



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76240

(13) C2

(51) МПК (2006)

G01N 27/333

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ЕЛЕКТРОД ДЛЯ ВИМІРУ pH

1

2

(21) 20040604304

(22) 03.06.2004

(24) 17.07.2006

(46) 17.07.2006, Бюл. № 7, 2006 р.

(72) Александров Юрий Леонидович, Поспелов
Олександр Петрович, Сахненко Микола Дмитро-
вич, Стародуб Володимир Олександрович, Пишкін
Олег Степанович, Камарчук Геннадій Васильович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", ФІ-
ЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕ-
РАТУР ІМ. Б.І. ВЕРКІНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ, ХАРКІВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ.
В.Н.КАРАЗІНА

(56) SU 1800354, 07.03.1993

SU 1689838, 07.11.1991

WO 03046539, 05.06.2003

EP 0709669, 01.05.1995

US 4816131, 28.03.1989

JP 9218189, 19.08.1997

US 4871680, 03.10.1989

Справочник по электрохимии/ Сухотин А.М. - Л:
Химия, 1981. - С. 46-51(57) 1. Электрод для измерения pH, который содержит корпус,
твёрдую мембрану, струмовідвід, занурені в дослі-
джуваний розчин, який відрізняється тим, що як
мембрана використана аніон-радикальна сіль
7,7,8,8-тетраціаноксидометана, що розміщена на
торці струмовідводу.2. Электрод за п. 1, который відрізняється тим, що
твёрдая мембрана розміщена на струмовідводі за
допомогою наплавлення аніон-радикальної солі
7,7,8,8-тетраціаноксидометану.3. Электрод за п. 1, который відрізняється тим, що
материалом струмовідводу є латунь.4. Электрод за п. 1, который відрізняється тим, що
материалом струмовідводу є медь.

Винахід відноситься до галузі вимірювання кислотності розчинів (pH) і може бути використаний для потенціометричних вимірів активності іонів водню в аналітичній і фізичній хімії, при контролі складу рідких середовищ у медицині, агрохімії, ґрунтознавстві, океанології, різних галузях промисловості. Величина pH - це одна з найбільш важливих характеристик рідких середовищ. Велика кількість дослідницьких і технологічних задач пов'язано з безперервним контролем цього параметра в широкому діапазоні його значень. У той же час електроди з вузьким діапазоном робочих характеристик створюють ряд технічних незручностей і знижують вірогідність одержуваної інформації. Потреба в мініатюрних електродах різної конфігурації також висуває особливі вимоги до їх конструкції і надійності. Відомі скляні електроди для виміру pH [1]. Електродноактивним матеріалом є тонка скляна мембрана, селективна до іонів водню. Робочий діапазон таких електродів у середньому 1-10 одиниць pH. До їхніх недоліків варто віднести: неможливість використання електрода в сильно кислих (pH менше 1) і в сильно лужних (pH більше

12) розчинах; крихкість скляної мембрани приводить до її руйнування і виходу електрода з ладу; дуже високий опір електрода (1... 500 МОм) обумовлює використання вольтметрів з високим входним опором при вимірі pH. Наявність внутрішнього хлоридсрібного електрода порівняння ускладнює конструкцію. Такий електрод складно зробити мініатюрним і розташувати у важкодоступних місцях обладнання. Крім того, необхідно забезпечувати постійний контакт внутрішнього розчину з поверхнею мембрани, що обмежує застосування електрода і вимагає його використання тільки у вертикальному положенні мембраною униз. Відомий також електрод для виміру pH [2], що містить індиферентний струмопровідний елемент, виконаний з композита, що містить 25-50 мас.% хінгідрона і 75-50 мас.% порошку графіту, зв'язаних полівінілформальдегідним клеєм. Недоліком наведеного електрода є вузький діапазон pH (1.0... 8), використання в якості індиферентного струмопровідного елемента багатокomпонентної композиції на основі полівінілформальдегідного клею, що виключає можливість вимірів в органічних розчинни-

(13) C2

(11) 76240

(19) UA

ках. Найбільш близьким із відомих електродів для виміру рН до заявленого по технічній сутності є електрод для виміру рН [3], що містить корпус, тверду мембрану і струмовідвід, занурені в досліджуваний розчин. Електродноактивним матеріалом мембрани служить тридодециламін. Недоліками цього електрода є: великий електричний опір; наявність усередині електрода буферного розчину й електрода порівняння обумовлюють його роботу у вертикальному положенні; використання в мембрані 4 компонентів (тридодециламіна, полівінілхлориду, дибутилсебасата і тетрабората натрію) ускладнює виготовлення мембрани й перешкоджає забезпеченню її стабільних характеристик; недостатньо широкий діапазон рН обмежує область застосування електрода; дефіцитність речовин, що входять до складу мембрани, підвищує вартість електрода. Задача винаходу полягає в поліпшенні робочих характеристик електрода для виміру рН. Поставлена задача вирішується в такий спосіб. У відомому електроді для виміру рН, що включає корпус, тверду мембрану і струмовідвід, занурені в досліджуваний розчин, мембрана виконана з чотирьох компонентів. Відповідно до винаходу як електродно-активний матеріал мембрани використана аніон-радикальна сіль 7,7,8,8-тетраціанохіно-диметана, що розміщена на струмовідводі. Нанесення мембрани на струмовідвід здійснюють за допомогою наплавлення цієї солі, а матеріалом струмовідводу є, наприклад, метал або сплави металів (мідь, алюміній, латунь). Функціональне призначення сукупності ознак, що заявляються, полягає в тому, що виконання мембрани з аніон-радикальної солі 7,7,8,8-тетраціанохінодиметана дозволило зменшити число компонентів мембрани з чотирьох до одного, значно зменшити електричний опір, розширити область використання електрода за рахунок можливості довільного розташування в просторі і зменшення розмірів. Фізико-хімічні властивості аніон-радикальної солі 7,7,8,8-тетраціанохінодиметана дозволили розширити діапазон виміру рН. Суть запропонованого винаходу пояснюється рисунком (фіг. 1), на якому показаний електрод для виміру рН. Електрод містить корпус 1, виконаний з діелектричного матеріалу, стійкого в агресивних середовищах, струмовідвід

2, наприклад, мідь, мембрану 3, виконану з аніон-радикальної солі 7,7,8,8-тетраціанохінодиметана. Електрод, що заявляється, для виміру рН працює таким чином. Для виміру рН розчинів використовується система, що складається з електрода для виміру рН і допоміжного електрода порівняння, наприклад, хлоридсрібного, що знаходяться в ємності з досліджуваним розчином. На межі мембрана електрода для виміру рН - розчин формується електричний потенціал, величина якого лінійно залежить від рН розчину. Для проведення кількісного визначення концентрації іонів водню (рН) у ємність з розчином, що аналізується, занурюють запропонований електрод для виміру рН, у якого в якості мембрани на торці струмовідводу розміщена аніон-радикальна сіль 7,7,8,8-тетраціанохінодиметана, а як струмовідвід використана, наприклад, мідь. При цьому в цій же ємності встановлюють електрод порівняння, наприклад, хлоридсрібний. Електроди підключають до високоомного вольтметра або рН-метра, наприклад, типу рН-150, і проводять вимір величини електрорушійної сили (ЕРС). Можливість використання електрода, що заявляється, для виміру рН у промисловості підтверджується результатами, приведеними в таблиці 1. Згідно з цими даними електрод має прямолінійну електродну рН функцію в інтервалі рН 0...14 (концентрація іонів водню $1,0 \dots 1 \cdot 10^{-14} \text{ М}$).

Основні електроаналітичні параметри запропонованого і відомого електродів для виміру рН представлені в таблиці 2. Таким чином, електрод, що заявляється у порівнянні з прототипом має більш високі робочі характеристики: він має прямолінійну електродну функцію в інтервалі концентрацій іонів водню $1 \cdot 10^{-14} \dots 1,0 \text{ М}$, високу хімічну стійкість у кислих і лужних середовищах, допускає довільне розташування в просторі. Електрод, що заявляється, має в 100 разів більш низький електричний опір.

Крім цього, аніон-радикальна сіль 7,7,8,8-тетраціанохінодиметана є доступним електродно-активним матеріалом мембрани. Усе це дозволяє використовувати електрод, як у лабораторних умовах, так і в промисловості, наприклад, при визначенні концентрації іонів водню в різних технологічних середовищах.

Таблиця 1

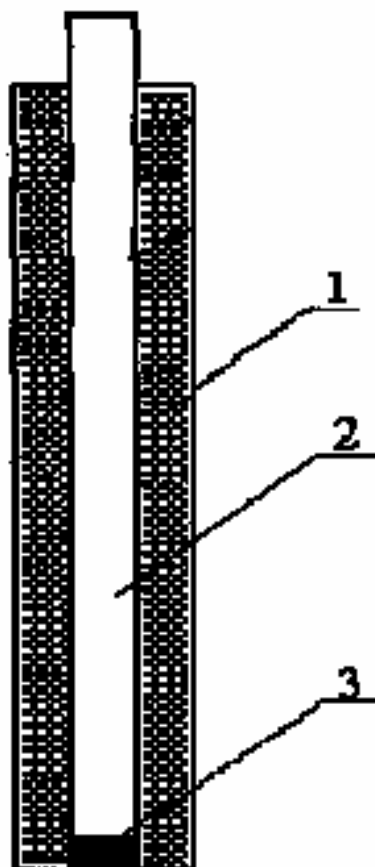
Залежність потенціалу електрода для виміру рН від величини рН

Концентрація іонів водню, М	Величина рН	Потенціал по хлоридсрібному насиченому електроду, Е, мВ	Розчин для виміру рН
1,0	0	198±1	1,0 М НСІ
0,1	1,01	158±1	0,1 М НСІ
2,14.10 ⁻²	1,67	120±1	0,05 М тетраоксалат калію
2,76.10 ⁻⁴	3,56	47±1	Насичений розчин калію виннокислого
9,79.10 ⁻⁵	4,01	27±1	0,05 М калій фталевокислий кислий
1,38.10 ⁻⁷	6,86	-70±0,5	0,025 М калій фосфорнокислий
6.63.10 ⁻¹⁰	9,18	-152±2	0,01 М натрій тетраборнокислий
3,54.10 ⁻¹³	12,45	-284±4	Насичений розчин гідрату окису кальцію
1.10 ⁻¹⁴	14,00	-334±2	1,0 М NaOH

Таблиця 2

Основні електроаналітичні параметри запропонованого і відомого електродів для виміру рН

Характеристика електрода для виміру рН	Прототип	Електрод, що заявляється
Мембрана	Тридодециламін, дибутилсебасат, тетраборат натрію, полівінілхлорид	Аніон-радикальна сіль 7,7,8,8-тетраціанохіно- диметана
Розташування електрода	Вертикальне, мембраною вниз	Довільне
Внутрішній розчин	0,25 М KH_2PO_4 +0,25 М Na_2HPO_4	Відсутній
Діапазон рН	5,5...10,8	0...14
Діапазон концентрацій іонів водню	$3,2 \cdot 10^{-6}$... $1,6 \cdot 10^{-11}$ М	1,0 ... $1 \cdot 10^{-14}$ М
Електричний опір	2,4.106 Ом	2,0.104 Ом



Фіг. 1