

Целью настоящей работы является проведение научно-исследовательских мероприятий по выбору, синтезу и изучению свойств электродных стекол, устойчивых в высокощелочных средах, на основании чего выбраны оптимальные составы.

Электродными называются стекла особых составов, у которых при погружении в раствор электролита между поверхностью стекла и этим раствором возникает разность потенциалов, зависящая от ионного состава раствора. Электродные стекла предназначаются для изготовления рабочей (активной) части стеклянного электрода. Чаще всего ее изготавливают в виде шариков диаметром 9 мм.

Стеклянные электроды служат для контроля рН растворов электролитов. Продолжительность функционирования стеклянного электрода, т. е. его устойчивость, определяется рядом факторов: состав стекла, толщина рН-чувствительного поверхностного слоя мембраны, температура и состав раствора, в котором электрод используется.

Продолжающееся много лет изучение электродных свойств стекол и их применение в потенциометрии показало, что для многих щелочесодержащих стекол контакт с соответствующими растворами (расплавами) является обратимым. В этом случае есть все основания полагать, что скорость электродного процесса, связанного с переносом ионов через границу, велика. Не случайно поэтому стеклянный электрод с жидким внутренним заполнением и соответствующим токоотводом остается классическим вариантом конструктивного оформления электродов.

В пределах области одинаковой гигроскопичности и химической устойчивости характеристики электродных стекол могут быть изменены и улучшены путем изменения состава стекол. Стабильность, электропроводность и щелочная ошибка стеклянных электродов предположительно связываются с ионными свойствами модифицирующих элементов (например, щелочных и щелочноземельных), находящихся в пустотах решетки стекла. Кроме того, эти свойства связаны с электростатическими силами, появляющимися в стекле. В одних стеклах эти катионы связаны прочно, в других – слабо. Изменения в составе стекла определяют легкость, с которой может происходить обмен ионов между стеклом и раствором. Если поверхность стеклянного электрода непроницаема для всех ионов кроме водородного, щелочная ошибка будет минимальна, но эти стекла имеют высокое электрическое сопротивление и низкую химическую устойчивость. Следовательно, изменение составов стекол является наиболее логичным способом в достижении баланса различных свойств стеклянных электродов.

Изучив более чем 500 составов рН-чувствительных стекол ученые пришли к выводу, что электродные стекла должны содержать как минимум три компонента  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{MO}$  или  $\text{M}_2\text{O}_3$ , где R –щелочной металл, а M –двух или трехвалентный металл,  $\text{R}_2\text{O}$  –может быть смесью двух оксидов щелочных металлов,  $\text{MO}$  –чаще всего  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ . Наиболее эффективной составляющей типа  $\text{M}_2\text{O}_3$  предложили оксид лантана. Введение в состав стекла оксидов бария, цезия, лантана и замена натрия на литий значительно расширяет диапазон  $\text{H}^+$ -функции стеклянного электрода.

Ранее, независимо от назначения, использовалось натрий-кальций-силикатное стекло ЭС-1 (техническое название Корнинг-015) состава:  $\text{SiO}_2$  – 72,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 22,  $\text{CaO}$  – 6 мас. %, а также литиево-магниево-силикатные стекла или литиево-бариево-силикатные стекла. Электроды из этих составов теряют свои свойства при значениях рН растворов выше 10 – 11 и температурах выше 40 – 50°C. Поскольку большинство технологических процессов протекает при значениях рН, равных 13 -14, использование стеклянных электродов в производственных условиях было весьма ограничено.

Области применения стеклянных электродов значительно расширились после получения их на основе литиево-цезиево-лантановых стекол. Они более устойчивы при высоких значениях рН и температур.

Наиболее известным среди них является стекло Perly следующего состава (мол.%):  $\text{SiO}_2$  – 65,  $\text{Li}_2\text{O}$  – 28,  $\text{Cs}_2\text{O}$  – 3,  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 4. Однако отсутствуют сведения об электродных стеклах, устойчиво работающих в области значений рН растворов 14 и более.

В данной научной работе были синтезированы стекла, составы которых базировались на стеклах Perly, но в которых для повышения щелочестойкости вводились оксиды щелочноземельных оксидов за счет снижения кислотного оксида  $\text{SiO}_2$ . Содержание  $\text{SiO}_2$  колебалось в пределах (мол.%) 49 – 57,  $\text{BaO}$  – 0 – 5,  $\text{SrO}$  – 0 – 5. Кроме того, дополнительно вводилось от 1 до 5 мол.%  $\text{ZrO}_2$ . Все стекла синтезировались на основе чистых химических реактивов и аморфного кремнезема в электрической печи при температуре 1350°C. Стекла хорошо провариваются и осветляются. Стекла при термообработке в основном устойчивы к кристаллизации (образуется лишь слабая поверхностная пленка). Температуры начала размягчения стекла 550 - 570°C. Стекла обладают несколько пониженным температурным коэффициентом линейного расширения -  $(80 - 92) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что возможно потребует корректировки. Щелочестойкость стекол определялась путем длительной выдержки стеклянных образцов в растворе 1н  $\text{NaOH}$  (рН=14) по потерям массы через каждые 7 суток в течение 5 недель. В течение первых 7 суток потери массы составили от 0,054 до 0,107 мг/см<sup>2</sup>. Потери снижаются по мере увеличения в составе стекол  $\text{ZrO}_2$ .

#### Литература

1. Б.П. Никольский, Е.А. Матерова Ионоселективные электроды.-Л.: Химия, 1980.-240.
2. Б.П. Никольский, А.А. Белюстин Стеклянные электроды – новые аспекты теории, разработки и применения// Журнал аналитической химии.-1980. - Т. XXXV. – с.2206 – 2222.
3. Справочник по производству стекла/ Под ред. д.т.н. проф. И. И. Китайгородского и С. И. Сильвестровича. – М., 1963, т.2.
4. М.М. Шульц, А.М. Писаревский, С.Е. Волков Электрод, составленный из стекол с ионной и ионно-электронной проводимостями //Физика и химия стекла. – 1981.Т.7№2. – с.426 – 432.
5. Л.В. Стукан, В.С. Бобров О влиянии необменных процессов на электродные характеристики литиевых боросиликатных стекол//Журнал прикладной химии. – 1992. - №9. – с.1934 – 1941.
6. Н.Г. Карпухина, А.А. Киприянов Электродные свойства некоторых щелочно-силикатных стекол//Физика и химия стекла. – 2001. – Т.27№1. – с.101 – 107.
7. Р. Бейтс Определение рН. Теория и практика. – Л.: Химия, 1972. – с.400.
8. Стекло: справочник/ под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – 487 с.
9. Химическая технология стекла и ситаллов: учеб. для вузов/ М. В. Артамонова [и др.]; под общ. ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.