

Kazimierz SYKUT, Anna KUSAK

**Natriumselektive Glasmembran-Elektroden aus Lithium-Aluminium-Silikat-Gläsern
mit Zusätzen von TiO_2 und ZrO_2**

Jonoselektywne elektrody sodowe ze szkła litowo-glinowo-krzemianowych domieszkowanych
 TiO_2 i ZrO_2

Натрийселективные электроды из стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
с примесью TiO_2 и ZrO_2

In natriumselektiven Glasmembran-Elektroden werden die potentialbildenden Eigenschaften von Membranen, die aus Gläsern des Typs LAS (Lithium-Aluminium-Silikat-Glas) hergestellt werden, ausgenutzt [1, 2, 3].

Die Gläser des Typs LAS sind den Gläsern des Typs NAS aufgrund einer höheren Selektivität in bezug auf das Natriumion sowie hinsichtlich der niedrigeren Temperaturen des Glasschmelzen, überlegen.

Die Auswertung von Literaturangaben, die eine Korrelation zwischen der Glaszusammensetzung und seiner Eigenschaften betrifft, führt zu der Schlußfolgerung, daß die Herstellung von LAS-Gläsern mit Zusätzen und mit günstigeren Anwendungsparametern als die reiner LAS-Gläser möglich ist. Ähnliche Schlußfolgerungen ergeben sich aus der Theorie der Kraft des Anionenfeldes, da der richtige Zusatz die Kraft des Anionenfeldes in gewünschter Richtung ändern kann [4].

Die vorliegende Arbeit stellt die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Beimischung von Titan- und Zirkondioxiden zu den LAS-Gläsern, vor. Vorausgesetzter Effekt der Beimischung sollte die Erhaltung von solchem Glas sein, das eine hohe Selektivität in bezug auf die Natriumionen und eine Verbesserung der Glaseigenschaften solcher wie die Erniedrigung der Schmelztemperatur und die Verbreiterung des Temperaturbereiches, entsprechend des Formens von Glasmembranen, aufweist. Man kann noch hinzufügen, daß man in Labor-Silitstaböfen lediglich solche Gläser vorbereiten kann, deren Schmelztemperatur 1400°C nicht überschreitet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung von Gläsern dienten die in hohem Grad zerkleinerten Präparate: Li_2CO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 . Oxidkomposition wurde durch eine genaue Vermischung entsprechender Mengen einzelner Komponenten vorbereitet.

Das Glasschmelzen wurde in einer Pt-Ir-Verdampfungsschale, die sich in einem Silitstabofen befand, bei einer Temperatur von 1400°C , ausgeführt. Das Glasschmelzen dauerte in der Regel 24-36 Stunden, um die Herstellung einheitlicher und klarer Glasmassen abzusichern. Aus so vorbereitetem Glas wurden die Membran-Elektroden geformt. Der Untersuchungszyklus von Glasmembran-Elektroden ist in der Abb. 1 dargestellt worden.

Die Selektionierung beruht auf der Elektrodenauswahl von richtig geformten Glashalbkugeln (entsprechende Abmessungen, Dicke der Membran, Einheitlichkeit des Glases). Danach wurden die ausgewählten Elektroden mit einer Elektrodenlösung (0,2 M NaCl + Phthalpuffer) gefüllt, die Bezugselektroden Ag/AgCl eingeführt, verschlossen und die Kontaktenden montiert [12]. Die so vorbereiteten Elektroden wurden 7-14 Tage in einer 0,1 M NaCl-Lösung konditioniert, und anschließend wurde der Widerstand nach der Methode der Aufladung des Kondensators mit Hilfe des Elektrodendurchflußstromes bestimmt [5]. Für die weiteren

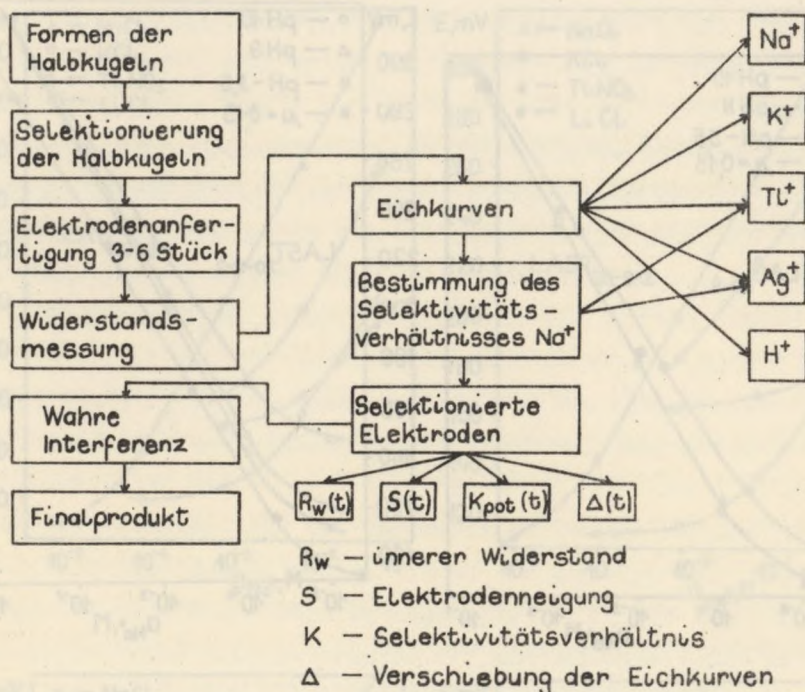


Abb. 1. Untersuchungsschema

Messungen wurden nur solche Elektroden verwendet, bei denen der Widerstand in den Grenzen von 50–150 M Ω lag.

Die weitere Untersuchungsetappe war die Bestimmung des Verlaufes der Eichkurven für eine Reihe von Metallionen. Die Messungen wurden für reine Lösungen sowie für Lösungen von einer bestimmten Ionenstärke durchgeführt. Besondere Aufmerksamkeit lasst man dem Konzentrationseinfluß der H^+ -Ionen auf die Empfindlichkeit der Elektroden ein. Aus den erhaltenen Werten wurde das Selektivitätsverhältnis errechnet. Im allgemeinen besitzen alle Elektroden der gegebenen Serie stark angenäherte Verläufe der Eichkurven.

Um die analytische Eignung der erhaltenen Elektroden eindeutig festzulegen, wurden die sog. wirklichen Interferenzen in gemischten Lösungen für das Ionenpaar Na-K bestimmt.

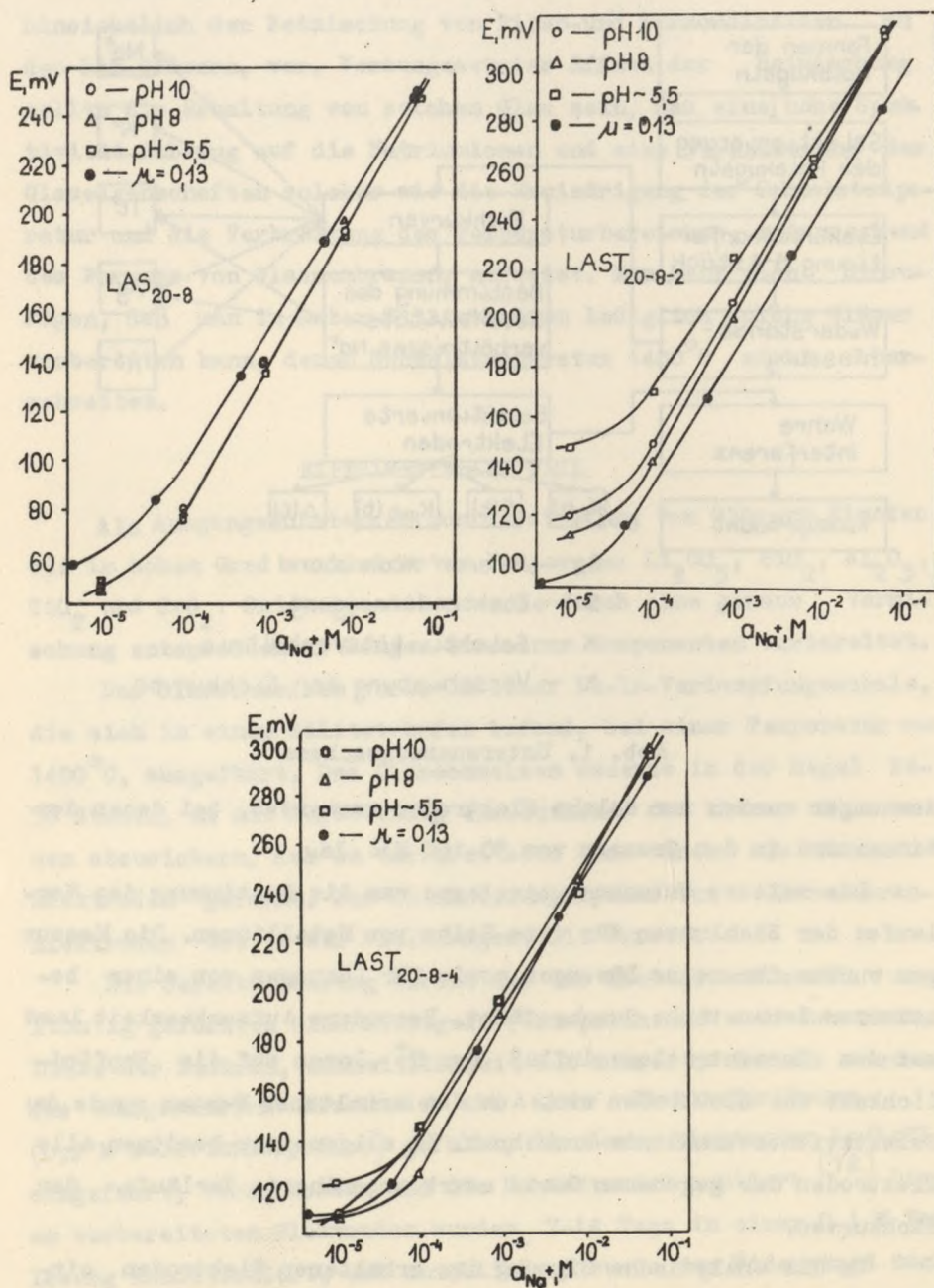


Abb. 2. Abhängigkeit des Potentials der Glaselektrode von der Aktivität der Natriumionen

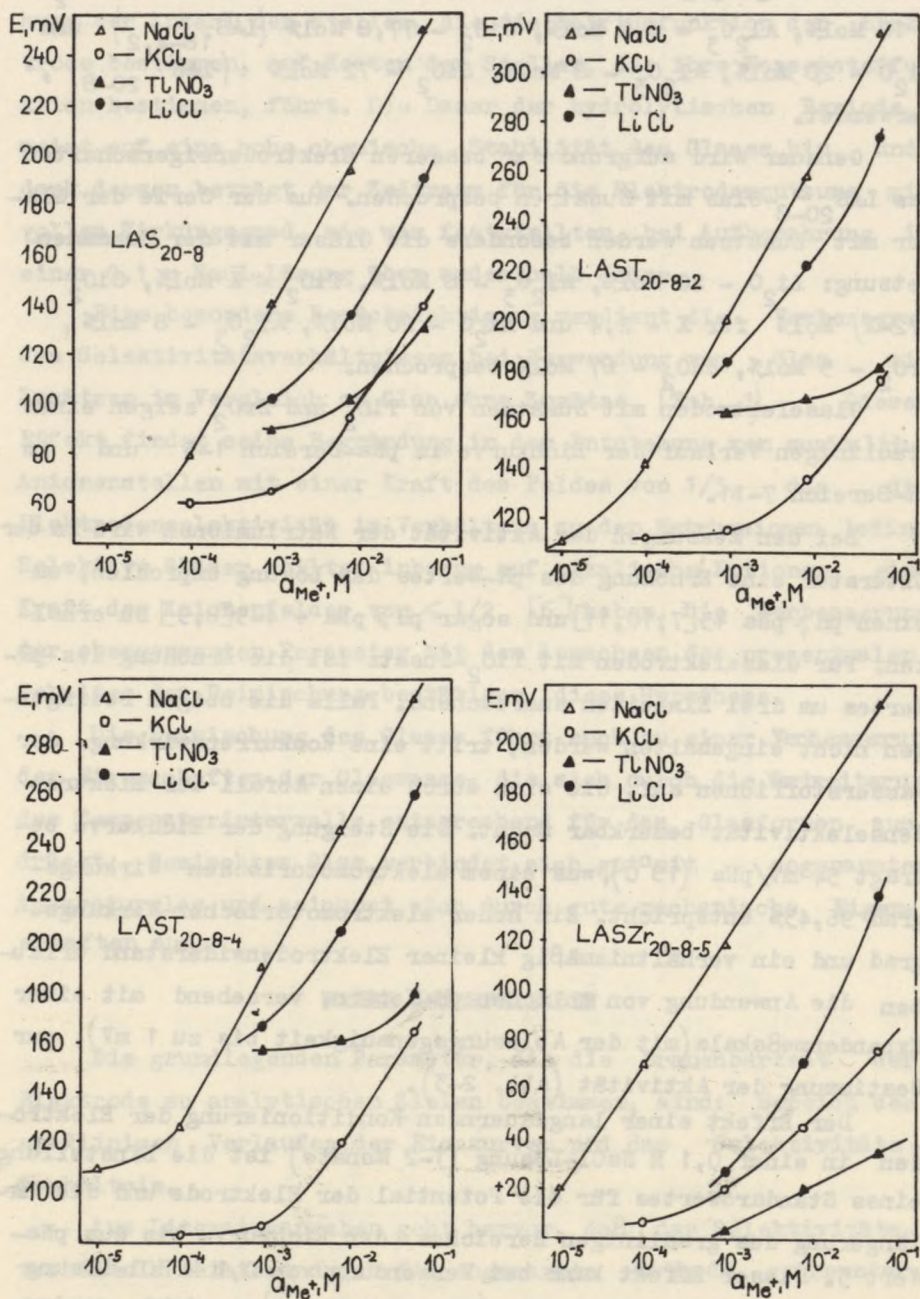


Abb. 3. Abhängigkeit des Potentials der Glaselektrode von der Aktivität verschiedener Ionen

Als Ausgangsglas wurde Glas mit einer Zusammensetzung: Li_2O - 18 Mol%, Al_2O_3 - 4,2 Mol%, SiO_2 - 77,8 Mol% (LAS_{18-4,2}) und Li_2O - 20 Mol%, Al_2O_3 - 8 Mol%, SiO_2 - 72 Mol% (LAS₂₀₋₈), verwendet.

Genauer wird aufgrund der besseren Elektrodeneigenschaften das LAS₂₀₋₈-Glas mit Zusätzen besprochen. Aus der Serie der Gläser mit Zusätzen werden besonders die Gläser mit der Zusammensetzung: Li_2O - 20 Mol%, Al_2O_3 - 8 Mol%, TiO_2 - X Mol%, SiO_2 (72-X) Mol% für X = 2,4 und Li_2O - 20 Mol%, Al_2O_3 - 8 Mol%, ZrO_2 - 5 Mol%, SiO_2 - 67 Mol% besprochen.

Glaselektroden mit Zusätzen von TiO_2 und ZrO_2 zeigen einen gradlinigen Verlauf der Eichkurve im pNa-Bereich 1-5 und im pH-Bereich 7-11.

Bei den Messungen der Aktivität der Natriumionen wird in der Literatur eine Erhöhung des pH-Wertes der Lösung empfohlen, um einen $\text{pH} \gg \text{pNa} + 3$ [7,10,11] und sogar $\text{pH} \gg \text{pNa} + 4-5$ [8,9] zu erhalten. Für Glaselektroden mit TiO_2 -Zusatz ist die Erhöhung des pH-Wertes um drei Einheiten ausreichend. Falls die obigen Bedingungen nicht eingehalten werden, tritt eine Konkurrenzwirkung der Wasserstoffionen auf, die sich durch einen Abfall der Elektroden Selektivität bemerkbar macht. Die Steigung der Eichkurve beträgt 54 mV/pNa (13°C), was einem elektromotorischen Wirkungsgrad 96,43% entspricht. Ein hoher elektromotorischer Wirkungsgrad und ein verhältnismäßig kleiner Elektrodenwiderstand erlauben die Anwendung von üblichen pH-Metern, versehen mit einer Expandermeßskala (mit der Ablesungsgenauigkeit bis zu 1 mV), zur Bestimmung der Aktivität (Abb. 2-3).

Der Effekt einer langdauernden Konditionierung der Elektroden in einer 0,1 M NaCl-Lösung (1-2 Monate) ist die Einstellung eines Standardwertes für die Potential der Elektrode und die Verlängerung des gradlinigen Bereiches der Eichkurve bis zum pNa-Wert 5. Dieser Effekt kann bei Verwendung von 0,1 M HCl-Lösung zur Konditionierung schneller (bis zu 1 Monat) erreicht werden. Die Verlängerung des gradlinigen Abschnittes der Eichkurven der Elektroden sowie das Anwachsen der Selektivität der Elek-

trode zeugt davon, daß der hydrolytische Prozeß zu einer Erhöhung der Anzahl der Stellen, die die Natriumfunktion der Elektrode bestimmen, auf Kosten der Stellen, die ihre Wasserstofffunktion bestimmen, führt. Die Dauer der hydrolytischen Periode weist auf eine hohe chemische Stabilität des Glases hin und dank dessen beträgt der Zeitraum für die Elektrodennutzung mit vollem Wirkungsgrad, wie wir feststellten, bei Aufbewahrung in einer 0.1 m NaCl-Lösung über anderthalb Jahre.

Eine besondere Berücksichtigung verdient die Verbesserung des Selektivitätsverhältnisses bei Verwendung von Glas mit Zusätzen im Vergleich zu Glas ohne Zusätze (Tab. 1). Dieser Effekt findet seine Begründung in der Entstehung von zusätzlichen Anionenstellen mit einer Kraft des Feldes von $1/3$, die die Elektrodenselektivität im Verhältnis zu den Natriumionen bedingt. Selektive Gläser sollten inbezug auf alkalische Kationen eine Kraft des Anionenfeldes von $\leq 1/2$ [6] haben. Die Verbesserung der obengenannten Parameter mit dem Anwachsen des prozentualen Gehaltes der Beimischung bestätigen diese Hypothese.

Die Beimischung des Glases führt auch zu einer Verbesserung der Eigenschaften der Glasmasse, die sich durch die Verbreiterung des Temperaturintervalls entsprechend für das Glasformen ausdrückt. Gemischtes Glas verbindet sich gut mit sogenanntem Apparaturglas und zeichnet sich durch gute mechanische Eigenschaften aus.

WAHRE INTERFERENZEN

Die grundlegenden Parameter, die die Brauchbarkeit der Elektrode zu analytischen Zielen bestimmen, sind: Bereich des gradlinigen Verlaufes der Eichkurven und das Selektivitätsverhältnis.

Aus Literaturangaben geht hervor, daß das Selektivitätsverhältnis meistens durch die sogenannte Methode getrennter Lösungen bestimmt wird. Auf diese Art wird ein vergleichbares einheitliches Maß für die Selektivität unter Standardbedingungen dargestellt [13,14,15]. Die Ausnutzung so erhaltener Selektivität

Tabelle 1. Glasmembrane-Elektroden

Glas	pot K NaK	pot K NaI1	pot K NaAg	pot K NaTl	Elektroden- neigung mV/pNa	Meßbereich M	pH Bereich	Elektrischer Widerstand M Ω
IAS ₂₀₋₈	0,012	0,096	381	0,009	54	$10^{-1} - 10^{-5}$	5-11	150
IAS ₂₀₋₈₋₂	0,0049	0,155	43	0,003	54	$10^{-1} - 10^{-5}$	7-11	70
IAS ₂₀₋₈₋₄	0,005	0,221	47	0,009	54	$10^{-1} - 10^{-5}$	5-11	50
IAS ₂₀₋₈₋₅	0,0026	0,042	-	0,001	54	$10^{-1} - 10^{-5}$	7-11	75

tätsverhältnisse hat aber in der analytischen Praxis eine begrenzte Bedeutung.

Bei der Bestimmung von Spuren oder sehr geringen Mengen an Hauptionen können wir es sehr oft mit einem einfach umgekehrten Konzentrationssystem, d.h. Interferenzkonzentration $\geq$ Konzentration der bestimmten Ionen, zu tun haben (Abb.4). Die wahren Interferenzen, die in gemischten Lösungen bestimmt wurden, erlauben eine direkte Abschätzung der Konzentrationsintervalle, in denen die Ergebnisse nicht mit Fehlern behaftet sind, sowie die Fehlerabschätzung im Gebiet von hohen Interferenzen.

Die natriumselektive Glasmembran-Elektrode weist dann eine ideale Selektivität auf, wenn die Gerade, die die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Aktivität der interferenten Ionen (bei gegebenem pNa), darstellt, parallel zur Abzisse im ganzen Gebiet der Aktivität verläuft und die Eichkurve in dem Punkt, der der gegebenen Aktivität der Natriumionen entspricht, schneidet.

Die Eigenschaftsänderungen, die durch die Beimischung hervorgerufen wurden, sind durch den Vergleich der Eigenschaften der Glaselektrode, bestehend aus drei Komponenten: Li_2O - 20 Mol%, Al_2O_3 - 8 Mol%, SiO_2 - 72 Mol% mit der aus vier Komponenten : Li_2O - 20 Mol%, Al_2O_3 - 8 Mol%, SiO_2 - 68 Mol%, TiO_2 - 4 Mol%, sichtbar (siehe Abb.4).

Die Glasmembran-Elektroden mit Zusätzen erfüllen die Kriterien für eine ideale Elektrode, nämlich für die der Natriumionen 1-5 eine Gerade ergebend, die die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Aktivität der interferenten Ionen darstellt und die Eichkurve in einem Punkt, der der gegebenen Aktivität der Natriumionen entspricht, schneidet. Ein solches Verhalten zeigen die Glasmembran-Elektroden ohne Zusätze nicht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Glas

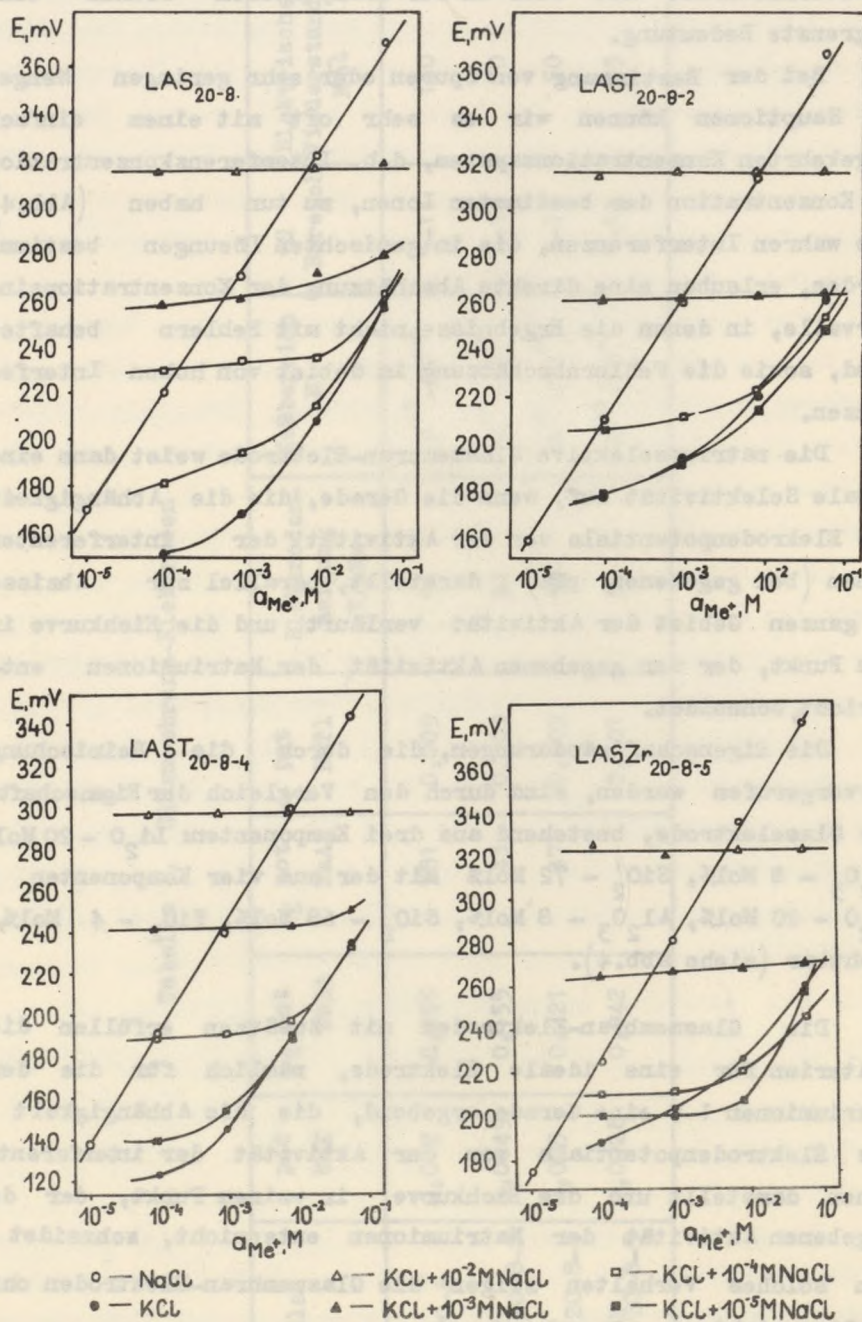


Abb. 4. Wahre Interferenzen für die Elektroden

LAST 20-8-4 die erwarteten Anforderungen erfüllt, da es sich leicht herstellen und bearbeiten läßt, sowie eine hohe Lebensdauer und Selektivität besitzt.

LITERATUR

1. Eisenman G.: Biophys J., Teil 2, 259 (1962).
2. Eisenman G.: Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations ed. Marcel Dekker, New York 1967.
3. Camman K.: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1973.
4. Eisenman G.: Kap. 7, Pos. 2.
5. Sykut K.: Folia Soc.Sc.Lub, 16 (1974) MFCh 2.
6. Eckfeld F.L., Proctor W.E.: Anal Chem. 43, 332 (1971).
7. Hanss M., de Heaulme M., Morin P.: Bull. Soc.Chim, France 2658 (1963).
8. Camman K.: Z. anal. Chem. 216, 287 (1966).
9. Beckman Instruments Incorporated - Instructions No 1154B und 1155.
10. Radiometer Copenhagen - G 502 Na
11. Rechnitz G.A., Kugler G.C.: Anal.Chem. 39, 1682 (1967).
12. Modrzejewski B.: Pomiary pH.Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1971.
13. Moody G.J., Thomas J.D.R.: Selective Ion Sensitive Electrodes. Merrow, Waldford Engl. (1971).
14. Srinivanson J., Rechnitz G.A.: Anal. Chem. 41, 1203 (1969).
15. Clerc J.T., Kahr G., Pretsch E.: Chimia 26, 287 (1972).

STRESZCZENIE

Stwierdzono, że domieszkowanie szkielek typu LAS dwutlenkiem tytanu i dwutlenkiem cyrkonu daje w efekcie szkła elektrodowe o dobrych własnościach fizycznych i chemicznych. Elektrody szklane otrzymane ze szkielek domieszkowanych TiO_2 i ZrO_2 cechują: szybkie ustalanie się i duża stabilność potencjału, wysoka sprawność elektromotoryczna, trwałość oraz wysoka selektywność.

РЕЗЮМЕ

Обнаружено, что примесь стёкол типа LAS двуокисью титана и двуокисью цирконя образует электродные стёкла обладающие хорошими физическими и химическими свойствами. Стекланные электроды полученные из стёкол с примесью TiO_2 и ZrO_2 отличаются высокой электромоторической эффективностью и высокой селективностью.

