

**Электродные стекла для рН метрических приборов**

Студентка 5 курса 8 гр. Пройдина О.И.

Научный руководитель – Трусова Е.Е.

Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск

Электродные стекла предназначаются для изготовления рабочей (активной) части стеклянного электрода. Активная часть электрода в зависимости от назначения может иметь форму сферы, конуса, иглы и т. д. Наиболее употребительная форма, нашедшая широкое применение в промышленности, – сферическая. Чаще всего изготавливают шарики диаметром 9 – 10 мм [1–2]. В настоящее время основным изготовителем и поставщиком стеклянных электродов для рН-метрических приборов в Республике Беларусь является РУП «Гомельский завод измерительных приборов» (ГЗИП), который выпускает широкий ассортимент стеклянных электродов. Однако в настоящее время далеко не все потребности предприятий Республики в них удовлетворяются. Так, последние испытывают потребность в стеклянных электродах, устойчивых во фторсодержащих средах. Эта потребность удовлетворяется только за счет импорта, в первую очередь из Германии (фирма «Jumo»). Выпускаемые ГЗИП стеклянные электроды во фторсодержащих средах неустойчивы и быстро выходят из строя, теряя электродные свойства.

Электродные стекла для рН метрических приборов, работающих во фторсодержащих средах должны отвечать следующим требованиям:

химическая устойчивость к растворам с фтористыми соединениями, содержащими до 1000 мг фтора в одном литре;

электродное стекло должно припаиваться на газовой горелке и обеспечивать вакуумнопрочный спай с электровакуумным стеклом, имеющим температурный коэффициент линейного расширения  $97 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ;

электродное стекло должно выдуваться в шарик диаметром 9 – 10 мм;

электрическое сопротивление шарика электродного стекла при температуре 25 °С должно быть не более 1000 Мом.

В этих изделиях важной характеристикой является сохранение электродных характеристик при эксплуатации готового изделия.

В настоящей работе разработаны и исследованы стекла на основе стеклообразующей системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-LiF}$  при содержании, мол. %:  $\text{SiO}_2$  58;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1–5;  $\text{LiF}$  1–6;  $\text{ZrO}_2$  0–4;  $\text{La}_2\text{O}_3$  4;  $\text{Li}_2\text{O}$  27;  $\text{K}_2\text{O}$  3. Согласно данным литературы [3–4] добавка фторида в щелочно-силикатные стекла с невысоким содержанием алюминия улучшает металлическую функцию, в частности увеличивает селективность к  $\text{K}^+$ , а в калиевых

системах кроме того отмечено увеличение химической устойчивости. Заключение основаны на предположении о внедрении фторида в алюмокремнеземный каркас с образованием группировок типа  $[AlO_{2/3}F]$ . Введение ограничено 4 мол. %, поскольку введение  $ZrO_2$  более 2 мол. % в электродные стекла приводит к ухудшению их электродных характеристик [5].

Электродные стекла синтезированы в фарфоровых тиглях в газопламенной печи при температуре 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. Все стекла при этих условиях хорошо проварились и осветлились. Исследование кристаллизационной способности стекол в градиенте температур 500 – 1000 °С показало, что все исследуемые стекла имеют узкий интервал кристаллизации в области температур 850 – 930 °С, выше которых стекла полностью растекаются без признаков кристаллизации. Полученные данные обеспечивают возможность обработки стекол на газовой горелке при выдувании шарика из расплавленного стекла и спаивании его с корпусным стеклом. Температурный коэффициент линейного расширения разработанных стекол ( $\alpha_{300}$ ) изменяется в пределах  $(88,9 - 99,8) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ , что допускает возможность спаивания экспериментальных стекол с корпусным стеклом.

Знание температуры начала размягчения разработанных стекол для электродных стекол позволяет судить о том, как будет вести себя данное стекло при термообработке, позволяет установить степень их плавкости, также определяет области практического применения стекол.

Температура начала размягчения исследуемых стекол изменяется в пределах 555 – 590 °С. Фторсодержащие стекла имеют более низкие температуры размягчения, т.к. введение  $LiF$  в стекло приводит к уменьшению степени связанности кремнекислородного каркаса, что в свою очередь проявляется в уменьшении вязкости и температуры размягчения.

Для изучения поведения экспериментальных стекол во фторсодержащих средах были подготовлены образцы в виде штабиков с измеряемой площадью поверхности образцов. Последние предварительно взвешивались и помещались в раствор  $HF$  с концентрацией 1000 мг/л. Измерения потерь массы (в % и мг/дм<sup>2</sup>) стекол производилось после выдержки в растворе  $HF$  заданной концентрации в течение 1, 3, 5, 10, 15, 21 и 28 суток при использовании свежеприготовленного раствора  $HF$  после каждого измерения. В таблице приведены данные по потерям массы в % после выдержки в течение 28 суток.

Таблица – Устойчивость стекол к фторсодержащим средам, 1000мг/л  $HF$

Номер стекла	потери массы % после выдержки в течение						
	1 сут	3 сут	5 сут	10 сут	15 сут	21 сут	28 сут
1	0,82	1,6	2,53	2,78	3,14	3,35	3,53
2	0,41	0,69	1,95	2,3	2,37	2,74	2,88
3	0,81	1,37	2,78	3,34	3,65	4,15	4,41
4	0,73	1,41	3,25	3,45	3,88	4,32	4,56
5	0,61	1,34	2,3	2,75	2,98	3,37	3,56
6	0,70	1,67	2,59	3,42	4,08	4,65	4,78
7	0,45	1,76	2,93	3,60	3,83	3,92	4,01
8	1	1,63	2,41	2,66	2,84	2,99	3,35
9	0,58	1,75	3,40	4,23	4,42	4,62	4,62
10	1,54	4,61	5,51	5,77	5,81	6,04	6,26

Все стекла проявили высокую устойчивость к воздействию  $HF$ , даже при очень длительном воздействии реагента. Наилучшие показатели показывает стекло, с содержанием  $F^-$  4 мол.% и 2 мол.%  $Al_2O_3$ , что может быть обусловлено образованием группировок типа  $[AlO_{2/3}F]$  и встраивание последних в кремнекислородный каркас.

Установлена область оптимальных составов стекол отличающихся технологичностью, высокой устойчивостью к фторсодержащим средам, которые могут быть рекомендованы для изготовления рабочей части стеклянного электрода рН метрических приборов.

#### Литература

1 Справочник по производству стекла / под ред. И.И. Китайгородского, С. И. Сильвестровича. – М.: Стройиздат, 1963. – 423 с.

2 Никольский, Б.П. Стеклянные электроды – новые аспекты теории, разработки и применения / Б.П. Никольский, А. А. Белюстин – Журнал аналитической химии. – 1980. – Т.35.– С. 2206–2222.

3 Киприанов, А.А. Влияние фторидных добавок на электрические характеристики щелочно-силикатных электродных стекол/ А. А. Киприанов, Н. Г. Карпухина // Физика и химия стекла.–2001.–Т.27, №1.–С.108–115.

4 Карпухина, Н.Г. Электродные свойства некоторых фторсодержащих щелочно-силикатных стекол / Н. Г. Карпухина, А.А. Киприанов // Физика и химия стекла.–2001.–Т.27, №1.–С. 101–107.

5 Шульц, М.М. О возможности улучшения характеристик стеклянных электродов для измерения величины рН / М. М. Шульц, Сергеев А.С. – Журнал прикладной химии.– 1986. – Т.59 №11.– С. 2487–2493.