорода, поглощенного дегазированной жидкостью или десорбированного из жидкости [2, 22–28]. Химические методы основаны на взаимодействии кислорода с восстановителями [19, 22, 29].

Из физико-химических методов используются спектроскопические, электрохимические, хроматографические, кинетические, радиометрические, масс-спектрометрические методы и методы, основанные на парамагнитных свойствах кислорода (ЭПР, ЯМР).

В некоторых методах растворенный кислород выделяют из жидкости, очищают от присутствующих газов и паров и измеряют его количество [30, 31].

За последние 5 лет наиболее интенсивно развиваются электрохимические методы (с использованием вольтамперометрических мембран-

ных датчиков), преимуществами которых являются быстрота, непрерывность, автоматизация, возможность измерения в реакционных системах, природных и промышленных водных объектах, биологических жидкостях.

Погрешность физических методов колеблется от нескольких процентов до сотых долей процента [4, 32]. Обычно погрешность определения растворимости кислорода составляет 1–2%, редко 0,1–0,2%; погрешность менее 0,1% достигнута в [33]. К недостаткам физических методов относятся необходимость больших объемов проб и дегазации жидкости, многократного градуирования, контроля чистоты кислорода, создания больших термостатов, значительная длительность и трудоемкость анализа, невозможность непрерывных измерений концентраций кислорода.

1. Химические методы

Из химических методов наибольшее распространение получил иодометрический метод, впервые примененный Винклером и описанный в классическом виде в [34]. Метод Винклера основан на реакции между растворенным O_2 и $Mn(OH)_2$ в сильно щелочной среде.

При подкислении в присутствии иодида окисленная гидроокись марганца снова восстанавливается до $Mn(II)$, а выделившийся иод, количество которого эквивалентно концентрации растворенного кислорода, определяют титрованием тиосульфатом натрия. Погрешность определения концентрации растворенного кислорода в чистых водах методом Винклера составляет 0,03–0,05 мг/л (0,5%) [19, 35]. Недостатками метода являются невозможность определения растворенного кислорода в неорганических (NH_3 , Cl_2 и др.) и органических растворителях, влияние различных веществ (окислителей, восстановителей, карбонатов, фосфатов, боратов, фторидов) [29, 35].

Этим методом сложно выполнять непрерывные измерения растворимости кислорода. Поэтому метод Винклера неоднократно совершенствовался и продолжает улучшаться вплоть до настоящего времени [36–39]. Создано оригинальное оборудование для насыщения воды кислородом и установления равновесия между растворенным и газообразным кислородом с последующим применением метода Винклера [40, 41]. Разработаны модификации метода Винклера с целью устранения мешающего влияния окислителей и восстановителей [29], веществ, реагирующих с I_2 и I^- [42], в присутствии карбонатов, фосфатов, боратов, фторидов [40, 41], ионов Ca^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^- , CH_3COO^- [43], при изменении концентрации кислорода в окрашенных растворах [44], при больших концентрациях растворенного кислорода (более 15 мг/л) и органических веществ [45, 46]. Оптимальные условия протекания химических реакций, основные источники ошибок и способы их устранения при определении растворимости кислорода методом Винклера описаны в [29, 36, 37, 39, 47, 48]. Применение потенциометрического и амперометрического титрования, а также фотометрического метода с целью определения конечной точки увеличивает чувствительность и точность метода [19, 49].

Описание химических методов, не использующих окисление $Mn(II)$, содержится в [19]. Однако их точность меньше метода Винклера, получившего широкое распространение в практике изучения растворимости кислорода в чистой воде, в растворах электролитов, в природных, сточных и производственных водах. Метод Винклера рекомендован [4, 7, 35, 50] в качестве стандартного метода, по которому можно проверять и градуировать другие методы, приборы.

2. Спектроскопические методы

Эти методы основаны на избирательном поглощении света веществами, изменяющими окраску при химическом взаимодействии с кислородом. В качестве таких веществ применяются индигокармин, метилено-ый голубой, сафранин Т, β -сульфоантрахинон, дифенол-З, 4-диокси-*L*-

β -фенилаланин, 3,3'-диметилнафтидин и другие [23]. Известно [38, 51] фотометрирование соединений Mn(III) (при добавлении комплексантов); ионов I_3^- , образующихся в методе Винклера; комплексов Fe(II) с 4,7-диокси-1,10-фенантролином [52]; Fe(II) с щелочным раствором пирокатехина [13]; Co(II) с L-гистидином тетраазамакроциклическим лигандом [53]; комплекса Co(II) с бис-(салцилальдегид) этилендиамином, осажденного на полимерной или металлической (алюминиевой) пленке [54]. Индикатором кислорода могут быть соединения, содержащие $[Co(MoS_4)_2]^{3-}$ и изменяющие цвет из зеленого на черный при взаимодействии с O_2 [55].

Разработаны оптические сенсоры с эмульгированным индикатором кислорода в слое полимера [56, 57]. Спектроскопические методы чувствительны к примесям, требуют поддержания определенного pH, времени выдержки, калибровки. Преимуществами спектроскопических методов являются высокая чувствительность и возможность определения очень малых концентраций кислорода. Диапазон измеряемых концентраций кислорода составляет 0,005–0,4 мг/л, погрешность 2–15%. Этим методом определяют концентрацию кислорода в воде, в растворах электролитов [12, 13], в природных и сточных водах [58], в органических растворителях [59]. Однако самое широкое распространение спектроскопические методы получили при определении малых концентраций кислорода в деаэрированной воде ТЭЦ и АЭС.

3. Волоконно-оптические датчики

За последние 3–4 года разработан новый тип фотометрических приборов – химические сенсоры (оптические датчики), представляющие собой участок волоконного световода, на торце или боковой поверхности которого помещен специальный реагент. Взаимодействие кислорода с реагентом приводит к изменению его оптических характеристик и появлению сигнала в спектре поглощения, отражения, флуоресценции [60–69]. Оптические сенсоры могут использоваться в комбинации с электрохимическими датчиками и являются перспективными при определении кислорода в различных средах промышленных производств, в особенностях в загрязненных и опасных для здоровья зонах, в клинических и биомедицинских исследованиях.

4. Лазерный абсорбционный метод

Этот метод основан на поглощении излучения молекулами анализируемого вещества при совпадении частоты излучения с частотой линии поглощения [70]. Количество поглощенной энергии излучения определяется количеством молекул O_2 . Этим методом можно непрерывно определять концентрацию кислорода в смеси с другими газами. Чувствительность метода равна 0,003 мг/л, погрешность 1–3%.

5. Люминесцентные методы

Эти методы определения концентрации растворенного кислорода основаны на свечении образующихся люминофоров в результате химических реакций кислорода с некоторыми веществами. Такими соединениями являются люминол (гидразид 3-аминофталевой кислоты), люцигенин (N,N' -диметилбиакридилинитрат), 9,10-дифенилантрацен, акрифлавин на жестко-пористых сорбентах, производные 4-бром-1-нафтола, экстрагированные в циклодекстрине и закрепленные на целлюлозе и других носителях [71–78]. Интенсивность флуоресценции зависит от pH раствора и от присутствия примесей, температуры, времени выдержки. Поэтому при люминесцентном анализе необходимо стабилизировать все эти факторы. Диапазон измеряемых концентраций растворенного кислорода в воде хемилюминесцентным методом в присутствии люцигенина равен 6,5–15 мг/л, относительная погрешность 0,6%. В [72] для определения

микроконцентраций кислорода использовали длительное послесвечение акрифлавина на силикагеле (в диапазоне концентраций кислорода $(0,3-5) \cdot 10^{-3}$ мг/л) и целлюлозе (в диапазоне 0,01–0,2 мг/л).

Сообщается о люминесцентном методе определения кислорода с помощью волоконно-оптического флуориметра [73]. Преимуществами люминесцентных перед другими физико-химическими методами определения концентрации растворенного кислорода являются высокая точность, возможность использования небольших объемов анализируемых проб воды и автоматизация процесса измерений.

6. Кинетический метод

Этот способ определения концентрации кислорода в водных растворах основан на измерении индукционного периода реакции окисления кислородом аскорбиновой кислоты, катализируемой комплексом меди с тетрабензо[*b, f, g, n*] [1, 5, 9, 13] тетраазациклогексадецином [79]. Диапазон определяемых концентраций кислорода составляет 0,5–32 мг/л, погрешность 0,1 мг/л. По сравнению с методом Винклера кинетический метод дает заниженные величины растворимости кислорода. Разрабатываются комбинированные люминесцентно-кинетические методы, основанные на эффекте тушения кислородом люминесценции красителей [80].

7. Электрохимические методы

К электрохимическим методам относятся амперометрические, потенциометрические, вольтамперометрические, кулонометрические и кондуктометрические методы [19, 20, 81]. Теория этих методов детально описана в [19, 20]. Электрохимические методы определения кислорода в жидкостях обладают преимуществами перед химическими [82]. Во-первых, аппаратура, используемая в электрохимических методах, имеет электрический выходной сигнал, который может быть применен в системах автоматического регулирования и управления. Во-вторых, с помощью электрохимических методов можно непрерывно определять кинетику изменения концентрации кислорода. В-третьих, анализируемая жидкость практически не меняет своего состава после контакта с электрохимическим датчиком.

Амперометрические методы основаны на измерении диффузионного тока, изменяющегося в процессе титрования. Титрование проводят при постоянном потенциале, соответствующем области предельного диффузионного тока кислорода. В амперометрическом методе используют два варианта. В первом варианте один электрод является индикаторным, а другой — электродом сравнения; во втором применяются два индикаторных электрода (биамперометрическое титрование) [83]. Достоинствами метода являются большие чувствительность и точность, быстрота, возможность определения кислорода в окрашенных и мутных, водных и неводных растворах.

Потенциометрические методы основаны на зависимости э. д. с. гальванической цепи от концентрации ионов в электролите и от окислительно-восстановительных процессов, происходящих на электродах в результате восстановления растворенного кислорода [84–86]. Для этих целей достаточно тщательно изучен таллиевый электрод [87–89]. С его помощью определяют концентрацию кислорода в диапазоне 0,4–20 мг/л; погрешность 5%. Однако из-за токсичности таллия такие электроды не получили распространения.

Предложен потенциометрический сенсор, электролитическая ячейка которого состоит из электрода сравнения (воздух/Pt, Na_2HPO_4 или NaHCO_3), твердого электролита — проводника протонов [$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и мембранны Nafion] и индикаторного платинового электрода [84]. Предложено использовать $\text{Cu}(\text{II})$ — $\text{Cu}(\text{I})$ — NH_3 — H_2O в качестве окислительно-восстановительной системы для определения кислорода в органических и водно-органических растворителях [85]. Недо-

статками метода являются необходимость создания громоздкой установки и поддержания определенной величины pH.

Вольтамперометрические методы основаны на измерении предельного диффузионного тока восстановления кислорода на катоде при постоянном потенциале. Существуют две разновидности вольтамперометрического метода: с ртутным капающим электродом и с твердыми электродами. Последние применяются как без мембран, так и с газопроницаемыми мембранными, отделяющими электрохимический элемент от среды, в которой измеряют концентрацию растворенного кислорода.

Чувствительность классического полярографического метода по кислороду равна 0,05–0,1 мг/л, погрешность 0,02 мг/л. Основными недостатками при использовании капающего ртутного электрода являются трудности, связанные с измерениями *in situ* и опасность загрязнения изучаемой системы ртутью. Этих недостатков лишены твердые электроды. Предельный ток восстановления кислорода на катоде (Pt, Au и др.) пропорционален концентрации растворенного кислорода [19]. Описаны электроды «wall-jet» из стеклоуглерода, карбida бора или угольной пасты [90]. Недостатком безмембранных электродов является возможность их загрязнения. Кроме того, среда, в которой определяется кислород, должна обладать достаточной электропроводностью, иначе истинный ток может быть значительно изменен под влиянием мешающих веществ. Эти недостатки устраняются в случае применения мембранных вольтамперометрических датчиков (МВД), впервые предложенных Кларком [91]. В качестве катода применяют Pt, Pd, Rh, Au. Вместо драгоценных материалов для изготовления катода предложено использовать никель или никром (однако они требуют дополнительной активации) [92], а также, углеситаллы, углеродные волокна, графит [82, 93, 94]. Предложены пористые серебряные индикаторные электроды [95].

Использование мембран имеет ряд недостатков: мембранны подвержены механическим повреждениям; утолщение мембран с целью повышения механической прочности приводит к увеличению инерционности датчика; из-за неодинаковой толщины мембранны наблюдается разброс результатов измерений, что требует тщательной градуировки датчика; температура, перемешивание и pH раствора влияют на показания датчика [96, 97]. В качестве мембран применяются полиэтилен и фторированные полимеры толщиной 10–25 мкм [19, 98]. Предложены мембранны из многослойной политетрафторэтиленовой пленки, содержащей 60% Mn₄N [99], целлофана [100], силиконов [101] и других материалов [102].

В биологически активных средах мембранны покрываются биологической пленкой, в результате чего чувствительность МВД уменьшается. Обычно применяют гидравлическую или механическую очистку. Разработаны оригинальные датчики, в которых мембранны очищают от биозагрязнений с помощью газов [103, 104].

Предложены оригинальные перемешивающие устройства [105, 106]. Для увеличения чувствительности МВД применяют активацию электродов [107–109]. С целью уменьшения влияния давления и вибрации на мембранны разработан датчик без слоя электролита между катодом и мембранный [96, 110]. Для уменьшения влияния фонового тока между катодом и анодом вводят «защитный» электрод одинакового с катодом размера [111]. Диапазон измеряемых концентраций растворенного кислорода с помощью МВД составляет 0–50 мг/л, относительная погрешность 1–6%; чувствительность 0,05 мг/л [19]. Разработаны МВД импульсного действия [112–114].

Электрохимические датчики кислорода стандартизованы [115, 116], получили наибольшее развитие и распространение, отличаются простотой обслуживания, транспортабельностью. Применение МВД позволяет быстро и непрерывно контролировать концентрацию кислорода *in situ* в производственных, лабораторных и полевых условиях [117]. Благодаря быстродействию МВД, их используют в системах автоматического контроля и регулирования кислородного режима очистки сточных вод в

аэрационных сооружениях, для изучения процессов биохимического потребления кислорода (БПК) и интенсивности дыхания микроорганизмов, в рыбохозяйственных водоемах [82, 97, 118, 119].

Кроме того, МВД широко применяются в биологии и медицине [101, 120–122]. Разработаны микробные амперометрические сенсоры для определения БПК [123]. Интерес к МВД постоянно растет [124–138]. В СССР выпускаются кислородомеры КП-101 [139], КЛ-115 Н2О-ИОА [140], КАП-105 [141], АКВА-С [142], КМ-105, КМ-101, КМ-201, КМВ-110 [143]. Разработан прибор АКП-205 для определения малых концентраций кислорода в диапазоне 0–0,5 мг/л, погрешность 0,001 мг/л [144].

Кулонометрические методы основаны на прямо пропорциональной зависимости между массой электрохимически восстановленного кислорода и количеством прошедшего через раствор электричества. Растворенный кислород можно определить как непосредственно в пробе воды [145], так и выделив его из раствора [146]. В этих методах нет необходимости иметь стандартные пробы с растворенным кислородом. В последние три года созданы кислородомеры, использующие метод косвенной кулонометрии [147]. Преимуществом кулонометрических датчиков перед МВД является меньшее влияние температуры на ток восстановления кислорода. Температурные изменения влияют на воспроизводимость показаний МВД из-за температурного гистерезиса в мембране. Недостатками являются невозможность измерения концентрации растворенного кислорода *in situ*, загрязнение электродов (если не предпринять перед анализом специальных мер очистки воды). Диапазон измеряемых концентраций кислорода составляет 0,03–66 мг/л, относительная погрешность $\sim 1\%$, время анализа 4–5 мин.

Кондуктометрические методы основаны на измерении электропроводности либо раствора электролита, в котором растворен кислород, либо оксидов металлов при взаимодействии с газообразным кислородом, выделенным из раствора [81, 148–151]. Эти методы высокочувствительны и пригодны для непрерывного определения кислорода. Однако их нельзя использовать для определения концентрации кислорода *in situ* частично из-за загрязнения электродов. При использовании высокочастотной кондуктометрии эта проблема может быть решена [19]. Недостатками этих методов являются необходимость предварительного пропускания пробы через ионообменник, в результате чего может произойти потеря растворенного кислорода; а при использовании таллиевых кислородомеров – высокая токсичность Tl^+ . Диапазон измеряемых концентраций кислорода равен 0,002–1 мг/л, чувствительность 10^{-3} мг/л, погрешность – несколько процентов [19], время анализа – несколько минут. Кондуктометрические методы применимы для определения растворенного кислорода в высокочистых водах с низкой электропроводностью. Анализ литературы [81, 82, 87, 120] последних лет показывает, что кондуктометрические методы мало перспективны.

Второй тип кондуктометрического определения кислорода основан на зависимости электропроводности оксидов металлов (CoO , ZnO , TiO_2 и др.) и твердых электролитов (Nd_α , Y_β , F_γ , O_δ , где $\alpha=4,5–7,5$, $\beta=4,5–7,5$, $\gamma=14–24$, $\delta=6–11$) от концентрации кислорода и температуры [150–152]. С их помощью можно непрерывно определять кислород.

Новые электрохимические методы. В последние 5 лет предложены новые электрохимические методы измерения концентрации растворенного кислорода: адсорбционно-кинетический метод [153, 154], основанный на измерении скорости сдвига электродного потенциала под действием растворенного кислорода, метод анодной инверсионной, импульсной и циклической вольтамперометрии [155–160], хронокулонометрический [161, 162], хронопотенциометрический [163], хроноамперометрический метод с использованием платиновых микроэлектродов [164–166], инверсионный потенциометрический анализ [167, 168], метод измерения электрического сопротивления или давления образующейся оксидной полупроводниковой пленки на электроде, контактирующем с анализируемой средой [169, 170].

8. Хроматографические методы

Эти методы основаны на использовании различия в адсорбируемости кислорода, других газов и паров растворителя [171–175]. Их применяют для массового определения концентрации растворенного кислорода (в смеси газов) в жидкостях [176, 177]. Для анализа требуется 10 мкл жидкости [172]. Хроматографические методы требуют специального оборудования и градуировки, с их помощью трудно проводить непрерывные измерения *in situ*. Обычно погрешность метода составляет 3–15% [175], иногда 0,33–0,5% [172, 178], чувствительность 0,005–0,01 мг/л [179], продолжительность анализа 10–15 мин, иногда 3–5 мин [174].

Предложен [180, 181] новый метод определения концентрации растворенного кислорода — жидкостно-газовая распределительная хроматография, основанная на фильтрации пробы анализируемого раствора через колонку с гидрофобным наполнителем (например, пористым политетрафторэтиленом) и продувке колонки газом-носителем. В отличие от других видов хроматографического процесса, в которых неподвижной фазой является твердое тело или жидкость, в данном случае в качестве неподвижной фазы выступает газ, нанесенный на поверхность твердого носителя. Этот метод позволил легко автоматизировать процесс извлечения растворенного кислорода из жидкости и значительно снизить нижний предел определяемых концентраций — до $(2\text{--}4) \cdot 10^{-3}$ мг/л. В некоторых случаях сочетают хроматографический с другими методами анализа [182, 183].

9. Резонансные методы

Парамагнитные свойства кислорода позволили разработать ряд методов и на их основе построить автоматические анализаторы для измерения концентрации растворенного в воде кислорода [21, 184]. Диапазон измеряемых концентраций 0–50 мг/л, погрешность 3%. Преимуществом этого метода является быстрое реагирование (за время ~ 1 с) на изменение концентрации кислорода.

Метод ЭПР основан на использовании явления резонансного поглощения энергии электромагнитных волн парамагнитными частицами в постоянном магнитном поле и применяется для непрерывного определения растворенного в воде кислорода при концентрациях более 0,3 мг/л. Погрешность составляет несколько десятков процентов. Этим методом определяют также концентрацию кислорода в газовых смесях [185]. Метод ЭПР перспективен, так как кислород парамагнитен, в отличие от других газов, и его можно определять в смеси газов.

Метод ЯМР основан на измерении времени (τ) протонной спин-решеточной релаксации парамагнитных частиц в растворе. Величина τ линейно связана с концентрацией растворенного кислорода [186]. Однако для реализации методов ЭПР и ЯМР требуется сложная аппаратура. С помощью ЯМР изучена скорость потребления и диффузии кислорода в клетках [187].

10. Радиометрические методы

Эти методы основаны на определении радиоактивности элементов или соединений, образующихся при взаимодействии нуклонов или радиоактивных элементов с растворенным кислородом. При облучении пробы жидкости быстрыми нейtronами происходит превращение ^{16}O в нестабильный изотоп ^{16}N с периодом полураспада 7,35 с.

К достоинствам метода относятся высокая чувствительность ($2 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ мл/л), к недостаткам — необходимость специального оборудования и градуировки. В другом радиометрическом методе используется окисление растворенным кислородом радиоактивного изотопа ^{204}Tl [188]. Уменьшение интенсивности излучения ^{204}Tl прямо пропорциональ-

но концентрации растворенного кислорода. Мешающее влияние оказывают растворенные в воде соли, влияющие на растворимость соединений Tl^+ . Кроме того, интенсивность окисления Tl зависит от рН и присутствия окислителей.

Косвенное определение растворенного в воде кислорода методом атомно-абсорбционной спектрометрии основано на взаимодействии кислорода с таллием и определении ионов Tl^+ методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Чувствительность метода составляет 0,019 мг/л, погрешность 0,04 мг/л [189].

11. Масс-спектрометрический метод

Этот метод применяется в случае необходимости знания изотопного состава кислорода [190–195]. Метод обладает высокой чувствительностью, не требует градуировки. Относительная погрешность равна 2%. Недостатком метода является необходимость иметь сложное оборудование.

В [196] сообщается об *изотопно-спектральном методе* измерения концентрации кислорода. Метод заключается в дозированном введении в анализируемый газ редкого стабильного изотопа кислорода, достижении однородного распределения изотопов в полученной смеси и определении изотопного состава кислорода по спектрам испускания. Основой метода является прямо пропорциональная зависимость интенсивности спектральных линий или полос, излучаемых атомами или молекулами, от концентрации их в разряде, являющимся источником света.

Преимущества и недостатки те же, что и у масс-спектрометрического метода.

Исследованы аналитические возможности количественного определения растворенного в жидкостях кислорода с использованием лазерного микрозонда [197]. Диапазон измеряемых концентраций 0,4–2 г/л, погрешность 5%.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА В ВОДЕ И В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Растворимость кислорода в воде и в растворах электролитов изучалась во многих работах, результаты которых собраны и обсуждены в [1–4, 7, 198]. Наиболее полно к настоящему времени изучена растворимость кислорода в чистой и морской воде, а также в водных растворах кислот, щелочей и солей щелочных и щелочноземельных металлов [1, 4, 198].

1. Растворимость кислорода в воде при различных температурах

В большинстве исследований растворимость кислорода в воде изучалась в диапазоне температур 273–348 К при атмосферном давлении. С увеличением температуры увеличивается давление насыщенного пара воды и труднее поддерживать постоянную степень насыщения. В результате этого уменьшается точность определения экспериментальных величин растворимости кислорода. Поэтому данные по растворимости кислорода предложено [4] представлять в двух температурных областях с различными погрешностями: при температурах ниже 348 К со средней погрешностью 0,30% и выше 348 К со средней погрешностью 2%. В Международном стандарте ИСО 5814-84 приведены величины растворимости кислорода в воде в зависимости от температуры (0–40°C) и солености (0–35 г/дм³) [35].

В большинстве работ в качестве газа, используемого для насыщения раствора кислородом, применяли воздух, и экспериментальные данные по растворимости кислорода пересчитывали с учетом давления насыщенного пара воды к $p_{O_2} = 101,325$ кПа. Применение воздуха вместо чистого кислорода является недостатком, так как одновременно с кис-

лородом растворяются азот и другие газы (оксиды азота, углерода, серы, аммиак), взаимодействующие с водой, в результате чего может изменяться химический состав растворов и их pH. Не во всех работах учитывалось это обстоятельство и принимались специальные меры для очистки воздуха, насыщающего растворы. Поэтому наиболее достоверными и точными являются те работы, в которых для насыщения растворов использовали чистый кислород. Кроме того, воздух или кислород, подаваемые в раствор, должны быть насыщены парами воды, а при повышенных температурах подогреты. Такие усовершенствования методики описаны в [40, 41].

Баттино с соавт. [4] в результате обработки наиболее достоверных экспериментальных данных 15 литературных источников с помощью метода наименьших квадратов для температур 273–348 К получили выражение

$$\ln X_2 = -64,21517 + 8391,236/T + 23,24323 \ln(T/100) \quad (6)$$

(средняя погрешность 0,30%), где X_2 – растворимость (мол. доли) кислорода в чистой воде; T – температура, К.

Бенсон с соавт. [193] для описания зависимости растворимости кислорода в воде от температуры в интервале 273–373 К предложили уравнение

$$-\ln X_2 = 3,71814 + 5,59617 \cdot 10^3/T - 1,049668 \cdot 10^6/T^2 \quad (7)$$

со средней погрешностью 0,017%.

Величины растворимости кислорода в воде при 273–373 К, рассчитанные авторами [4] по уравнениям (6) и (7), представлены в табл. 1.

Разница в величинах растворимости кислорода в воде, вычисленных нами с помощью формул (6) и (7), как функция температуры, представлена на рис. 1. При температурах ниже 323 К относительная разность этих величин равна 0,2–0,4%, что совпадает с погрешностью (0,3%) вычисления растворимости кислорода по формуле (6). При температурах выше 328 К наблюдаются значительные расхождения в значениях растворимости кислорода, вычисленных по обеим формулам. Это указывает на то, что представление данных по растворимости кислорода в двух температурных интервалах (273–348 и 348–573 К), предложенное в [4], не совсем верно. Первый интервал целесообразно ограничить температурами 273–328 К. В этом интервале средняя погрешность величин растворимости кислорода в воде не превышает 0,30%.

Растворимость кислорода в воде при температурах выше 343 К изучалась в [199–202]. В [203] на основании экспериментальных данных работ [199, 204] получено уравнение

$$\ln X_2 = -54,0411 + 6889,61/T + 18,554 \ln(T/100). \quad (8)$$

Величины растворимости кислорода в воде при 348–573 К, рассчитанные по уравнению (8), представлены также в табл. 1. Погрешность определения этих величин равна 2%.

Растворимость кислорода в тяжелой воде (D_2O) в зависимости от температуры измерена в [205] ($p_{O_2} = 101,325$ кПа):

T, K	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
$X_2 \cdot 10^5$, мол. доли	3,729	3,332	2,950	2,673	2,459	2,263	2,101	2,000

Растворимость кислорода в D_2O больше, чем в H_2O , однако с увеличением температуры от 278 до 313 К эта разность уменьшается.

Изучена растворимость различных изотопов кислорода в чистой [193, 194] и в морской [195] воде. Тяжелые изотопы кислорода растворяются в воде лучше легких.

2. Минимумы на зависимостях растворимости кислорода в воде от температуры

Из табл. 1 видно, что с увеличением температуры растворимость кислорода уменьшается, достигает минимума, а затем увеличивается. Минимальная растворимость кислорода в чистой воде наблюдается при

Таблица 1

Растворимость ($X_2 \cdot 10^5$, мол. доли) кислорода в воде при 273,15—573,15 К
 $(p_{O_2} = 101,325 \text{ кПа})$ [4, 193, 203]

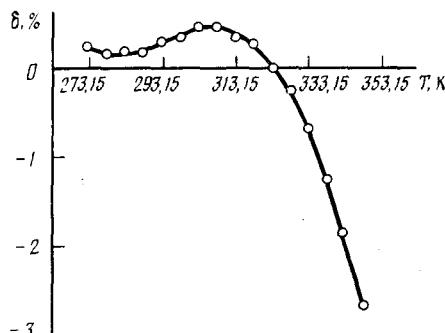
$T, \text{ К}$	по (6)	по (7)	$T, \text{ К}$	по (6)	по (7)	$T, \text{ К}$	по (8)	$T, \text{ К}$	по (8)
273,15	3,949	3,958	313,15	1,867	1,874	353,15	1,478	453,15	2,038
278,15	3,460	3,465	318,15	1,773	1,778	358,15	1,462	473,15	2,388
283,15	3,070	3,075	323,15	1,697	1,697	363,15	1,450	493,15	2,852
288,15	2,756	2,761	328,15	1,635	1,631	368,15	1,445	513,15	3,460
293,15	2,501	2,508	333,15	1,586	1,575	373,15	1,444	533,15	4,250
298,15	2,293	2,301	338,15	1,549	1,530	393,15	1,487	553,15	5,276
303,15	2,122	1,982	343,15	1,521	1,493	413,15	1,599	573,15	6,603
308,15	1,982	1,991	348,15	1,502	1,463	433,15	1,780		

373 К ($p_{O_2}=101,325$ кПа) и не зависит от того, производили ли насыщение воды с помощью воздуха или кислорода.

Впервые минимумы на кривых зависимости растворимости газов в жидкостях от температуры были обнаружены при изучении растворимости водорода [206] и гелия [207] в воде. Основываясь на общих законах поведения бинарных смесей, в [208] указано на необходимость существования минимума на зависимостях растворимости всех газов в жидкостях от температуры.

О наличии минимума на зависимостях растворимости газов в жидкостях от температуры и о термодинамической интерпретации данного явления сообщалось в [209]. В [210] экспериментально обнаружен минимум на зависимости растворимости радона в воде от температуры (при $T_{\min}=366$ К). Однако сам автор [210] считал, что минимум растворимости радона является аномальным явлением. В [211] сообщено, что минимум растворимости большинства газов в воде находится при 323–343 К. В [212, 213] экспериментально установлена минимальная

Рис. 1. Зависимость относительной разности (δ) значений растворимости кислорода в чистой воде от температуры, вычисленных с помощью формул (6) и (7)



растворимость кислорода в воде при $T_{\min}=348$ К ($p_{O_2}=10$ МПа). Позднее инверсия во влиянии температуры на растворимость кислорода в воде была подтверждена в [199, 200], однако величины T_{\min} были выше обнаруженных в [212, 213] на 37° (при $p_{O_2}=7$ –35 атм и 70–140 атм). В [214] обнаружен минимум во влиянии температуры на растворимость кислорода в чистой воде при ~ 373 К ($p_{O_2}=20$ –60 атм). В последних работах [201, 215] установлено наличие минимума растворимости кислорода в воде при ~ 373 К независимо от давления (в интервале 1–5 МПа). Увеличение давления от 0,7 до 5 МПа практически не влияет на T_{\min} [199, 201], дальнейшее увеличение давления от 7 до 10 МПа приводит к уменьшению T_{\min} [216]. Наличие минимума на графике зависимости растворимости кислорода в воде от температуры является твердо установленным фактом. Объяснение этого явления рассмотрено ниже.

3. Растворимость кислорода в воде — рекомендуемый стандарт при измерениях растворимости газов в жидкостях

Растворимость кислорода в чистой воде при 298,15 К была многократно и тщательно измерена по сравнению с другими газожидкостными системами. После критического анализа наиболее достоверных данных авторы [7] рекомендовали в качестве стандартной величины растворимости кислорода в чистой воде при 298,15 К и $p_{O_2}=101,325$ кПа, которая характеризуется следующими параметрами: $\alpha=0,02847$, $L=0,03108$, $X_2=2,295 \cdot 10^{-5}$, $c_w=1,274 \cdot 10^{-6}$ [7]. Средняя погрешность при расчете этого значения растворимости из семи наиболее надежных результатов равна 0,21 %.

В [4] были проанализированы многочисленные данные разных авторов по растворимости кислорода в воде в широком интервале температур и рекомендованы величины растворимости при 273,15–348,15 К со средней погрешностью 0,30% (см. табл. 1). В 1979 г. определена растворимость кислорода в воде, равная $X_2=2,301 \cdot 10^{-5}$ ($T=298,15$ К; $p_{O_2}=$

=101,325 кПа), со средней погрешностью 0,017% [193]. Эта величина растворимости на 0,35% больше величины $X_2=2,295 \cdot 10^{-5}$, рекомендованной в [7]. Погрешность измерения растворимости кислорода в [193] на порядок меньше рекомендованной в [7]. Поэтому величину $X_2=-2,301 \cdot 10^{-5}$ можно считать наиболее достоверной и с ней необходимо сравнивать величины растворимости кислорода, полученные по новым методикам, с помощью новых приборов и т. д.

4. Влияние природы и концентрации электролитов на растворимость кислорода в воде

Введение электролитов в воду приводит, как правило, к высаливанию кислорода [40, 198, 217]. Количественной характеристикой этого явления принято считать коэффициент высаливания, именуемый в литературе коэффициентом Сеченова K_{ca}

$$K_{ca}=1/c \lg(\alpha_0/\alpha), [\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}], \quad (9)$$

где c — молярная концентрация электролита, моль·л⁻¹; α_0 и α — растворимость (выраженная в коэффициентах Бунзена) кислорода в чистой воде и в растворе электролита. В небольшом диапазоне концентраций электролитов и при малых их величинах уравнение (9) выполняется строго. Этот диапазон зависит от природы электролита и газа [1, 40, 218–220]. Имеются многочисленные модификации уравнения Сеченова [219, 221, 222]. В [221] показано, что при значительных концентрациях электролитов целесообразно уравнение (9) записывать в виде

$$K_I=1/I \lg(\alpha_0/\alpha), [\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}], \quad (10)$$

где молярная концентрация (c) электролита заменена ионной силой (I).

$$I=1/2 \sum c_i Z_i^2, [\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}],$$

где c_i — молярная концентрация i -го иона, Z_i — заряд i -го иона. Уравнение (10) справедливо при $I \leq 5,6$ [223].

В [218, 219] зависимость логарифма растворимости кислорода от концентрации электролита в широком интервале концентраций предложено описывать при помощи формулы

$$\lg(\alpha_0/\alpha)=K_c^0 \cdot c/(1+K_c' \cdot c), \quad (11)$$

где K_c^0 и K_c' — константы. При $c \rightarrow 0$ уравнение (11) превращается в уравнение Сеченова (9). В [220] собраны и табулированы имеющиеся в литературе величины коэффициентов высаливания кислорода из растворов 70 электролитов, вычисленные при помощи формулы (9) в широком диапазоне экспериментальных условий. В одной из последних работ [13] определены коэффициенты высаливания кислорода из растворов 68 электролитов при 310,2 К и $p_{O_2}=101,325$ кПа. В некоторых работах отсутствуют сведения об определении именно равновесной концентрации (растворимости) кислорода и не указаны погрешности вычисления коэффициентов высаливания. Эти данные в настоящем обзоре не рассматривались. Коэффициенты высаливания кислорода зависят от природы анионов и катионов, температуры и давления, а для некоторых электролитов — и от их концентрации.

а) Растворы кислот

Коэффициенты высаливания кислорода из водных растворов HCl, H₂SO₄, HNO₃ представлены в табл. 2.

Растворимость кислорода как функция концентрации H₂SO₄ описывается кривой с минимумом [224]. Коэффициенты высаливания кислорода уменьшаются с увеличением концентрации H₂SO₄ [224]. Заметного влияния давления (в интервале 0,5–1,5 МПа) на величину K_c не обна

Таблица 2

Коэффициенты высыливания кислорода из 1,0 М растворов HCl , H_2SO_4 , HNO_3

Кислота	$T, \text{ К}$	$p_{\text{O}_2}, \text{ МПа}$	K_{co} , л/моль	Ссылки
HCl	288,15	0,1	0,044	[224]
	298,15	0,1	0,031	[224]
	310,2	0,1	0,027	[13]
H_2SO_4	288,15	0,1	0,105	[224]
	298,15	0,1	0,087	[224]
	323,15	5	0,10	[225]
HNO_3	283,15	1—6	0,0440	[226, 227]
	293,15	1—6	0,0255	[226, 227]
	303,15	1—6	0,0175	[226, 227]
	310,2	0,1	$0,010 \pm 0,004$	[13]
	313,15	1—6	0,0115	[226, 227]
	323,15	1—6	0,0090	[226, 227]
	333,15	1—6	0,0050	[226, 227]

ружено [228]. Коэффициент высыливания кислорода из 1 М H_2SO_4 равен 0,10 л/моль ($p=5$ МПа) при 323 К и почти не меняется при увеличении температуры до 523 К [225]. В зависимостях растворимости кислорода от концентрации HNO_3 и температуры наблюдаются экстремальные явления, о чем подробно будет сказано ниже.

Зависимость логарифма растворимости кислорода от концентрации H_3PO_4 (в диапазоне 1,5—14,6 М) при 298—333 К не является линейной [229]. Литературные данные [166, 230, 231] о влиянии концентрации (85—100 мас.%) H_3PO_4 и температуры (373—423 К) на растворимость кислорода противоречивы.

б) Растворы щелочей

Коэффициенты высыливания кислорода из растворов щелочей представлены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что в растворах LiOH при 298,15 К наблюдаются два разных значения K_{co} : в области малых (до 0,07 М) и больших (0,15—1,2 М) концентраций электролита. Аналогичный эффект установлен при изучении растворимости кислорода в растворах NaOH при 323—423 К и $p_{\text{O}_2}=1—5$ МПа [232]: в 0,01—0,1 М растворах NaOH наблюдается аномально большой коэффициент высыливания кислорода ($K_{\text{co}}=0,65$ л/моль). Увеличение температуры от 323 до 523 К ($p_{\text{O}_2}=5$ МПа) практически не влияет на K_{co} в растворах NaOH [225]. При 310,2 К величина K_{co} постоянна во всем диапазоне концентраций (0—4,059 М) LiOH [13]. Зависимость растворимости кислорода от концентрации KOH удовлетворительно описывается уравнением Сеченова (9) в широком интервале концентраций (0—16 М) и температур (288—373 К) [229, 233—235].

Таблица 3

Коэффициенты высыливания (K_{co}) кислорода из растворов щелочей ($p_{\text{O}_2} = 101,325$ кПа)

Щелочь	298,15 К [40]		310,2 К [13]	
	$c^*, \text{ моль/л}$	K_{co} , л/моль	$c, \text{ моль/л}$	K_{co} , л/моль
LiOH	0—0,07	0,332	0—4,058	0,137
LiOH	0,15—1,2	0,094	—	—
NaOH	0—1,2	0,181	0—4,071	0,169
KOH	0—0,8	0,176	0—4,871	0,160
RbOH	0—0,5	0,168	0—3,187	0,161
CsOH	0—0,5	0,158	0—2,325	0,153

* c — интервал концентраций щелочей, для которых определены величины K_{co} .

Коэффициент высыливания кислорода из раствора NH_4OH очень мал ($K_c = 0,006$ л/моль) и почти не изменяется при увеличении концентрации NH_4OH (0–8 М) и температуры (323–423 К) [225].

в) Растворы солей

Соли, как правило, из растворов высыливают кислород (табл. 4–6). Из табл. 4–6 видно, что коэффициенты высыливания кислорода, как правило, увеличиваются с уменьшением атомного номера и размера иона. Для солей с ионами F^- , BO_2^- и $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ наблюдаются аномально большие величины K_c [220]. Кроме того, исключение составляют катионы H^+ , NH_4^+ , Li^+ (табл. 6).

Следует отметить, что в растворах солей лития наблюдаются две величины коэффициента высыливания кислорода: в области малых (до 0,7 М) концентраций электролита и в области больших концентраций (0,15–1,2 М) [40]. В первой концентрационной области величины K_c в 2–3 раза больше, чем во второй. Аналогичный эффект установлен для NaHCO_3 [232]. Лишь для солей LiI , Li_2SO_4 и Li_2CO_3 (при концентрациях 0–1,2 М) наблюдается одна и та же величина K_c . В [13] установлены постоянные значения K_c для солей LiCl , LiNO_3 , Li_2SO_4 в широком интервале концентраций (см. табл. 6). Аномальное поведение солей лития по отношению к кислороду сохраняется в широком интервале темпера-

Таблица 4

Коэффициенты высыливания K_c (л/моль) кислорода из растворов галогенных солей щелочных металлов ($T = 298,15$ К; $p_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа) [40]

Ионы	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	0,725 —0,385	0,112 0,070	0,252 0,084	0,163
Na^+	0,284	0,145	0,131	0,420
K^+	0,203	0,129	0,117	0,093
Rb^+	0,146	0,120	0,104	0,086
Cs^+	0,114	0,098	0,078	0,062

Примечание. Интервал концентраций для солей натрия, калия и LiI равен 0–1,2 М, солей рубидия и цезия — 0–0,5 М. Для LiF первое значение K_c измерено в интервале 0–0,01 М, второе — 0,04–0,1 М; для LiCl и LiBr первое значение K_c измерено в интервале 0–0,07 М, второе — 0,15–1,2 М.

Таблица 5

Коэффициенты высыливания K_c (л/моль) кислорода из растворов солей щелочных металлов с кислородсодержащими анионами при 298,15 К, $p_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа [40]*

Ионы	ClO_4^-	NO_2^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
Li^+	0,218 (0–0,07 М) 0,066 (0,15–1,2 М)	0,196 (0–0,07 М) —0,040 (0,15–1,2 М)	0,244	0,254	—
Na^+	0,160	0,124	0,376	0,464	0,652 (0–0,6 М)
K^+	0,150 (0–0,12 М)	0,105	0,297 (0–0,6 М)	0,379	0,507 (0–0,6 М)
Rb^+	0,138** (0–0,1 М)	0,096 (0–0,5 М)	0,290 (0–0,3 М)	—	—
Cs^+	—	0,066 (0–0,5 М)	0,255** (0–0,45 М)	—	—

* В скобках приведены интервалы концентраций солей, для которых рассчитаны K_c ; в остальных случаях интервалы концентраций равны 0–1,2 М.

** Величины K_c кислорода из растворов RbClO_4 и Cs_2SO_4 в [4] даны неверно; здесь даны значения по первоисточнику [40].

Коэффициенты высаливания $K_{c\alpha}$ (л/моль) кислорода из растворов солей
($T = 310,2$ К; $p_{O_2} = 0,1$ МПа) [13]

Ионы	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻
Li ⁺	0,094 (0—3,978 М)	0,081 (0—2,869 М)	0,278 (0—1,903 М)	—
Na ⁺	0,131 (0—4,017 М)	0,101 (0—2,078 М)	0,334 (0—1,762 М)	0,165 (0—2,628 М)
K ⁺	0,124 (0—2,976 М)	0,098 (0—1,852 М)	0,331 (0—0,582 М)	0,158 (0—2,017 М)
Rb ⁺	0,114 (0—2,957 М)	0,095 (0—2,017 М)	0,304 (0—1,199 М)	—
Cs ⁺	0,099 (0—6,122 М)	0,090 (0—0,930 М)	0,295 (0—1,909 М)	—
NH ₄ ⁺	0,076 (0—3,001 М)	0,059 (0—3,120 М)	0,227 (0—3,499 М)	0,121 (0—3,010 М)
Mg ²⁺	0,202 (0—2,879 М)	0,172 (0—2,238 М)	0,280 (0—2,013 М)	—
Ca ²⁺	0,226 (0—4,477 М)	0,192 (0—1,961 М)	—	—
Ba ²⁺	0,265 (0—1,509 М)	0,223 (0—0,298 М)	—	—
Mn ²⁺	0,206 (0—2,127 М)	0,173 (0—1,936 М)	0,252 (0—1,740 М)	—
Co ²⁺	0,222 (0—1,494 М)	0,187 (0—1,487 М)	0,270 (0—1,494 М)	—
Ni ²⁺	0,214 (0—1,490 М)	0,186 (0—2,062 М)	0,271 (0—1,489 М)	—
Cu ²⁺	0,194 (0—1,517 М)	0,177 (0—1,267 М)	0,257 (0—1,000 М)	—
Zn ²⁺	0,211 (0—2,959 М)	0,181 (0—1,651 М)	0,268 (0—2,151 М)	—
Cd ²⁺	0,188 (0—2,029 М)	0,167 (0—2,046 М)	0,269 (0—3,026 М)	—
Al ³⁺	0,301 (0—2,503 М)	0,252 (0—1,095 М)	0,687 (0—0,396 М)	—
Fe ³⁺	0,219 (0—2,064 М)	0,210 (0—1,037 М)	0,438 (0—0,940 М)	—
La ³⁺	0,334 (0—2,478 М)	0,243 (0—2,227 М)	—	—
Ce ³⁺	0,347 (0—2,462 М)	0,236 (0—2,952 М)	—	—
Th ⁴⁺	—	0,302 (0—1,385 М)	—	—

Примечания. В скобках указаны концентрационные области солей, для которых рассчитаны $K_{c\alpha}$; погрешность вычисления $K_{c\alpha}$ равна 1—4%; величины $K_{c\alpha}$ для солей $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ вычислены по наклону кривой $lg \alpha - c$ в интервале концентраций солей 0—0,5 М.

тур [217, 220] и объясняется значительной гидратацией ионов лития, вследствие чего происходит сильное уменьшение количества свободной воды, что, в свою очередь, приводит к соответствующему уменьшению растворимости кислорода.

Из табл. 2—6 видно, что имеются различия в высаливании кислорода кислотами, щелочами, солями. Замена водорода в кислотах на катион приводит к значительному увеличению K_c . Величины K_c кислорода для многих солей меньше, чем для щелочей. Карбонаты, фосфаты и бораты щелочных металлов, соли аммония, *p*-металлов (Mg, Ca, Ba, Al)

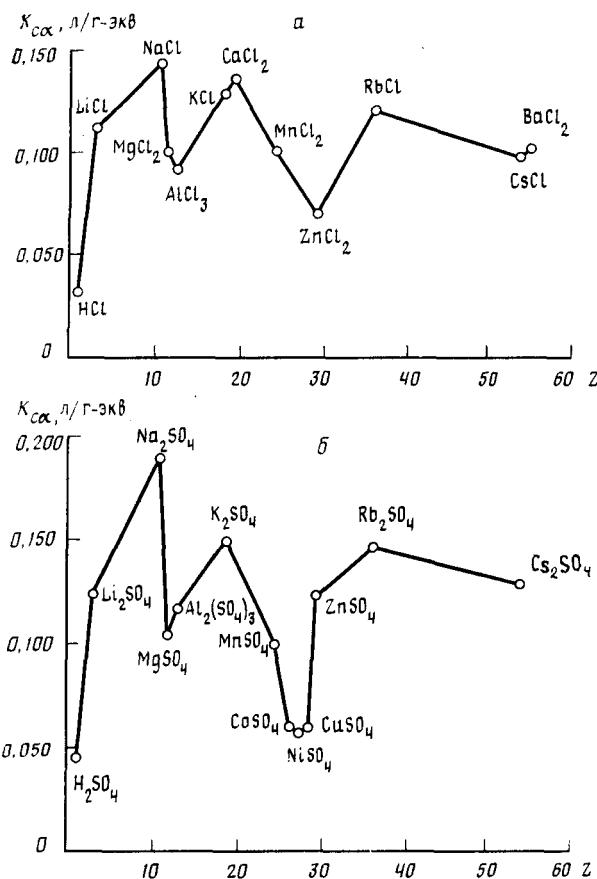


Рис. 2. Зависимость коэффициента высаливания кислорода в растворах хлоридов (а) и сульфатов (б) от порядкового номера катиона в периодической системе элементов Д. И. Менделеева; $T=298,15$ К; $p_{O_2}=101,325$ кПа; (величины K_{co} для $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$ получены при $p_{O_2}=5$ МПа [225])

и d -металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) подвержены гидролизу, в результате чего в растворе находятся разные формы солей, и приписать величину коэффициента высаливания какой-либо одной форме соли затруднительно. Поэтому значения коэффициентов высаливания кислорода из растворов этих солей требуют тщательной проверки. Примером являются величины K_{co} кислорода для раствора NH_4Cl , полученные в [218] и в [12]. Величины растворимости кислорода в растворе NH_4Cl , установленные в [218], вошли во многие учебные пособия [11] и справочники [10]. Однако измерения последних лет показали [12, 13], что величина K_{co} кислорода в растворе NH_4Cl значительно меньше ($K_{co}=2,76$ л/моль), чем полученная ранее в [218] ($K_{co}=2,79$ л/моль). С целью предотвращения гидролиза солей p - и d -металлов в [13] добавляли небольшое количество (0,01–0,04 М) кислоты, не влияющее заметно на растворимость кислорода. Поэтому можно полагать, что в [13] определены значения K_{co} кислорода для негидролизованных солей.

Электронные оболочки s -, p - и d -элементов оказывают существенное влияние на величины K_{co} (рис. 2). Из рис. 2 видно, что K_{co} кислорода есть периодическая функция порядкового номера элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Периодичность функции обнаруживается в том, что наблюдается подобие участков отмеченной зависимости в периодах, т. е. периодическое изменение K_{co} при увеличении номера элемента.

г) Влияние pH на растворимость кислорода

Нам известны лишь две работы [236, 237], в которых изучалось влияние pH на растворимость кислорода в воде и в растворах электролитов. Растворимость кислорода как в чистой воде, так и в 0,1 н. растворе CH_3COONa не зависит от pH в интервале от 2 до 12 при 293–313 К. Лишь при уменьшении pH от 2 до 0 и при увеличении pH от 12 до 14 растворимость кислорода уменьшается, что обусловлено присутствием значительных количеств HCl или NaOH соответственно. Растворимость кислорода в 0,1 М растворе Na_2SO_4 при уменьшении pH от 6 до 1 не меняется.

5. Влияние температуры и давления на коэффициенты высыпивания кислорода

С увеличением температуры величины K_{ca} высыпивания кислорода из растворов электролитов, как правило, уменьшаются [220]. Незначительно влияние температуры (в диапазоне 298–523 К) на величины K_{ca} в растворах сульфатов аммония, меди, цинка, никеля и кобальта, хлорида аммония [184]. Температурные коэффициенты величин K_{ca} зависят от давления. С увеличением давления кислорода коэффициенты высыпивания из растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ увеличиваются, из растворов NH_4OH и NaHCO_3 — уменьшаются [232, 238]. При повышенных температурах ($T > 423$ К) влияние давления на величины K_{ca} уменьшается. При значительных концентрациях ($\sim 0,5$ М) электролитов и давлениях до 2 МПа величины K_{ca} уменьшаются с ростом температуры [232]. При высоких температурах (~ 400 –428 К) имеет место инверсия: с увеличением температуры от 273 до 400–428 К значения K_{ca} уменьшаются, достигают минимума и при дальнейшем увеличении T (выше 428 К) значения K_{ca} увеличиваются [202, 232].

Минимумы на зависимостях K_{ca} от T наблюдаются при температурах, на 25–50° превышающих температуру минимальной растворимости кислорода в воде.

6. Влияние давления на растворимость кислорода в растворах электролитов

При давлениях кислорода до 3 МПа растворы его как в воде, так и в растворах электролитов строго подчиняются закону Генри, выраженному в форме, применяемой для идеальных систем [212, 229, 232, 239–241]. Температура и концентрация электролита оказывают влияние на поведение систем кислород — жидкая фаза [201, 232]. При 323 К и $p_{O_2} > > 3$ МПа наблюдаются отклонения от закона Генри в разбавленных растворах электролитов. С увеличением концентрации электролитов отклонения от закона Генри уменьшаются [232].

7. Растворимость кислорода в растворах смесей электролитов. Проблема расчета индивидуальных ионных коэффициентов высыпивания кислорода

Растворимость кислорода изучалась в растворах смесей некоторых электролитов [242–248]. В [243–245, 247] установлено, что растворимость кислорода в растворах смеси электролитов близка соответствующему значению растворимости для преобладающего электролита в растворе. Однако в [248] обнаружено, что эффект высыпивания зависит от общей концентрации солей в растворе.

Растворимость кислорода в растворах KCl , CaCl_2 , AlCl_3 , имеющих одинаковую эквивалентную концентрацию, и в их смесях одинакова и не зависит от природы катиона [246]. Эти немногочисленные и противоречивые сведения затрудняют расчет индивидуальных ионных коэффициентов высыпивания кислорода и анализ их аддитивности.

Рассмотрим существующие в литературе способы расчета индивидуальных ионных коэффициентов высыпивания кислорода. При допуще-

ния аддитивности высаливающего действия ионов и солей суммарный высаливающий эффект предложено описать с помощью формулы [249, 250]

$$\lg (c_0/c) = \sum h_i I_i$$

или [12]

$$\lg (c_0/c) = \sum K_i m_i, \quad (12)$$

где h_i — константы, относящиеся к солям или ионам: I_i — вклады ионов i -го сорта в ионную силу раствора; K_i — индивидуальные ионные коэффициенты высаливания; m_i — моляльные концентрации компонентов i (в ионной или молекулярной форме).

В [251] предложено рассматривать коэффициент высаливания как сумму трех констант, характеризующих поведение газа (K_r), катиона (K_k) и аниона (K_a)

$$K = K_r + K_k + K_a, \quad (13)$$

где K_r — составная часть коэффициента высаливания для газа, не зависящая от природы электролита, в растворе которого растворяется газ, а зависящая только от температуры; K_k и K_a — составные части коэффициента высаливания для катионов и анионов, не зависящие от температуры.

В [251] не дано теоретического обоснования выражения (13) и не указан метод определения величин K_r , K_k , K_a , хотя приведены величины K_k и K_a для 13 ионов (табл. 1). В соотношении (13) заложено предположение об аддитивности коэффициента высаливания.

В [251] условно (без объяснения) принято $K_{Na^+} = K_{NO_3^-} = 0$. Возможно, авторы исходили из того, что самая маленькая величина коэффициента высаливания кислорода при 298 К наблюдается из растворов HNO_3 (см. табл. 2). В [13] рассчитаны индивидуальные ионные коэффициенты высаливания кислорода в предположении $K_{Na^+} = 0$ (табл. 7). Ион Na^+ выбран в качестве иона сравнения на основании того факта, что молекулы Na_2SO_4 диссоциированы лучше, чем H_2SO_4 .

Идеей разделения коэффициента высаливания газа на три составляющие (см. уравнение (13)) воспользовались авторы работ [223, 250, 252] и на основании экспериментальных значений коэффициентов высаливания кислорода из растворов электролитов с помощью метода наименьших квадратов (т. е. минимизируя сумму квадрата разности между экспериментальными и вычисленными величинами K_c , исходя из ионных коэффициентов высаливания K_i) получили индивидуальные ионные коэффициенты высаливания кислорода (см. табл. 7). В [12] эти коэффициенты связаны с константой Сеченова уравнением (12); в [13, 250, 252] — уравнением

$$K_{ca} = 1/2 \sum_i K_i n_i Z_i^2,$$

где n_i — число ионов i -го сорта, отнесенное к одной молекуле электролита; Z_i — заряд иона.

Для одних и тех же ионов величины индивидуальных ионных коэффициентов высаливания, полученные разными авторами, не совпадают, что обусловлено различием в принятых системах отсчета и методах расчета ионных коэффициентов высаливания. С целью устранения различий в относительных системах отсчета предложена [253] единая система отсчета, позволяющая пересчитывать ионные коэффициенты высаливания с помощью следующих формул:

$$K_k^* = K_k - K^+, \quad (14)$$

$$K_a^* = K_a - K^-, \quad (15)$$

$$K_r^* = K_r + K^+ + K^- \quad (16)$$

и таким образом сопоставлять индивидуальные ионные коэффициенты высаливания кислорода, полученные разными авторами. В формулах

Таблица 7

Ионные коэффициенты высыпивания кислорода при 298,15 К

Катион	Ионные коэффициенты (л/моль) по						Анион	Ионные коэффициенты (л/моль) по					
	[251]	[249]	[223]	[12]	[2] 1	[13] *		[251]	[249]	[223]	[12]	[250]	[13] *
H ⁺	0	0,000	-0,1140	0	-0,774	-0,200	F ⁻	-	-	0,029	0,029	0,982	0,844
Li ⁺	-	0,094	-0,0416	-0,664	-0,060	0,024	Cl ⁻	0,014	0,021	0,3416	-	0,257	-
Na ⁺	0,071	0,091	-0,0183	0,107	-0,550	-0,000	Br ⁻	0,012	0,012	0,3310	-	0,820	-
K ⁺	-	0,074	-0,0362	0,099	-0,596	-0,013	I ⁻	0,005	-	0,3124	-	0,821	-
Rb ⁺	-	-	-0,0449	-	-0,662	-0,025	OH ⁻	0,064	0,066	0,3875	0,081	0,941	0,340
Cs ⁺	-	-	-0,0584	-	-0,666	-0,041	NO ₃ ⁻	0	-0,004	0,3230	0,013	0,802	0,220
NH ₄ ⁺	0,031	0,028	-0,0737	0,033	-0,720	-0,098	ClO ₄ ⁻	-	-	-	-	-	-
NEt ₄ ⁺	-	-	-	-	-0,912	-	CNS ⁻	-	-	-	-	0,888	-
Mg ²⁺	0,046	0,051	-0,0568	0,119	-0,314	-0,025	HSO ₃ ⁻	-	-	0,2612	-	-	-
Ca ²⁺	0,051	0,053	-0,0547	-	-0,303	-0,025	HSO ₄ ⁻	-	-	0,3869	-	-	-
Ba ²⁺	0,060	-	-0,0473	-	-0,297	0,003	HS ⁻	-	-	0,069	-	0,333	-
Mn ²⁺	0,046	-	-0,0625	-	-0,311	-0,029	-	-	-	0,3718	-	-	-
Cd ²⁺	-	-	-0,0662	-	-0,314	-0,031	HCO ₃ ⁻	-	-	-	-	-	-
Zn ²⁺	0,046	0,048	-0,0590	0,108	-0,408	-0,024	SO ₄ ²⁻	0,021	0,022	0,3446	0,121	0,453	0,163
Sr ²⁺	-	-	-0,0445	-	-0,0602	-	CO ₃ ²⁻	0,021	0,021	0,3754	-	0,485	-
Fe ²⁺	0,049	-	-0,0602	-	-0,0534	-	SO ₃ ²⁻	-	-	0,3275	-	-	-
Co ²⁺	0,058	-	-0,0534	-	-0,0534	-	PO ₄ ³⁻	-	-	0,3265	-	0,320	-
Ni ²⁺	0,059	-	-0,0520	-	-0,0520	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu ²⁺	-	-	-0,0986	-	-0,0986	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th ⁴⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* При 313,15 K.

(14)–(16) K_k , K_a , K_r – индивидуальные коэффициенты высыпания, вычисленные с помощью метода наименьших квадратов [223, 250] или каким-либо другим способом на основании экспериментальных величин K_c ; K^+ и K^- – произвольные константы, относящиеся к катиону и аниону соответственно.

Суммируя уравнения (14)–(16), получим

$$K = K_k^* + K_a^* + K_r^*.$$

Новые величины K_i^* , характеризующие поведение газа (K_r^*), катиона (K_k^*) и аниона (K_a^*), очевидно, эквивалентны величинам K_r , K_k и K_a соответственно в уравнении (13), так как суммирование первых трех величин (K_i^*) приводит к той же величине K , что и суммирование последних трех значений (K_i).

В качестве системы отсчета предложена [253] наиболее изученная система раствор $\text{NaCl} - \text{O}_2$, для которой $K_k = K_k^*(\text{Na}^+) = 0,091$; $K_a = K_a^*(\text{Cl}^-) = 0,021$. Однако последующая проверка [254] предложенного метода указала на значительные расхождения ионных коэффициентов высыпания, полученных разными авторами [12, 250].

В [12, 223, 250, 252] установлена удовлетворительная сходимость между экспериментальными и расчетными (по правилу аддитивности) величинами коэффициентов высыпания кислорода из водных и неводных растворов некоторых электролитов. Однако анализ расчета коэффициентов высыпания кислорода по правилу аддитивности с использованием индивидуальных ионных коэффициентов высыпания [12, 223, 250] с помощью закона постоянных разностей показал [254], что аддитивность наблюдается далеко не во всех случаях. Лучшая согласованность экспериментальных и рассчитанных по правилу аддитивности коэффициентов высыпания кислорода наблюдается для нитратов, сульфатов, хлоридов, бромидов, гидроксидов, перхлоратов. Значительные расхождения между $K_{\text{эксп}}$ и $K_{\text{расч}}$ наблюдаются для фторидов, солей и гидроксида лития, гидроксида аммония, карбонатов и фосфатов [254]. Эти расхождения могут быть обусловлены ненадежностью экспериментальных данных для коэффициентов высыпания кислорода в некоторых электролитах, возможностью комплексообразования (соли лития), гидролизом ряда солей (карбонатов, фосфатов).

V. ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ВО ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА

В большинстве современных учебников по химии и физической химии, а также в краткой химической энциклопедии и в некоторых монографиях [255–259] сообщается, что либо все газы растворяются в жидкостях с выделением тепла и при повышении температуры растворимость газов в жидкостях уменьшается, либо имеются редкие исключения, когда растворимость газа под обычным давлением с ростом температуры увеличивается.

Однако экспериментальные факты указывают на то, что инверсия во влиянии температуры и концентрации электролитов на растворимость кислорода и других неполярных газов в воде и в растворах электролитов является не таким уж редким явлением. Известны экспериментальные данные о наличии минимума на зависимостях от температуры для растворимости кислорода не только в воде [199, 201, 202], но и в органических и в неорганических растворителях [260–262], в растворах электролитов [212, 217, 225, 227], в природных солевых растворах [202, 215].

Наиболее тщательно выполненные в последние 10 лет измерения растворимости кислорода в чистой воде в широком интервале температур и давлений показали, что температура минимальной растворимости кислорода в чистой воде равна 373 К ($\rho_{\text{O}_2} = 0,1\text{--}5 \text{ МПа}$) [201, 202]. Из табл. 8 видно, что в водных растворах электролитов эта температура ниже и зависит от природы и концентрации электролита (рис. 3, 4).

Таблица 8

Экспериментальные величины, характеризующие минимумы на зависимостях растворимости кислорода от температуры в воде и в водных растворах электролитов

Электролит	<i>c</i> , М	<i>p</i> , МПа	<i>T</i> _{мин.} , К	Ссылки
H_2O		10	348	[212]
		10	348	[213]
	0,7—3,5	385	385	[199]
	7—14	385	385	[200]
	2—6	373	373	[214]
	1—5	373	373	[201]
	4,3—5,2	373	373	[202, 215]
KCl	0,5—2,0	10	348	[212]
NaOH	0,5—4,0	10	348	[213]
NaOH	1,0—1,5	5	373	[225]
NaOH	0,01—0,1	1—5	373	[232]
NH_4OH	2,87—8,28	5	373	[225]
KOH	0,92—16,2	0,1	373	[235]
H_2SO_4	0,5—1,5	5	373	[225]
HNO_3	8	1—6	333	[227]
HNO_3	10	1—6	323	[227]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,75—3,0	5	373	[225]
CuSO_4	0,5—1,5	5	373	[225]
CoSO_4	0,5—1,5	5	373	[225]
NiSO_4	0,5—1,5	5	373	[225]
NaHCO_3	0,1—0,5	1—5	373	[232]
NaNO_3	0,1—1	1—5	373	[232]
NaCl	0,85	4,3—5,2	373	[202, 215]
NaCl	2,78	4,3—5,2	353	[202, 215]
NaCl	5,09	4,3—5,2	333	[202, 215]
NaCl	1,0*	0,1	348	[217]
Na_2SO_4	1,0*	0,1	338	[217]
LiCl	1,0*	0,1	336	[217]
Li_2SO_4	0,95*	0,1	333	[217]

* Молярные концентрации.

[217, 226, 227]. Увеличение концентрации электролита смещает область минимума растворимости в сторону более низких температур. При этом также уменьшается глубина минимума. Увеличение давления от 1 до 5 МПа практически не влияет на температуру минимальной растворимости кислорода в растворах электролитов, но увеличивает глубину минимума [232].

Таким образом, наличие минимума на зависимости растворимости кислорода в воде и в растворах электролитов от температуры следует считать твердо установленным фактом. Практическое значение данного явления состоит в том, что оно может быть использовано при разработке рационального режима обескислороживания сточных и производственных вод, т. е. для проведения процесса деаэрации при температуре минимальной растворимости кислорода, для выбора режима автоклавного растворения сульфидных продуктов, в процессах кислородной защиты теплоэнергетического оборудования и др. [214, 263].

1. Всаливание кислорода водными растворами электролитов

Высаливание кислорода характерно для многих электролитов в широком диапазоне экспериментальных условий [220]. Однако в ряде случаев имеет место всаливание [40, 238, 264]. Явление всаливания наблюдается для ряда электролитов как при 298 К (LiF , NiNO_3 [40], HNO_3 [226, 227], $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [165], тетраэтиламмонийбромид [264]), так и при более высоких температурах ~ 333 —423 К (LiCl , NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [220], NH_4OH [238], HNO_3 [226, 239], H_3PO_4 [231]). Для солей всали-

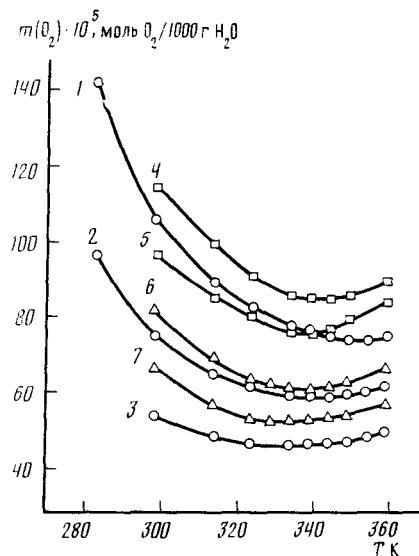


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость растворимости кислорода от температуры в водных растворах Na_2SO_4 (1—3), LiCl (4—5), Li_2SO_4 (6—7) различной моляльности: 1, 4 — 0,2 м; 2, 6 — 0,6 м; 3, 5 — 1,0 м; 7 — 0,95 м [217]

Рис. 4. Зависимость растворимости кислорода в растворах CuSO_4 (а), CoSO_4 (б) и NiSO_4 (в) от температуры при разных концентрациях солей: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5 М [225]

вание кислорода наблюдается в зоне их малых концентраций, где большая часть воды не связана с ионами электролита. Для кислот и щелочей наоборот: всаливание наблюдается при значительных концентрациях электролитов [227, 231, 265]. Всаливание кислорода в разбавленных кислотах $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ объясняют образованием кислородно-боратных комплексов [165].

Увеличение растворимости кислорода в HNO_3 с ростом температуры связывают с разложением HNO_3 [266]:



По-видимому, инверсия во влиянии концентрации электролитов на растворимость кислорода связана как с закономерностями диссоциации электролитов, так и с образованием кислородных комплексов и со структурными изменениями, происходящими в растворах.

2. Теоретическое обоснование инверсии во влиянии температуры на растворимость кислорода

Первое объяснение факта существования минимумов на кривых зависимости растворимости газов в жидкостях от температуры принадлежит Винклеру [267]. Исходя из взаимосвязи поглощения газа с внутренним трением (вязкостью) и плотностью жидкости, он показал, что изменения последующих двух свойств с температурой влияют на растворимость газа противоположным образом, что приводит к существованию минимума на зависимости растворимости газа в жидкости от температуры.

По мнению Кюнена [208], наличие минимума на зависимостях растворимости газов в жидкостях от температуры обусловлено тем, что при температурах выше критической температуры растворителя оба компонента могут смешиваться в любых соотношениях, т. е. по мере приближения к критической точке должен наблюдаться рост растворимости. Поэтому в тех случаях, когда растворимость газа уменьшается с увеличением температуры, минимум растворимости должен быть при более

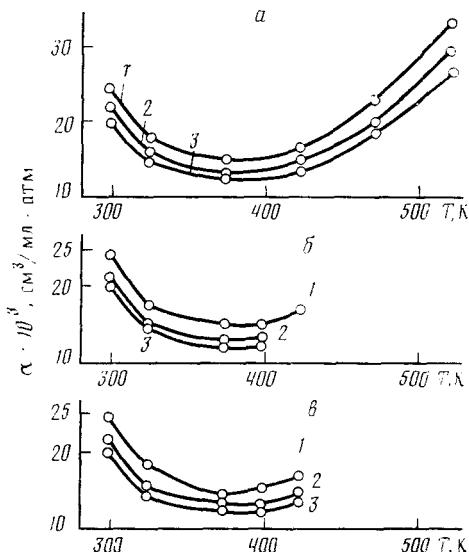


Рис. 4

высокой температуре. Следовательно, существование минимума есть общее явление и не связано со специфическими свойствами растворителя и растворенного газа.

Следующая попытка объяснения наличия минимума на кривых зависимости растворимости газов в воде от температуры была осуществлена Тамманом [211] в 1926 г. на основании гидратной теории. Однако минимумы растворимости газов встречаются и в неводных растворителях [260–262].

Согласно современным представлениям [268, 269], существуют два механизма растворения газа в воде и в водных растворах электролитов: заполнение пустот и замещение молекул воды в структурном каркасе воды. В [268] эти два механизма названы пустотным и сольватационным, в [270] – механизмами внедрения и внедрения-замещения, в [271] – гидрофобным и гидрофильным. Уменьшение роли пустотного и увеличение роли сольватационного вкладов с ростом температуры обуславливают наличие минимума на кривых температурной зависимости растворимости кислорода (как и других неполярных газов) в воде [268].

Явление инверсии во влиянии температуры на растворимость и на коэффициенты высаливания кислорода в воде и в растворах электролитов могут быть поняты в свете термодинамической теории [272–274] и с помощью структурной модели растворов неполярных газов в воде [272, 275]. Наличие минимума на кривых зависимости растворимости кислорода от температуры означает, что при $T < T_{\min}$ растворение протекает экзотермично, при $T > T_{\min}$ – эндотермично. В предположении стабилизации льдоподобного каркаса в окрестности молекулы газа в [272] с помощью термодинамического анализа объяснен минимум на температурной зависимости растворимости газа. Парциальная мольная энталпия растворения газа представлена в виде:

$$\bar{H}_2 = \bar{H}_2^0 + \Delta \bar{H}^0 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_p = \bar{H}_2^0 + H_2^{\text{ст}},$$

где \bar{H}_2^0 – парциальная энталпия молекул газа в растворе при условии исключения структурного вклада, отвечающего перераспределению молекул между полостями и каркасом, $\Delta \bar{H}^0$ – изменение энталпии при переносе одного моля воды из полостей структуры воды в каркас; v – доля молекул воды, находящихся в узлах каркаса; $y = N_2/N_1$, где N_1 и N_2 – число молекул воды и газа в системе. Значение структурной составляющей $H_2^{\text{ст}}$ уменьшается с увеличением температуры, поскольку величина $\Delta \bar{H}^0$, определяемая по формуле

$$\left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_p = v(1-v)[v - 2(1-v)] \cdot \frac{\Delta \bar{H}^0}{RT^2}$$

уменьшается с ростом температуры. Структурная составляющая процесса гидрофобной гидратации газа с увеличением температуры уменьшается, и экзотермическая составляющая процесса перехода молекул из полостей структуры воды в каркас исчезает, в результате чего суммарный тепловой эффект процесса растворения газов становится положительным.

В работе [276] предложен метод определения температуры минимальной растворимости газа в жидкости. Для этого связь между стандартными термодинамическими характеристиками, вычисленными из растворимости (ΔH_2^0) и вычисленными через константу фазового распределения (ΔH_2^\ominus) выражают в виде:

$$\Delta H_2^\ominus = \Delta H_2^0 - \Delta H_{\text{конд},1}^0 \quad (17)$$

где $\Delta H_{\text{конд},1}^0$ – стандартное изменение энталпии при конденсации растворителя под давлением p_1 .

В отличие от общепринятого подхода при рассмотрении растворения газа в жидкости ($\Gamma \rightleftharpoons P$), авторы [276] предложили учитывать состав парообразной фазы, т. е. растворение должно описываться схемой

$\Gamma + \Pi \rightleftharpoons P$, где Γ , Π и P – соответственно символы газа, пара растворителя и раствора.

Поскольку при температуре минимальной растворимости газа $\Delta H_2^\ominus = 0$, то соотношение (17) примет вид:

$$\Delta H_2^\ominus = -\Delta H_{\text{конд},1}^0$$

Точка пересечения зависимостей $\Delta H_2^\ominus (T)$ и $\Delta H_{\text{конд},1}^0 (T)$ определяет температуру минимальной растворимости газа.

Опытные данные показывают, что зависимость коэффициента высыпивания кислорода от температуры также описывается кривой с минимумом [215, 232]. В литературе [274] имеются попытки установления причин инверсии во влиянии температуры на коэффициенты высыпивания неполярных газов из водных растворов электролитов.

Найдена зависимость коэффициента высыпивания газа из водных растворов от температуры

$$\left(\frac{\partial K_{ca}}{\partial T} \right)_p = \frac{H_1 - H_1^*}{2,3 mRT^2} = \frac{\partial \lg (f_1^*/f_1^0)}{\partial T}, \quad (18)$$

где H_1 и H_1^* – энталпия молекул воды в воде и в растворе; f_1^* и f_1^0 – фугитивность воды над раствором и над чистой водой; m – молярная концентрация электролита. Экспериментальные данные по давлению пара воды над растворами электролитов свидетельствуют о том, что разности $H_1 - H_1^* > 0$ и увеличиваются с температурой. В соответствии с уравнением (18) величины K_{ca} при высоких температурах должны сильнее возрастать с температурой [274]. Однако в [274] не указывается, почему при низких температурах наблюдается уменьшение K_{ca} с увеличением температуры.

Комбинируя уравнение Гиббса – Гельмгольца и уравнение Сеченова, можно получить

$$\frac{\partial K_{ca}}{\partial T} = \frac{(H_2)_{H_2O} - (H_2)_{p-p}}{2,3 mRT^2} = \frac{1000}{m\rho} \frac{\partial \lg (f_2/f_2^0)}{\partial T} - K_{ca} \frac{\partial \ln \rho}{\partial T},$$

где $(H_2)_{H_2O}$ и $(H_2)_{p-p}$ – энталпия молекул растворенного кислорода в чистой воде и в растворе соответственно; ρ – плотность раствора; f_2^0 и f_2 – фугитивность растворенного кислорода в чистой воде и в растворе.

По-видимому, как и явление минимума на кривых зависимости растворимости кислорода от температуры минимум на зависимости K_{ca} от T обусловлен структурными изменениями в растворе, т. е. при низких температурах превалирует квазикларатная (пустотная), а при высоких температурах – квазикристаллическая (сольватационная) структура раствора кислорода. Различие природы процесса растворения кислорода в зависимости от температуры обусловлено различным соотношением энталпии растворенного кислорода в воде и в растворе, что и приводит к существованию минимума на кривых зависимости коэффициента высыпивания от температуры.

* * *

Большая роль кислорода в протекании многочисленных химических, биохимических, электрохимических, экологических, коррозионных процессов выдвинула необходимость знания его растворимости в воде и в растворах электролитов. А для этого, в свою очередь, необходимы прецизионные, высокочувствительные и удобные методы определения концентрации растворенного кислорода. Наибольшее распространение и развитие за последние 5 лет получили электрохимические методы, в частности, мембранные вольтамперометрические датчики, позволяющие измерять концентрацию растворенного кислорода в различных газожидкостных системах в широком интервале экспериментальных условий. Однако наименьшая погрешность (менее 0,1%) достигнута при помощи волюметрического метода.

Несмотря на большое количество способов выражения растворимости кислорода, в настоящее время предпочтение отдают коэффициенту Генри (K_H) и мольной доле (X_2).

Растворимость кислорода в воде является рекомендуемым стандартом при измерениях растворимости газов в жидкостях.

Существенное влияние на растворимость кислорода в воде оказывают температура, природа и концентрация электролита. Впервые обсуждена проблема индивидуальных ионных коэффициентов высыпания кислорода.

Наибольшие успехи достигнуты при изучении влияния температуры, природы и концентрации электролитов на растворимость кислорода. Это изучение привело к открытию экстремальных явлений, заключающихся в смене температурного знака растворимости кислорода в воде и в растворах электролитов, а также в смене высыпания на всаливание (или наоборот) при увеличении концентрации некоторых электролитов и температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конник Э. И.//Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1097.
2. Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.//Chem. Rev. 1977. V. 77. N 2. P. 219.
3. Solubility Data Series. Oxygen and Ozone. V. 7/Ed. R. Battino. Oxford: Pergamon Press, 1981. 519 р.
4. Battino R., Rettich T. R., Tominaga T.//J. Phys. Chem. Ref. Data. 1983. V. 12. N 2. P. 163.
5. Solubility of Gases and Solids: A Literature Source Book, Pt B/Eds. J. Wisniak, M. Herskowitz M. Amsterdam: Elsevier, 1984 (Physical Sciences Data, V. 18). P. 1726—2070.
6. Lorimer J. W.//Can. Chem. News. 1984. V. 36. N 11. P. 21.
7. Battino R., Clever H. L.//Chem. Rev. 1966. V. 66. P. 395.
8. Olofsson G., Oshodj A. A., Qvarnström E., Wadsö I.//J. Chem. Thermodynam. 1984. V. 16, P. 1041.
9. ГОСТ 27065-86. Качество вод. Термины и определения. М., 1987. 9 с.
10. Справочник по растворимости. М.: Наука, 1969. Т. 3. Кн. 1. 943 с.
11. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
12. Narita E., Lawson F., Han K. N.//Hydrometallurgy. 1983. V. 10. N 1. P. 21.
13. Lang W., Zander R.//Ind. and Eng. Chem. Fundam. 1986. V. 25. N 4. P. 775.
14. Абросимов В. К., Крестов Г. А.//Термодинамика и строение растворов. Иваново, 1976. Вып. 4. С. 150.
15. Battino R.//Fluid Phase Equilibria. 1984. V. 15. P. 231.
16. Ben-Naim A. Hydrophobic Interactions. New York: Plenum Press, 1980.
17. Хомутов Н. Е., Грайсман А. Ш., Попова З. А.//Проблемы термодинамики растворов. Межвуз. сборник № 2. М., 1982. Вып. 121. С. 136.
18. Clever H. L., Battino R.//Techniques of Chemistry, Solutions and Solubilities. V. 8. New York: John Wiley and Sons, 1975. P. 379.
19. Hitchman M. L. Measurement of Dissolved Oxygen. New York: John Wiley and Sons, 1978. P. 71.
20. Альперин В. З., Конник Э. И., Кузьмин А. А. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. М.: Химия, 1975. 183 с.
21. Разумовский С. Д. Кислород — элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 304 с.
22. Lindstrom R. E., Patel S. N., Wilkinson P.//Ind. J. Pharm. Sci. 1980. V. 42. N 4. P. 103.
23. Котляревская Г. С., Короленко П. И.//Гидрохим. матер. 1984. Т. 89. С. 79.
24. Kapp H., Zeck S., Langhorst R.//Chem. Eng. and Process. 1987. V. 21. N 1. P. 25.
25. Пророков В. Н., Завьялов Н. А., Эбаноидзе М. Е. и др.//Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Новосибирск, 1986. Ч. 1. С. 193.
26. Фетисов В. А., Цирельсон Г. И. А. с. 1249397 СССР//Б. И. 1986. № 29.
27. Васильев В. П., Гуськов И. П.//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 8. С. 2014.
28. Васильев В. П., Зимина Н. Д.//Там же. 1988. Т. 33. № 6. С. 1627.
29. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
30. Заявка 61-291404 Япония//РЖХим. 1988, 7И331П.
31. Kocache R.//J. Phys.: Sci. Instrum. 1986. V. 19. N 6. P. 401.
32. Tomoshige Nitta, Toshio Akimoto, Akira Matsui, Takashi Katayama//J. Chem. Eng. Japan. 1983. V. 16. N 5. P. 352.
33. Benson B. B., Krause D. J.//J. Chem. Phys. 1976. V. 64. N 2. P. 689.
34. Winkler L. W.//Ber. Deutsch. chem. Ges. 1988. Bd. 21. S. 2843.

35. Международный стандарт ИСО 5813-83. Качество воды. Определение растворенного кислорода. Иодометрический метод. 1986. 9 с.
36. Ней Л. И., Хеллат К. Э. Деп. ВИНИТИ № 6054-84.
37. Nimura Yoshihachiro//Nippon Suisan gakkaishi (Bull. Jap. Soc. Fish). 1983. V. 49. N6. P. 955; РЖХим. 1984, 3Г, 128.
38. Malaiyandi M., Sastri V. S./Talanta. 1983. V. 30. N 12. P. 983.
39. Yoshiyuki Tanaka, Hiroshi Saito, Hideki Uchiyama//Bulletin of NRLM. 1984. V. 33. N 1. P. 58.
40. Хомутов Н. Е., Конник Э. И./Журн. физич. химии. 1974. Т. 48. № 3. С. 620.
41. Хомутов Н. Е., Грайсман А. Ш. Деп. ВИНИТИ № 1566-83.
42. Berka A., Hoffmann P./Chem. Prüm. 1963. V. 13. S. 287.
43. Malik A. U./Ind. J. Technol. 1966. V. 4. P. 32.
44. Lebeska B./Przeglad papiermiczy (Lodz). 1977. V. 33. N 4. P. 123.
45. Pomeroy R., Kirschman H. D./Anal. Chem. 1945. V. 17. P. 715.
46. Golterman H. L., Wisselo A. G./Hydrobiologia. 1981. V. 77. P. 37.
47. Хеллат К. Э., Маширин А. А., Ней Л. И., Тенно Т. Т./Охрана окружающей среды от загрязнения промышленными выбросами ЦБП. Межвуз. сб. науч. тр. Ленинград. технол. ин-та цел.-бумажн. пром-сти. Л., 1986. С. 64.
48. Методы гидрохимических исследований основных биогенных элементов. М.: Изд-во ВНИРО, 1988. 119 с.
49. Смирнов Э. В./Мор. гидрофиз. исслед. 1970. № 2 (48). С. 144.
50. Liu D./Хуаньцзин кэсюэ сюэбао (Acta Sci. Circumstantiae). 1986. V. 6. N 3. P. 373; РЖХим. 1987, 9Г188.
51. Rahim S. A., Mohamed S. H./Talanta. 1978. V. 25. N 9. P. 519.
52. Poe D. P., Diehl H./Talanta. 1974. V. 21. N 12. P. 1065.
53. Яцимирский К. Б., Братушко Ю. И., Зацны И. Л., Лампека Я. Д. А. с. 821404 СССР//Б. И. № 14. 1981.
54. Fuji Tokushu, Shigyo K. K./Japan Kokai Tokkyo Koho JP. 1983. V. 58. P. 210, 564; С. А. 1984. V. 100. N 87795t.
55. Пат. 2139203 Великобритания//РЖХим. 1985, 15Л126.
56. Пат. 4677078 США//РЖХим. 1988, 6Г121П.
57. Wolfbeis O. S., Leiner M. J. P., Posch H. E./Microchim. acta. 1987. V. 3. N 5—6. P. 356.
58. Gilbert T. W., Behymer T. D., Castaneda H. B./Techn. eau. 1983. № 442—443. P. 19; РЖХим. 1982, 21И211.
59. Narita E., Han K. N., Lawson F./Nippon kagaku kaishi (J. Chem. Soc. Japan). 1982. N 3. P. 530.
60. Seitz W. R./Anal. Chem. 1984. V. 56. N 1. P. A16.
61. Li P. Y. F., NyrayanaSwamy R./Anal. Proc. 1986. V. 23. N 6. P. 206.
62. Opitz N., Lübbbers D. W./Verein deutscher Ingenieure Ber. 1983. N 545. S. 1293; РЖХим. 1986, 5Г1425.
63. Zhang Zhijun, Seitz W. R./Anal. Chem. 1986. V. 58. N 1. P. 220.
64. Lübbbers D. W., Opitz N./Proc. Int. Meet. on Chemical Sensors. (Fukuoka, 1983). Tokyo, Amsterdam e. a., 1983. P. 609.
65. Alder J. F., Fresenius Z./Anal. Chem. 1986. V. 324. N 5. P. 372.
66. Судзуки Такахару//Кагаку когаку. 1988. V. 52. № 6. P. 454; РЖХим. 1989, 6Г198П.
67. Ларченко В. И., Максименко Ю. Н., Галинский А. Д. Приборы, средства автоматизации и системы управления. ТС-4. Аналитические приборы и приборы для научных исследований. М.: ЦНИИТЭИприборостроения, 1988. Вып. 7. 37 с.
68. Beswick R. B., Pitt C. W./Chem. Phys. Lett. 1988. V. 143. N 6. P. 589.
69. Okazaki T., Imasaka T., Ishibashi N./Anal. chim. acta. 1988. V. 290. N 1—2. P. 327.
70. Буткевич В. И. Лазеры в газоаналитических измерениях. Л.: Изд-во НПО ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева, 1985. 63 с.
71. Дубовенко Л. И., Пилищенко Л. А., Сарылов В. Н., Радченко Е. М./Химия и технология воды. 1979. Т. 1. № 2. С. 35.
72. Захаров И. А., Гришаева Т. И./Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 3. С. 481.
73. Lee E. D., Werner T. C., Seitz W. R./Anal. Chem. 1987. V. 59. N 2. P. 279.
74. Заявка ОС 3346810 ФРГ (1985); Изобретения стран мира: ВНИИПИ, 1985. Вып. 106. № 3. С. 59.
75. Заявка DE 3320752 ФРГ А1 (1984); РЖХим. 1985. 17Г117П.
76. Захаров И. А., Гришаева Т. И./Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 6. С. 1240.
77. Brina R., Bard A. J./J. Electroanal. chem. 1987. V. 238. N 1—2. P. 277.
78. Scypinski S., Cline Love L. J./Anal. Chem. 1984. V. 56. N 3. P. 322.
79. Лабуда Я., Яцимирский К. Б., Кольчинский А. Г., Коргова Е./Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 1. С. 85.
80. Картавцева О. Н., Козлов В. В. Деп. Информприборе № 4093-пр. 88.
81. Захарченко А. В., Колотуша С. С., Лебедко Г. П., Роднянская М. В. Обз. информация «Аналитические приборы и приборы для научных исследований». Вып. 1. М.: ЦНИИТЭИприборостроения, 1987. 40 с.
82. Салихджанова Р. М.-Ф., Гинзбург Г. И., Тенно Т. Т./Завод. лаб. 1988. Т. 54. № 3. С. 5.
83. Toledo A. P. P., Carvalho J. F., Gonzakes J. A./Cienc. e cult. 1984. V. 36. N 1. P. 98.
84. Kuwata S., Miura N., Yamagoe N./Ниппон кагаку кайси (J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem.). 1987. N 8. P. 1518; РЖХим. 1988, 2Г120.
85. Крунчак В. Г., Северинец Л. Я., Рыкалина Н. Б. и др./Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 11. С. 2439.

86. *Kikuchi Shigeru*//Кэйсоку ниидзюцу, Instrum. and Autom. 1986. V. 14. N 5. P. 77; РЖМетрология. 1987, 2, 3.924.
87. *Смирнов Д. Н.* Автоматическое регулирование процессов очистки природных и сточных вод. М.: Страйзат, 1985. 310 с.
88. *Смоляков Б. С., Погодина Л. П.*//Тез. докл. Республ. конф. «Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды». Тарту, 1986. С. 56.
89. *Смоляков Б. С., Неермолов А. Ф., Величко В. Н. и др.*//Тез. докл. II Всесоюз. конф. по электрохимическим методам анализа. Томск, 1985. С. 230.
90. *Yamada J.*//Кагаку гидзюцу кэнкюдзё хохоку (J. Nat. Chem. Lab. Ind.). 1986. V. 81. N 12. P. 703; РЖХим. 1987, 117181.
91. *Clark L. C. Jr., Wolf R., Granger D., Taylor Z.*//J. Appl. Physiol. 1953. V. 6. N 3. P. 189.
92. *Ней Л. И.*//Тез. докл. VII Республ. конф. молодых ученых-химиков. Таллин, 1987. Ч. 2. С. 120.
93. *De Gusman S. Q., Baudino O. M., Cortinez V. A.*//Talanta. 1987. V. 34. N 6. P. 551.
94. *Edmonth T. S.*//Anal. chim. acta. 1985. V. 175. P. 1.
95. *Островидов Е. А.*//Тез. докл. II Всесоюз. конф. по электрохимическим методам анализа. Томск, 1985. С. 228.
96. *Rejda Th. W., Bunschoten J. D. N., Kalis G. A.* J.//Kontrolle. 1985. N 1—2. S. 12.
97. *Винне А.*//Тез. докл. VII Республ. конф. молодых ученых-химиков. Таллин, 1987. Ч. 2. С. 123.
98. *Нефедов В. Г., Глоба Н. И., Бучнева Г. А.*//Тез. докл. VII Республ. конф. молодых ученых-химиков. Таллин, 1987. Ч. 2. С. 123.
99. *Miura N., Horiuchi H., Shimizu Y., Yamazoe N.*//Ниппон кагаку кайси (J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem.). 1987. N 4. P. 617.
100. *Глоба Н. И.*//Тез. докл. VII Республ. конф. молодых ученых-химиков. Таллин, 1987. Ч. 2. С. 124.
101. *Коваленко Е. А., Березовский В. А., Эпштейн И. М.* Полярографическое определение кислорода в организме. М.: Медицина, 1975. 231 с.
102. *Londyn P.*//Chem. listy. 1980. V. 74. N 9. P. 984.
103. Пат. 4763537 США/РЖХим. 1989, 11И178.
104. *Dartez J.*//Inter. Water Conf.: Offic. Proc. XLVIII Ann. Meet. Pittsburgh, 1987. P. 52; РЖХим. 1988. 21И152.
105. Пат. 66573 США (1987); РЖХим. 1988. 6Г127.
106. Пат. 447261 США (1985); Изобретения стран мира. ВНИИПИ, 1985. Вып. 106. № 10. С. 76.
107. Пат. 4435268 США (1984); РЖХим. 1984, 22Г92.
108. Пат. 2127977 Великобритания (1984); С. А. 1984. V. 101. 32572h.
109. *Гараканидзе З. Г., Ландау И. Н., Меркулова Н. Д., Жутаева Г. В.* А. с. 1149154 СССР//Б. И. № 13. 1985.
110. *Rejda Th. W., Buschoten J. D. N., Kalis G. A.* J.//Anal. chim. acta. 1986. V. 190. N 1. P. 275.
111. *Глоба Н. И.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Днепропетровск, 1985. 16 с.
112. *Kuessner A.*//J. Phys. E: Sci. Instrum. 1987. V. 20. N 2. P. 224.
113. А. с. 231026 ЧССР (1985); РЖХим. 1987. 4Г87.
114. *Hutchings M., Dewey I., Cherry G. W., Rolfe P.*//Analyst. 1987. V. 112. N 10. P. 1471.
115. Международный стандарт ИСО 5814-84. Качество воды. Определение растворенного кислорода. Метод электрохимического датчика.
116. ГОСТ 22018-84. Анализаторы растворенного в воде кислорода амперометрические.
117. *Pica E. M.*//Rev. chim. 1988. V. 39. N 10. P. 888; РЖХим. 1989, 10Г257.
118. *Головатый Е. И.*//Автоматизация и управление системами водоснабжения и водоотведения. Сб. науч. тр. ВНИИ ВОДГЕО. М., 1986. С. 78.
119. *Головатый Е. И., Смирнов Д. Н.*//Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 2. С. 173.
120. *Хаваши Е. Ионо- и молекулярно-селективные электроды в биологических системах.* М.: Мир, 1988. 221 с.
121. *Эпштейн И. М., Хамидуллина Н. М.*//Электрохимия. 1989. Т. 25. № 1. С. 59.
122. *Wu Huihang*//Хуасюэ тумбао, Chemistry. 1988. N 12. P. 52; РЖХим. 1989, 12Г112.
123. *Riedel K., Renneberg R., Kühn M., Scheller F.*//Appl. Microbiol. and Biotechnol. 1988. V. 28. N 3. P. 316.
124. *Кузьмин А. А., Клименко А. Н., Кулаков М. В.*//Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 1980. № 3. С. 38.
125. *Паст В. Э., Тенно Т. Т., Бергманн К. И.*//Электрохимия. 1981. Т. 17. № 7. С. 1094.
126. *Лихачев А. М. А. с. 1062589 СССР//Б. И.* 1983. № 47.
127. *Shinya O., Yoshihiro M., Zensaku K.*//J. Mining and Met. Inst. Japan. 1984. V. 100. N 1157. P. 603.
128. Пат. 449051 США/РЖХим. 1985. 19Г90П.
129. *Linek V., Vacek V., Benes P.*//Sb. VSCHT Praze. K. 1984. V. 19. S. 121; РЖХим. 1986. 5И316.
130. Пат. 4571292 США (1986); РЖХим. 1986. 22И213.
131. *Абело Э. С., Буцхрикдзе Э. М., Любич М. В. и др.*//Тез. докл. Всесоюз. науч.-технич. конф. «Аналитическое приборостроение. Методы и приборы для анализа жидких сред». Тбилиси, 1986. С. 154.
132. *Бадулин В. Е., Воронкова М. А., Залмовер И. Е. и др.* А. с. 1087865 СССР//Б. И. 1984. № 15.
133. *Лозанский В. Р., Мацкиский В. И., Савенко Д. В.*//Тез. докл. конф. «Проблемы охраны природы». Байкальск, 1984. С. 47.

134. Пат. 248437 А1 ГДР//РЖХим. 1988, 6Г124П.
135. Пат. 246177 А1 ГДР//РЖХим. 1988, 6Г122П.
136. *Sadler G. D., Roberts J., Cornell J.*//J. Food Sci. 1988. V. 53. N 5. P. 1493.
137. Тез. докл. республ. конф. «Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды». Тарту, 1986.
138. *Hale J. M.*//Brewer. 1987. V. 73. N 874. P. 363.
139. Средства измерений, допущенные к выпуску в обращение в СССР. М.: Изд-во стандартов, 1986. Вып. 74. 209 с.
140. Средства измерений, допущенные к выпуску в обращение в СССР. М.: Изд-во стандартов, 1985. Вып. 71. 318 с.
141. Средства измерений, допущенные к выпуску в обращение в СССР. М.: Изд-во стандартов, 1984. Вып. 67. 144 с.
142. Средства измерений, допущенные к выпуску в обращение в СССР. М.: Изд-во стандартов, 1978. Вып. 47. 175 с.
143. Приборы охраны окружающей среды. Номенклатурный справочник. М.: ЦНИИ-ТЭПриборостроения, 1978. 57 с.
144. *Синицын В. П., Абелов Э. С., Буцхрикидзе Э. М., Любич М. В.*//Энергетик. 1987. № 6. С. 10.
145. *Eckfeldt E. L., Shaffer E. W.*//Anal. Chem. 1964. V. 36. N 10. P. 2008.
146. *Sauerstoffmessung Chem.— Analg. Verfahrt.* 1987. Bd. 20. Sonderausg.: Marktspiegel, S. 42; РЖХим. 1987, 21И218.
147. *Nakajima M., Yokosuka K.*//Aromatijjusy Aramalic. 1985. V. 37. N 3—4. P. 63.
148. *Shmidt V., Ecker E.*//Siemens Forsch. und Entwicklungsber. 1980. B. 9. N 5. S. 257.
149. *Роскошный В. Г., Осадчий Ю. М., Тищенко Ю. А., Зайцева В. В.*//Современные инструментальные методы и средства газового анализа. Киев: Всесоюз. научн. исслед. ин-т анализ. приборостроения, 1985. С. 84.
150. Заявка 60-77106 Япония//РЖХим. 1986, 11Г289П.
151. Заявка 60-77105 Япония//РЖХим. 1986, 11Г291П.
152. *Легасов В. А.* Проблемы развития химии. М.: Знание, 1987. 32 с.
153. *Лукьяновичева В. И., Евко В. М., Шумилова Н. А., Фокина Л. А.*//Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по электрохимии. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1982. Т. 2. С. 127.
154. *Ленингер Б. И., Алексеев В. Н., Кузьмин В. Г. и др.*//Там же. Т. 2. С. 306.
155. *Liao Ming, Yang Shuxun*//Фэнси хуасюэ, Fenxi Huaxue (Anal. Chem.). 1983. N 3. P. 207; РЖХим. 1984, 5Г193.
156. *Short D. L., Shell G. S. G.*//J. phys. E.: Sci. Instrum. 1985. V. 18. N 1. P. 79.
157. Пат. 4464230 США//РЖХим. 1985, 8Г75П.
158. *Fujijira M., Muraki H., Aoyagui S.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59. N 4. P. 975.
159. *Langdon C.*//OCEANS'86 Conf. Rec. (Washington, D. C., Sept. 23—25, 1986). V. 2. New York, 1986. P. 481; РЖХим. 1987, 17И362.
160. *Wu Z., Zhou Z., Zha Q.*//Иньюн хуасюэ, Chin. J. Appl. chem. 1988. V. 5. N 5. P. 20; РЖХим. 1989, 10Б3310.
161. *Zhang Rongkun, Luo Yinghua, Weng Xinqiao, Deng Gumin*//Сямэнъ дасюэ сюэбао. Цзыянъ кэсюэбань (J. Xiamen Univ. Nat. Sci.). 1983. V. 22. N 4. P. 499. РЖХим. 1984. 18Г126.
162. *Ronkghun Zhang, Xinqiao Weng, Yinghua Luo, Gumin Deng*//Miconex'83: Proc., Multi-Nat. Instrum. Conf. (Shanghai, Apr. 12—16, 1983). Research Triangle Park; Instrum. Soc. Amer., 1983. V. 1. P. 73.
163. Пат. 132551 ПНР (1987); РЖХим. 1987, 23Г135.
164. *Winlove C. P., Parker K. H., Oxenham R. K. C.*//J. Electroanal. Chem. 1984. V. 170. P. 293.
165. *Jovancicevic V., Zelenay P., Scharifker B. R.*//Electrochim. acta. 1987. V. 32. N 11. P. 1553.
166. *Scharifker B. R., Zelenay P., Bockris J. O'M.*//J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. N 11. P. 2714.
167. *Fayyad M., Tutunjii M., Ramakrishna R. S., Taha Ziad H. A.*//Analyst. 1986. V. 111. N 4. P. 471.
168. Пат. 4578154 США (1986); РЖХим. 1986, 19Г169.
169. *Мясников И. А., Сысоева А. П.* А. с. 735571 СССР//Б. И. 1980. № 19.
170. *Казаков С. А., Гутман Э. Е., Мясников И. А.* А. с. 1242796 СССР//Б. И. 1986. № 25.
171. *Мазда Я., Мунэмори М.*//Chem. Express. 1986. V. 1. N 8. P. 467; РЖХим. 1987, 13Г265.
172. *Hall K. C.*//J. Chromato. Sci. 1978. V. 16. N 7. P. 311.
173. *Бондарюк О. М., Ковалев Л. В., Денисова Л. В., Меньшикова Н. В.*//Газовая хроматография в химии и нефтехимии. М.: Изд. ин-та нефтехимич. синтеза АН СССР. 1985. С. 131.
174. *Курбанбеков Э. К., Левчук Б. В.*//Газовая хроматография в химии и нефтехимии. М.: Изд. ин-та нефтехимич. синтеза АН СССР. 1985. С. 144.
175. *Тренин В. Д., Орлов С. П.* Анализ микроколичеств растворенных в воде газов и аммиака в радиационно-химических исследованиях. Л.: Изд-во Ленингр. ин-та ядерной физики им. Б. П. Константина, 1973. Вып. 72. 32 с.
176. *Voznakova Z., Popl M., Sandera J., Vesely V.*//Sb. VSCHT Praze N. 1986. V. 21. P. 9.
177. *Parcher J. F., Bell M. L., Ping J. Lin*//Adv. Chromatogr. Amsterdam: Elsevier, 1984. V. 24. P. 227.
178. *Bilstad T., Lightfoot E. N., Polkowski L. B.*//Prog. War. Techn. 1978. V. 10. N 5/6. P. 519.

179. *Kollig H. P., Falco J. W., Stancil F. E.*//Environmental Science and Technology. 1975. V. 9. N 10. P. 957.
180. *Горшков А. И., Гумеров М. Ф., Леонтьева Е. И., Москвин Л. Н.*//Журн. аналит. химии. 1986. Т. 51. № 1. С. 146.
181. *Москвин Л. Н., Горшков А. И., Гумеров М. Ф.*//Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 8. С. 1979.
182. *Driscoll J. N., Atwood E. S., Pappas S.*//Abstr. Pap. Pittsburgh. Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. (Atlantic City — New York, March 9—13, 1987). Pittsburgh, 1987. P. 334; РЖХим. 1988, 51Г273.
183. *Deng Zhongguo, Lin Zhihao, Lai Yunxiang et al.*//Хэхуасюэ юй фаншэ хуасюэ, J. Nucl. and Radiochem. 1988. V. 10. N 3. P. 143; РЖХим. 1989, 59270.
184. Пат. 239876 А1 ГДР (1986); РЖХим. 1987, 8Г115П.
185. *Schwartz R.*//Lab. Pract. 1986. Bd. 10. N 6. S. 688.
186. *Сазонов А. М.*//Завод. лаб. 1985. Т. 51. № 1. С. 37.
187. *Drury D. D., Dale B. E., Gillies R. J.*//Biotechnol. and Bioeng. 1988. V. 32. N 8. P. 966.
188. *Richter H. G., Gillespie A. S.*//Anal. Chem. 1962. V. 34. N 8. P. 1116.
189. *Lopez Palacios J., Cabanes M. C.*//Mikrochim. acta. 1985. V. 3. N 1—2. P. 89.
190. *Wong W., Cabrera M. P., Klein P. D.*//Anal. Chem. 1984. V. 56. N 11. P. 1852.
191. *Мухин Н. Н., Алексеевский В. Б.*//Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 9. С. 1101.
192. *Degn H., Cox R. P., Lloyd D.*//Meth. Biochem. Anal. 1985. V. 31. N. Y., P. 165.
193. *Benson B. B., Krause D. Jr., Peterson M. A.*//J. Sol. chem. 1979. V. 8. N 9. P. 655.
194. *Klots C. E., Benson B. B.*//J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 4. P. 890.
195. *Kroonick P. M., Craig H.*//Science. 1972. V. 175. P. 54.
196. *Немец В. М., Петров А. А., Соловьев А. А.*//Завод. лаб. 1985. Т. 51. № 8. С. 20.
197. *Wopenka B., Pasteris J. D.*//Anal. Chem. 1987. V. 59. N 17. P. 2165.
198. *Мухин Н. Н. Деп. ВИНИТИ № 2797-80.*
199. *Pray H. A., Schweikert C. E., Minnich B. H.*//Industr. and Eng. Chem. 1952. V. 44. N 5. P. 1146.
200. *Zoss L. M., Sucin S. N., Sibbitt W. L.*//Trans. Amer. Soc. Mech. Engineers. 1954. V. 76. P. 69.
201. *Brodén Ake, Simonson Rune*//Svenska papperstidn. och Sven. pappersfördärling. 1978. V. 81. N 17. P. 541.
202. *Cramer S. D.*//Ind. Eng. Chem. Process. Design and Development. 1980. V. 19. N 2. P. 300.
203. *Clever H. L., Han C. H.*//ACS Symp. Ser. 1980, 133 (Thermodyn. Aqueous Syst. Ind. Appl.). P. 513; C. A. 1980, V. 93, 138572 q.
204. *Stephan E. F., Matfield N. S., Peoples R. S., Pray H. A.*//(Batelle Memorial Inst., Columbus, O.). U. S. Atomic Energy Comm. BMI-1067. 1956.
205. *Cosgrove B. A., Walkley J.*//J. Chromatogr. Sci. 1981. V. 216. P. 161.
206. *Bohr C., Bock J.*//Ann. phys. Chem. 1891. Bd. 44. S. 318.
207. *Estreicher T.*//Z. phys. Chem. 1899. Bd. 31. S. 176.
208. *Kuenen J. P.*//Proc. Roy. Soc. Edinburgh. 1901. V. 23. P. 312.
209. *Just G.*//Z. phys. Chem. 1901. Bd. 37. S. 342.
210. *Szeparowicz C.*//Phys. Chem. Tab. 1923. Bd. 1. S. 302.
211. *Tatman G.*//Z. anorg. allgem. Chem. 1926. Bd. 158. S. 17.
212. *Быков М. М.*//Тр. Воронежского гос. ун-та. 1937. Т. 9. Вып. 3. С. 29.
213. *Левина М. И., Сцибаровская Н. П.*//Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. № 5—6. С. 653.
214. *Крамаренко С. С.*//Тр. ин-та горючих ископаемых. М., 1967. Т. 24. Вып. 3. С. 162.
215. *Cramer S. D.*//Ind. Eng. Chem. Process Desing Development. 1984. V. 23. N 3. P. 618.
216. *Schröder W.*//Chem.-Ing.-Tech. 1973. Bd. 45. N 9—10. S. 603.
217. *Хомутов Н. Е., Грайсман А. Ш.*//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 723.
218. *MacArthur G. G.*//J. Phys. Chem. 1916. V. 20. P. 495.
219. *Yasunishi A.*//Kagaku kogaku Rombunshu. 1987. V. 4. P. 185.
220. *Хомутов Н. Е., Грайсман А. Ш.* Деп. ВИНИТИ, № 6214-В 86.
221. *Debye P., McAuley L.*//Phys. Ztschr. 1925. Bd. 26. S. 22.
222. *Popovic M., Niebeltschütz H., Reuss M.*//Europ. J. Appl. Microb. and Biotechn. 1979. V. 8. P. 1.
223. *Onda K., Sada E., Kobayashi T., Kito S., Ito K.*//J. Chem. Eng. Japan. 1970. V. 3. P. 18.
224. *Geffcken G.*//Z. phys. Chem. 1904. Bd. 49. S. 257.
225. *Bruhn G., Gerlach J., Pawlek F.*//Z. anorg. allg. Chem. 1965. B. 337. N 1—2. S. 68.
226. *Погребная В. Л., Усов А. П., Баранов А. В., Чачигин А. А.*//Изв. вузов. Химия и химич. технология. 1972. Т. 15. № 1. С. 16.
227. *Погребная В. Л., Усов А. П., Баранов А. В.*//Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 1. С. 12.
228. *Турчанинов В. В.*//Научн. тр. Иркутского госуд. НИИ редких и цветных металлов. 1967. Вып. 16. С. 293.
229. *Яцковский Я. М.*//Электрохимия. 1969. Т. 5. № 9. С. 1052.
230. *Gubbins K. E., Walker R. D.*//J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. N 5. P. 469.
231. *Klinedinst K., Bett J. A. S., Macdonald J., Stonehart P.*//J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem. 1974. V. 57. N 3. P. 281.
232. *Broden Ake, Simonson Rune*//Svenska papperstidn. och Sven. pappersfördärling. 1979. V. 82. N 16. P. 487.
233. *Кнастэр М. Б., Апельбаум Л. А.*//Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 1. С. 223.
234. *Davis R. E., Horvath G. L., Tobias C. W.*//Electrochim. acta. 1967. V. 12. P. 287.

235. *Shoor S. K., Walker R. D., Gubbins K. E.*//*J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. N 2. P. 312.
236. Гусева М. С., Конник Э. И., Сайфи Р. Н.//Физическая химия растворов. М.: Hayka, 1972. С. 105.
237. *Zembura Z., Kolny H.*//*Roczniki chemi Ann. soc. chim. Polonorum.* 1965. V. 39. P. 1921.
238. Нельин И. М., Соболь С. И.//Металлургия цветных металлов. Сб. тр. М., 1959. № 15. С. 476.
239. Шапка А. В., Атрощенко А. В.//*Изв. вузов. Химия и химич. технология.* 1971. Т. 14. № 9. С. 1386.
240. *Robertson G. D., Mason D. M., Corcoran W. H.*//*Ind. and Eng. Chem.* 1955. V. 47. N 7. P. 1470.
241. *Gestrich W., Pontow B.*//*Chem.-Ing.-Tech.* 1977. B. d49. S. 564.
242. *Anderson C. J., Keeler R. A., Klach S. J.*//*J. Chem. Eng. Data.* 1962. V. 7. P. 290.
243. Мишина Т. А., Абдеева О. И., Божковская Т. К.//Информ. сборник ВСЕГЕИ. Л., 1959. № 19. С. 107.
244. *Kobe K. A., Kenton F. H.*//*Ind. Eng. Chem. Analytical Edition.* 1938. V. 10. P. 7.
245. *Jhaveri A. S., Aharma M. M.*//*Chem. Eng. Sci.* 1968. V. 23. P. 1.
246. Лепинь Л. К., Мацееский Б. П.//Уч. зап. Латв. гос. ун-та, хим. фак. 1956. Т. 9. С. 55.
247. *Murray C. N., Riley J. P., Wilson T. R. S.*//*Deep-Sea Res.* 1968. V. 15. P. 237.
248. Хачатуров О. Б., Хомутов Н. Е. Деп. ВИНИТИ, № 5512-80.
249. *Danssawerts P. V. Gas-liquid Reactions.* N. Y., McGraw-Hill, Inc., 1970. 276 p.
250. *Schumpe A., Adler I., Deckwer W. D.*//*Biotechnol. and Bioeng.* 1978. V. 20. P. 145.
251. *Van Krevelen D. W., Hofstijzer P. J.*//*Chimie et Industrie.* 1948. P. 168.
252. *Schumpe A., Deckwer W. D.*//*Biotechnol. and Bioeng.* 1979. V. 21. P. 1075.
253. *Ueyama K., Hatanaka J.*//*Chem. Eng. Sci.* 1982. V. 37. P. 790.
254. Хомутов Н. Е., Грайман А. Ш. Деп. ВИНИТИ № 6818-В 86.
255. Неницеску К. Общая химия. М.: Химия, 1968. 814 с.
256. Полинг Л. Общая химия. М.: Химия, 1974. 846 с.
257. Михайленко Я. И. Курс общей и неорганической химии. М.: Высш. школа, 1966. 664 с.
258. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 4. 1182 с.
259. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. 656 с.
260. *Uribe A., Bard J.*//*Inorg. Chem.* 1982. V. 21. N 8. P. 3160.
261. *Ahrens M., Heusler K. E.*//*Z. phys. Chem. Neue Folge.* 1981. B. 125. S. 127.
262. *Horiuti J.*//*Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research. (Tokyo).* 1931. V. 17. N 341. P. 125.
263. Клюева А. В.//*Тр. Уральского политехнич. ин-та.* 1967. № 155. С. 39.
264. *Morrison T. J., Johnstone N. B.*//*J. Chem. Soc.* 1955. Nov. P. 3655.
265. Козлов В. А., Кутовой В. Б.//*Тез. докл. XIV Всесоюз. научн.-техн. конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений.* Львов, 1988. Ч. 2. С. 143.
266. *Sprague R. W.*//*Ind. Eng. Chem.* 1955. V. 47. P. 2396.
267. *Winkler L. W.*//*Z. phys. Chem.* 1892. Bd. 9. S. 171.
268. Борина А. Ф., Самойлов О. Я.//*Журн. структур. химии.* 1974. Т. 15. № 3. С. 395.
269. *Jhon M. S., Eyring H., Sung Y. K.*//*Chem. Phys. Lett.* 1972. V. 13. P. 36.
270. *Frank H. S., Quist A. S.*//*J. Chem. Phys.* 1961. V. 34. P. 604.
271. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
272. Лященко А. К., Стунжас П. А.//*Журн. структур. химии.* 1980. Т. 21. № 3. С. 106.
273. Намиот А. Ю.//*Журн. физ. химии.* 1979. Т. 53. № 12. С. 3027.
274. Намиот А. Ю.//*Успехи химии.* 1981. Т. 50. № 2. С. 224.
275. Лященко А. К.//*Термодинамика и строение растворов.* Иваново, 1976. Вып. 4. С. 54.
276. Крестов Г. А., Кудрявцев С. Г.//*Докл. АН СССР.* 1988. Т. 299. № 2. С. 392.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева