

Открытое акционерное общество «Ратон» выпускает электроды для потенциометрических измерений.

При потенциометрическом (электрометрическом) методе определения активности ионов в растворе необходима электродная система, состоящая из двух электродов:

- измерительный (стеклянный) электрод, который погружается в исследуемый раствор, изменение состава которого сказывается на потенциале этого электрода,
- вспомогательный электрод (сравнения), имеющий постоянный потенциал.

Теория возникновения потенциала на примере стеклянного электрода при определении активности ионов водорода

Стеклянный (измерительный) электрод – это система, включающая небольшой сосуд из стекла с помещенным в него внутренним буферным раствором и токоотводом. Сосуд имеет горловину из изолирующего стекла, на конце которой напаян шарик (мембрана) из специального электродного стекла, обладающего заметной электропроводностью. Токоотводом может служить внутренний хлорсеребряный электрод. Стекло проводит электричество благодаря тому, что в нем могут мигрировать ионы щелочных металлов (натрия или лития), входящие в состав при его синтезе.

На границе токоотвода (внутренний хлорсеребряный электрод) и внутреннего буферного раствора возникает совершенно определенный потенциал. Потенциал возникает и на границе стеклянной мембраны с внутренним раствором. В ходе измерений внутренний раствор, а значит, и сумма внутренних потенциалов остаются постоянными.

Происхождение потенциала стеклянного электрода можно представить так. Когда электрод помещается в анализируемый раствор, в поверхностные слои электродного стекла из анализируемого раствора интенсивно проникают ионы водорода, вытесняя ионы содержащегося в стекле щелочного металла. Энергетическое состояние ионов в стекле и в растворе различно. Это приводит к тому, что ионы водорода так распределяются между стеклом и раствором, что поверхности этих сред (фаз) приобретают противоположные заряды, а между стеклом и анализируемым раствором возникает разность потенциалов. Величина этой разности потенциалов зависит от pH, потому что стремление ионов водорода перейти в стекло зависит от их концентрации в растворе. Чем она больше, тем больше это стремление. Возникающая разность потенциалов так направлена, что она уменьшает стремление ионов водорода переходить в стекло. При определенной концентрации ионов водорода в растворе между стремлением их переходить в стекло и электрическими силами, которые приходится преодолевать, устанавливается равновесие. При этом переход ионов H^+ из раствора в стекло будет осуществляться с той же скоростью, что и обратный переход из стекла в раствор.

Для измерения величины потенциала стеклянного электрода используется вспомогательный электрод (сравнения).

Потенциал вспомогательного электрода при измерении pH практически не меняется, так он зависит от концентрации ионов хлора, которая около системы Ag/AgCl (если электрод хлорсеребряный) задана и остается постоянной. Вспомогательный электрод соединен с анализируемым раствором электролитическим ключом с раствором хлористого калия. Роль этого ключа – обеспечивать проведение тока между исследуемым раствором и вспомогательным электродом, стабилизировать и свести к минимуму потенциал на этой границе.

Графически зависимость ЭДС электродной системы, состоящей из стеклянного и вспомогательного электродов, от величины рН представляет собой прямую линию (рисунок 1).

В очень "кислых" растворах могут наблюдаться «кислотные ошибки», в очень "щелочных" – «щелочные ошибки», т.е. кривая отклоняется от линейного хода. Положение этих отклонений зависит от состава стекла и природы ионов.

На кривой зависимости ЭДС (мВ) от величины рН имеется точка (область), соответствующая такой концентрации определяемого иона, при которой потенциал электрода не зависит от температуры. Это изопотенциальная точка (рисунок 1).

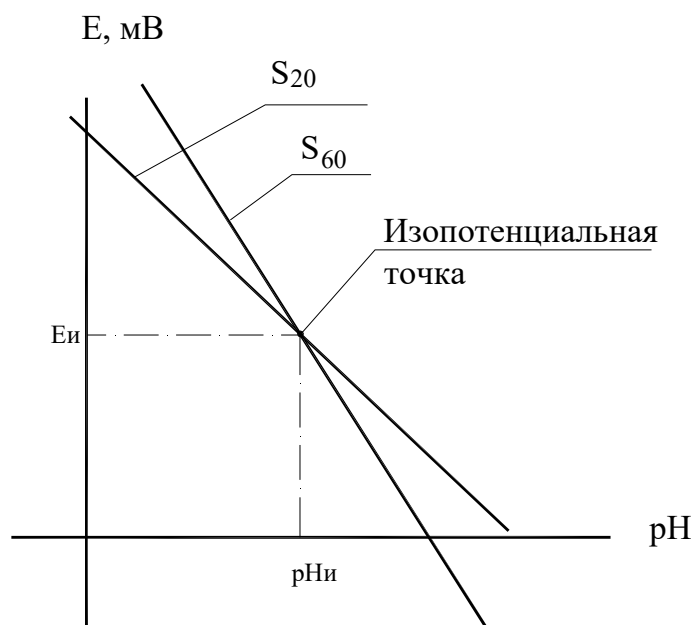


Рисунок 1 - График зависимости ЭДС электродной системы от величины рН

Уравнение прямой – зависимость ЭДС электродной системы, состоящей из стеклянного и вспомогательного электродов, от величины рН (формула Нернста):

$$E = E_0 + S \cdot \lg a, \quad (1)$$

где E – разность потенциалов между измерительным (стеклянным) электродом и вспомогательным электродом, мВ;

E_0 – константа, зависящая в основном от свойств электрода сравнения (стандартный потенциал электрода), мВ;

S – крутизна электродной функции электрода (Нернстовский угловой коэффициент наклона)

$$S = \frac{2,3RT}{nF}, \quad (2)$$

R – газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

n – заряд иона с учетом его знака;

F – Число Фарадея, Кл/моль;

T – абсолютная температура, °К;

a – активность соответствующего иона.

Уравнение Нернста для измерения величины рН можно записать в виде:

$$E = E_{и} + S_t \cdot (pH_t - pH_{и}), \quad (3)$$

где $E_{и}$, $pH_{и}$ – номинальные значения координат изопотенциальной точки электродной системы, состоящей из стеклянного (измерительного) и вспомогательного электродов, соответственно, мВ, рН;

S_t – крутизна водородной характеристики в мВ/рН при температуре t °С

$$S_t = -(54,197 + 0,1984 \cdot t)/n, \quad (4)$$

t – температура анализируемой среды, °С;

n – заряд иона;

pH_t – значение рН буферного раствора при температуре t , °С.

Крутизна электродной системы S_t зависит от температуры. При температуре 25 °С и десятикратном изменении активности определяемого иона она равна по абсолютной величине 59,16 мВ для однозарядных ионов и 29,56 для двухзарядных ионов. Однако обычно крутизна электродной функции меньше теоретического значения, что обусловлено присутствием мешающих примесей или старением жидкостного электрода.

Для удобства оценки реальной крутизны электродной системы $S_{t \text{ реал}}$, как правило, используют безразмерный коэффициент K_S , учитывающий отклонение реальной величины крутизны от теоретического значения:

$$K_S = \frac{S_{t \text{ реал}}}{S_t}, \quad (5)$$

где $S_{t \text{ реал}}$ – реальное значение крутизны электродной функции, мВ/рН;

S_t – теоретическое значение крутизны электродной функции, рассчитанное по формуле (4), мВ/рН.

Коэффициент K_S , в основном равный 0,8...1,2, позволяет учитывать отклонение крутизны электродной системы $S_{t \text{ реал}}$ от теоретического значения.

Электроды стеклянные измерительные могут быть как не запаянной конструкции (рисунок 2), так и запаянной конструкции (рисунок 3).

В стеклянных электродах **не запаянной конструкции** (рисунок 2), особенно при перепадах температур анализируемой среды, может нарушаться герметичность, внутренний буферный раствор взаимодействует не только со стеклом корпуса электрода, но и другими материалами, которые обеспечивают герметичность (резина, смола и др.).

В результате этого внутренний раствор меняет свой состав, что ведет к быстрому изменению контрольного потенциала электрода и изменению координат изопотенциальной точки.

Преимущества электродов запаянной конструкции (рисунок 3).

Внутренний буферный раствор, заполняющий корпус электрода, находится в запаянной стеклянной колбе, он не соприкасается ни с какими другими материалами, кроме стекла, и поэтому сохраняет свой состав даже при резких перепадах температур анализируемой среды, в результате чего потенциал электрода длительное время остается практически без изменений, что положительно сказывается на работоспособности электродов.

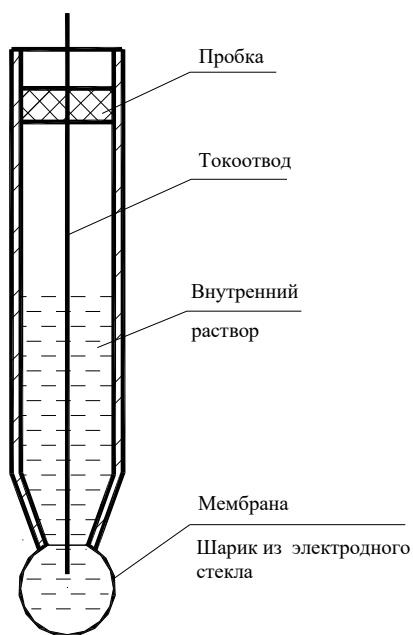


Рисунок 2 - Электрод не запаянной конструкции

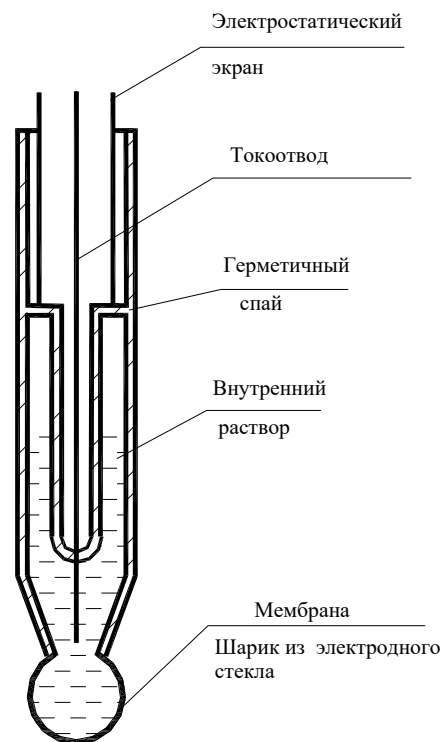


Рисунок 3 – Электрод запаянной конструкции

Наш завод является единственным предприятием на постсоветском пространстве, выпускающим электроды запаянной конструкции.

Открытое акционерное общество «Ратон» выпускает электроды для потенциометрических измерений как измерительные (стеклянные, мембранные, редоксметрические), так и вспомогательные (сравнения).

Для измерения величины рН мы предлагаем использовать наши электроды:
в лабораторных условиях:

- электроды стеклянные запаянной конструкции ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-43-07СР, ЭСЛ-45-11 для температур от 0 до 40 °С;
- электроды стеклянные запаянной конструкции ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-63-07СР, ЭСЛ-15-11 для температур от 25 до 100 °С;
- комбинированные стеклянные лабораторные электроды (состоящие из измерительного и вспомогательного электродов) ЭСКЛ-08М.1, ЭСКЛ-08М для температур от 0 до 50 °С. Изменение диффузионного потенциала на электролитическом ключе вспомогательного электрода при переносе электрода из кислоты в щелочь не превышает ± 1 В;

в промышленных условиях:

- электроды стеклянные запаянной конструкции ЭСП-04-14 для температур от 0 до 40 °С;
- электроды стеклянные запаянной конструкции ЭСП-01-14 для температур от 25 до 100 °С;
- электрод стеклянный запаянной конструкции ЭСП-31-06 для температур от 70 до 150 °С;

специальные электроды:

- электрод стеклянный **5M2.840.019** запаянной конструкции - для анализаторов АН-72529, АН-7560, АН-7529М, АН-7560М;

- электрод стеклянный **5M2.840.074** запаянной конструкции - для анализаторов АС-7932, АС-7932М.

Мы также выпускаем:

ионоселективные стеклянные электроды:

- электроды стеклянные **ЭСЛ-51-07, ЭСЛ-51-07СР** запаянной конструкции - для измерения **активности ионов натрия Na^+** и **ионов серебра Ag^+** ;

- электрод стеклянный **ЭС-10-07** запаянной конструкции - для измерения **активности ионов натрия Na^+ в химически обессоленной воде и конденсате пара котлов высокого давления;**

- электрод сульфидсеребряный **ЭСС-01** – для определения концентрации **сульфид-иона S^{2-}** в промышленных условиях, в том числе в сульфатных щелоках целлюлозно-бумажного производства, а также для измерения **активности ионов серебра Ag^+** ;

ионоселективные мембранные электроды:

- электрод аргентитовый **ЭА-2** – для измерения активности **сульфидных ионов (величины pS)** и может быть применен в промышленных датчиках при автоматическом контроле концентрации сульфидных ионов pS в водных растворах. Применяется в выпускаемом нами сигнализаторе СЦ-2;

- электроды мембранные **ЭМ-I-01, ЭМ-I-01СР** - для измерения **активности ионов I^-** ,

- электроды мембранные **ЭМ-CN-01, ЭМ-CN-01СР** - для измерения **активности ионов CN^-** ; могут применяться в химической и золотодобывающей промышленности, при анализе и очистки сточных вод гальванических цехов, на обогатительных фабриках, в процессах флотации с применением цианистых солей. Электрод ЭМ-CN-01 применяется в выпускаемом нами сигнализаторе СХ-2;

- электроды мембранные **ЭМ-Cl-01, ЭМ-Cl-01СР** - для измерения **активности ионов Cl^-** могут применяться в химической промышленности при контроле технологических процессов, при анализе и очистке сточных вод гальванических цехов, в научных исследованиях, медицине;

- электроды мембранные **ЭМ-NO₃-07, ЭМ-NO₃-07СР** - для измерения **активности ионов NO_3^-** ; могут применяться для анализа почв, продукции растениеводства, пищевой промышленности; могут быть использованы в лабораторной практике в различных отраслях промышленности, биологии, медицины, охраны окружающей среды. Электрод ЭМ-NO₃-07СР применяется в выпускаемом нами нитратомере pNO_3-07 .

Для измерения **окислительно-восстановительных потенциалов** выпускаем электроды, как с использованием драгоценных металлов, так и со специальным электродным стеклом: **ЭПВ-1, ЭПВ-1СР, ЭТП-02, ЭПЛ-02, ЭО-01**.

Электроды **ЭПВ-1, ЭПВ-1СР, ЭПЛ-02** являются наиболее распространенными электродами. В обратимых окислительно-восстановительных системах позволяют проводить определение концентраций компонентов до 10^{-5} н.

В сравнении с электродом ЭТП-02 имеют меньшую чувствительность к примесям и большой срок службы, в особенности при повышенных температурах и в средах, содержащих твердые частицы. Однако газообразные кислород и водород, каталитические яды оказывают влияние на потенциал электрода. Электроды имеют ограничения по шкале окислительных потенциалов, прежде всего в области сред с низкими окислительными потенциалами из-за обратимой системы H_2 / H^+ на платине.

Электрод ЭТП-02 обладает высокой чувствительностью и малой поляризуемостью за счет того, что индикаторная часть выполнена из мелкодисперсной платины. Это позволяет в ряде случаев проводить измерения в малобуферных растворах систем. Высокая чувствительность электрода из-за активности мелкодисперсной платины к газообразным водороду и кислороду, а также к ядам (соединениям серы, мышьяка, ртути) ограничивает его использование в разбавленных растворах и растворах, содержащих газообразные водород и кислород, каталитические яды.

Электрод ЭО-01 (с электронно-проводящим электродным стеклом) в большинстве растворов обратимых редокс систем имеет меньшие токи обмена, чем платиновая проволока. Как и с электродами ЭПВ-1, с электродом ЭО-01 можно проводить определение концентраций в обратимых системах вплоть до концентраций 10^{-5} н, но время установления равновесных потенциалов несколько больше. Для электрода ЭО-01 не характерны каталитические эффекты, не проявляется влияние газообразных кислорода и водорода. Электрод позволяет производить измерения в растворах со слабо выраженными окислительно-восстановительными свойствами (в растворах с относительно низкой буферной емкостью). Из-за сравнительно невысокой химической устойчивости электродного стекла ограничена область применения электрода ЭО-01 по величине рН (от 3 до 11 рН при прямых потенциометрических измерениях).

Преимущества наших стеклянных электродов

Мы выпускаем измерительные стеклянные электроды с внутренним заполнением - запаянной конструкции, о преимуществах электродов запаянной конструкции говорилось ранее.

Кроме того, для исключения влияния статического электричества на показания измерительных высокоомных лабораторных электродов: ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-43-07СР, ЭСЛ-63-07, ЭСЛ-63-07СР, ЭСЛ-45-11, ЭСЛ-15-11, ЭСЛ-51-07, ЭСЛ-51-07СР, ЭС-10-07, а также ЭСП-31-06, мы используем не только бесшумный экранированный коаксиальный кабель с сопротивлением изоляции более $1 \cdot 10^{12}$ Ом, но и экранируем внутреннюю часть электрода металлическим экраном, что уменьшает дрейф потенциала.

В эксплуатационных документах мы указываем линейный диапазон ионной характеристики электродов не только для температур 25 °С (20 °С), но и для максимальных температур анализируемой среды (требование государственных стандартов), что позволяет потребителю правильно выбрать необходимый для своих условий электрод, в то время как другие изготовители нормируют линейный диапазон ионной характеристики только для температуры 25 °С.

В нормативных и эксплуатационных документах на измерительные электроды мы указываем оптимальные диапазоны по температуре анализируемой среды и пределам измерений, что позволяет потребителю правильно выбрать электрод для обеспечения длительной эксплуатации электродов без ухудшения их характеристик.

Для всех стеклянных **pH-электродов** мешающими ионами являются ионы щелочных металлов – в основном ион натрия, поэтому мы **нормируем верхние значения линейного диапазона водородной характеристики pH-электродов при мешающем влиянии ионов натрия, равном 0,1 моль/л** (требование государственных стандартов).

В отсутствии мешающих ионов большинство стеклянных pH-электродов имеют линейную функцию вплоть до pH = 14.

Кроме измерительных электродов наш завод выпускает вспомогательные электроды (сравнения) как для промышленных условий, так и для лабораторных.

Это лабораторные электроды **ЭВЛ-1М3.1, ЭВЛ-1М4**, промышленные **ЭВП-08, ЭХСВ-1**, электроды **5М2.840.072** для анализаторов АН-7529, АН-7560, АН-7529М, АН-7560М и АС-7932, АС-7932М.

Мы также выпускаем единственный на постсоветском пространстве образцовый электрод сравнения 2-го разряда ЭСО-01 по ГОСТ 17792-72.

Вспомогательные электроды (сравнения) ЭВЛ-1М3.1, ЭВЛ-1М4, ЭВП-08, ЭХСВ-1 и ЭСО-01, выпускаемые заводом, являются насыщенными хлорсеребряными, поэтому потенциал электродов стабильный, не зависит от изменения концентрации внутреннего раствора при изменении температуры, температурный коэффициент потенциала электродов не меняет свой знак в зависимости от температуры раствора.

Потенциалообразующая часть лабораторных электродов расположена в верхней части корпуса электродов и не погружается в контролируемый раствор, поэтому влияние температуры контролируемого раствора минимально.

Через электролитический ключ вспомогательного электрода осуществляется связь вспомогательного электрода с анализируемым раствором. На электролитическом ключе возникает диффузионный потенциал. Диффузионный потенциал вспомогательного электрода различается в зависимости от конструкции электролитического ключа и скорости истечения электролита через электролитический ключ. При низкой или неравномерной скорости истечения электролита через ключ меняется диффузионный потенциал, что приводит к неправильным измерениям. При проведении точных измерений надо заботиться о постоянстве диффузионных потенциалов.

Практика утверждает, что при использовании ключей с небольшой скоростью истечения диффузионный потенциал нестабилен. Причиной нестабильности диффузионного потенциала керамических ключей может быть также закупорка пор солевого мостика грязью, осадками или кристаллами хлористого калия. Изменение диффузионного потенциала на керамическом ключе может достигать 12 мВ.

В наших лабораторных вспомогательных электродах **ЭВЛ-М3.1, ЭВЛ-1М4**, а также комбинированных лабораторных электродах **ЭСКЛ-08М, ЭСКЛ-08М.1** электролитический ключ выполнен таким образом, что **изменение диффузионного потенциала на ключе при переносе электрода из кислоты в щелочь (и наоборот) не превышает ±1 мВ**, что важно при проведении точных анализов.

Использование электродов с керамическими ключами при проведении анализов с использованием магнитной мешалки и потенциометрическом титровании также проблематично, так как наблюдается дрейф потенциала и невозможно определить конечную точку титрования.

При использовании электродов нашего изготовления: вспомогательных ЭВЛ-1М3.1, ЭВЛ-1М4 и комбинированных электродов ЭСКЛ-08М, ЭСКЛ-08М.1 указанные дефекты не наблюдаются.

Если вытекающий из вспомогательных лабораторных электродов раствор КСl является мешающим (например, для измерения активности ионов Cl^-), то наш завод выпускает:

- специальный электролитический ключ 1Е5.184.412 для электрода ЭВЛ-1М3.1;
- электролитическую ячейку 1Е5.184.307 для электрода ЭВЛ-1М4.

Конструкция ключа (ячейки) практически исключает попадание в исследуемые растворы хлористого калия, вытекающего из вспомогательных электродов. Эти ключи (ячейки) очень просто отмыть от заливаемого в них раствора и можно использовать для многих вспомогательных электродов.

При таких измерениях в соответствии с рисунком 4 измерительный электрод (1) помещается в стакан (3) с анализируемым раствором (2) непосредственно, а вспомогательный электрод (4) - через электролитический ключ (ячейку) (5). Тип раствора, заливаемого при этом в электролитический ключ (ячейку) (5), определяется указаниями в паспортах на применяемые измерительные ионоселективные электроды или исследователем.

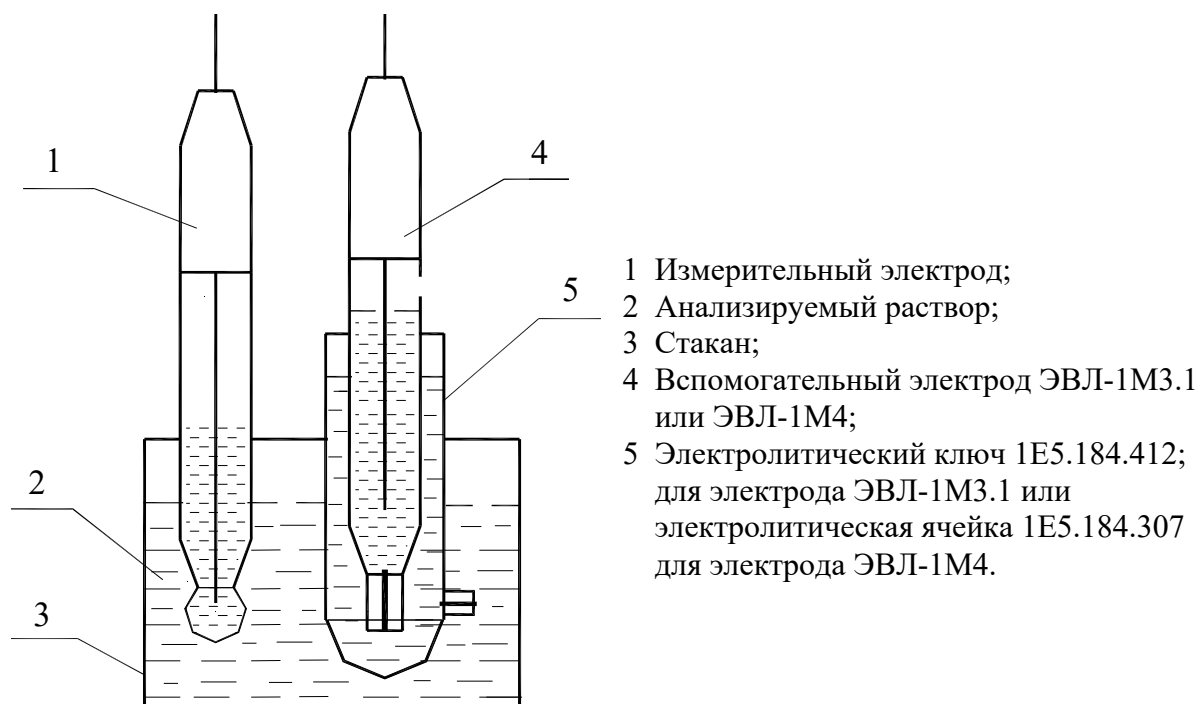


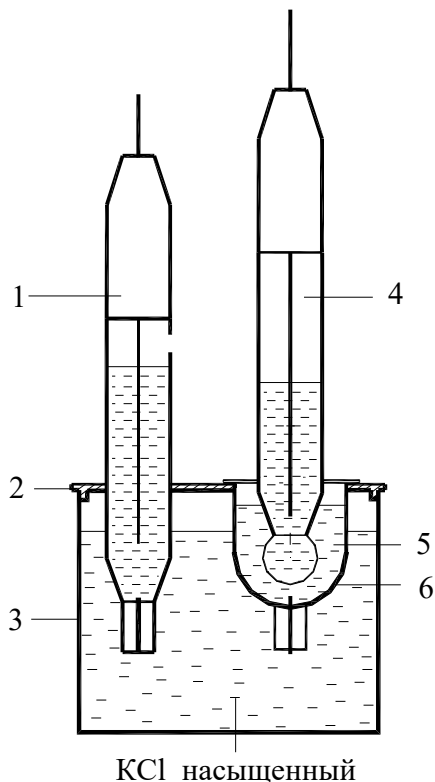
Рисунок 4 - Проведение измерений в растворах, если вытекающий раствор КСl является мешающим

При проведении измерений необходимо соблюдать следующие условия:

- уровень раствора в электролитическом ключе (5) должен быть выше уровня анализируемого раствора (2) в стакане (3),
- уровень раствора КСl в электроде (4) должен быть выше уровня раствора в электролитическом ключе (5).

Наши серийно выпускаемые измерительные электроды можно использовать и для проведения измерений в пробах малого объема.

Для этого мы выпускаем специальные ячейки для микроизмерений (рисунок 5), которые входят в комплект поставки приборов таких приборов, как И-160.



1. Вспомогательный электрод ЭВЛ-1М3.1 или ЭВЛ-1М4;
2. Специальная крышка;
3. Стакан;
4. Измерительный электрод;
5. Микродоза - анализируемый раствор;
6. Электролитический ключ 5М5.129.001.

Рисунок 5 - Проведение измерений в пробах малого объема (микроизмерения)

Они представляют собой стакан (3) с крышкой (2), в которой имеются отверстия для установки вспомогательного электрода (1), термометра или термокомпенсатора и электролитического ключа (6).

Электролитический ключ для микроизмерений (6) имеет форму цилиндра со сферическим дном, в нижней части которого имеется небольшое удлинение с впаянной нитью, обеспечивающей электрическую связь электролитического ключа со вспомогательным электродом.

В соответствии с рисунком 5 микродоза (анализируемый раствор) и рабочая часть измерительного электрода помещаются в полую часть ключа (6), а вспомогательный электрод погружается в стакан (3), заполненный насыщенным раствором KCl. Уровень раствора KCl в стакане (3) должен быть таким, чтобы обеспечивать надежный контакт с нитью электролитического ключа (6), а уровень анализируемого раствора в ключе (6) – выше уровня раствора KCl в стакане.

Выпускаемые нашим предприятием электроды соответствуют основополагающим стандартам по электродной продукции: ГОСТ 17792-72, ГОСТ 16287-77, ГОСТ 16286-84, СТБ 1047-97 и СТБ 1048-97.

Наличие собственных уникальных производств изготовления электродов, процесс подготовки производства, выбора материалов, строжайшее соблюдение техпроцессов, пооперационный контроль каждой операции при изготовлении электродов позволяет изготавливать продукцию высокого качества.