Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института, том XXXII, вып. 3, 1955 г.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОКАЗАНИЙ ВО ВРЕМЕНИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ (ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МЫШЬЯКА)

Доц. *Н. И. Ягн*

Оценка устойчивости показаний ряда металл-оксидных электродов при измерении pH растворов имела целью получение данных для выбора наиболее надежного электрода из металлов подгруппы мышьяка, а также установление методики градуировки этих электродов.

Испытание электрохимических свойств мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов производилось измерением потенциалов компенсационным методом.

Гальванические цепи составлялись по схеме

буферный раствор	насыщенный раствор KCl	насыщенный раствор KCl и Hg_2Cl_2	Hg+,

где *Me* — металлоксидный электрод.

Электроды представляли собой литой отшлифованный металлический стержень длиной 6—8 *см* и диаметром 7 *мм*. К верхней части электрода припаивался медный провод для осуществления контакта. Для изоляции провода и контакта от раствора на верхнюю часть электрода и часть провода плотно надевалась каучуковая трубка, поверх которой так же плотно была надета стеклянная трубка. Длина шлифованной рабочей части электрода 5—6 *см*.

Как показал спектральный анализ металлических мышьяка, сурьмы и висмута, количество примеси в каждом из этих металлов не превышало 0,5%.

Растворы, применявшиеся для испытания электродов, представляли универсальную буферную смесь, содержащую в 1 *л* по 0,4 *г-экв* H_3PO_4 CH_3COOH и H_3BO_3. Требуемая величина pH растворов достигалась добавкой к смеси кислот 0,2 N раствора едкого натра.

В ряде опытов для непрерывной механической очистки поверхности электродов в растворы добавлялась твердая фаза при соотношении Т Ж = 1 10. В качестве твердой фазы использовался мелкий кварц крупностью 0,20—0,074 *мм*.

Устойчивость показаний электродов во времени была испытана при следующих условиях:

1) в спокойной среде;
2) при перемешивании растворов без аэрации;
3) при перемешивании с аэрацией;
4) при перемешивании с аэрацией в присутствии твердой фазы.

Принятая последовательность изменения условий испытаний позволила оценить влияние отдельных условий работы во флотационной пульпе на величину потенциала электродов, а также на скорость достижения потенциалом равновесного значения.

1. Спокойная среда. Показания мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов в буферных растворах с различным значением pH приведены на рис. 1—3.

Потенциал мышьякового электрода, как видно на рис. 1, в течение всего времени испытания непрерывно возрастал. Величина ΔE составляла от 10 до 50 *мв* в зависимости от кислотности среды. Рост потенциала электрода особенно активным был в первые часы работы, когда потенциал возрастал на 5—30 *мв*, а в последующие часы — всего на 0,5—5 *мв*.

При значении pH ниже 2,3 потенциал мышьякового электрода принимал положительное значение. Потенциал сурьмяного электрода не меняет своего знака даже при pH ниже 2 (рис. 2). В отличие от мышьякового, потенциал сурьмяного электрода устанавливается в течение полутора-двух часов.

Как видно из рис. 3, потенциал висмутового электрода в буферных растворах с pH ниже 2,62 становится положительным относительно насыщенного каломельного электрода. Потенциал этого электрода устанавливается несколько медленнее сурьмяного.

Сопоставление значений равновесных потенциалов трех электродов в буферных растворах с различными значениями pH показывает (рис. 4), что наиболее высокие (отрицательные относительно каломельного электрода) потенциалы имеет сурьмяный и самые низкие висмутовый электрод. Потенциалы мышьякового электрода имеют промежуточные значения [1].

Графически зависимость показаний мышьякового и сурьмяного электродов от величины pH выражается ломаной линией, состоящей из трех отрезков прямой.

Для висмутового электрода эта зависимость выражается прямой линией, что совпадает с наблюдениями В. Швабе [2], И. Дискинсона и А. Роджа [3] и отличается от данных Т. А. Кривенцовой и А. Я. Шаталина [1].

Таким образом, в спокойной среде наиболее быстро устанавливается потенциал сурьмяного электрода, но его недостатком является отсутствие постоянных значений отношения $\frac{\Delta E}{\Delta pH}$. Величина же отношения $\frac{\Delta E}{\Delta pH}$ для висмутового электрода остается постоянной в широком интервале значений pH растворов (от 2 до 12).

2. Перемешивание без аэрации. Перемешивание растворов без аэрации приводит к непрерывной смене раствора около электрода. При этих условиях существенно изменяются показания испытуемых электродов. Приращение потенциала мышьякового электрода за все время опыта составляло 5—8 *мв* в кислой, 12—18 *мв* в нейтральной и 3 *мв* в щелочной областях. Причем, так же как и в спокойной среде, потенциал электрода растет во времени.

Сурьмяный электрод при перемешивании значительно быстрее достигает равновесной величины потенциала. В течение первого часа по-

---

[1] За равновесие приняты величины потенциалов, измеренные для мышьякового и висмутового электродов через 3 часа, а для сурьмяного — через 2 часа после начала опыта.

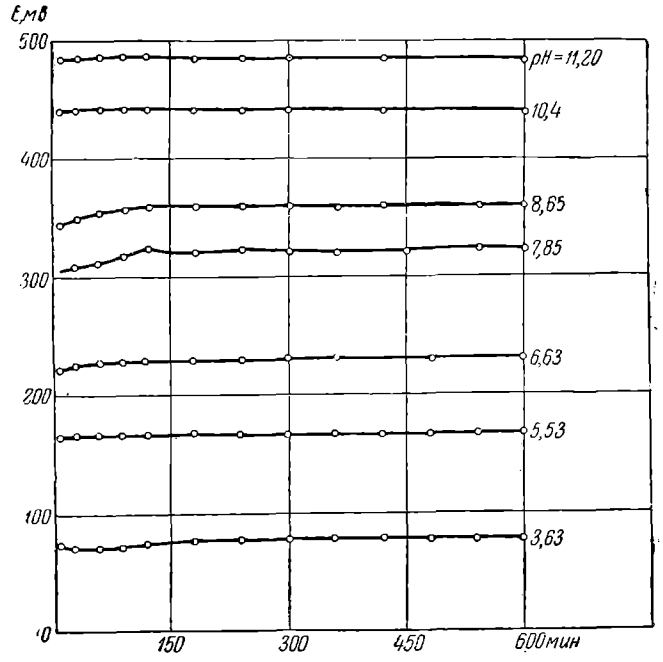


Рис. 1. Устойчивость показаний мышьякового электрода. Спокойная среда

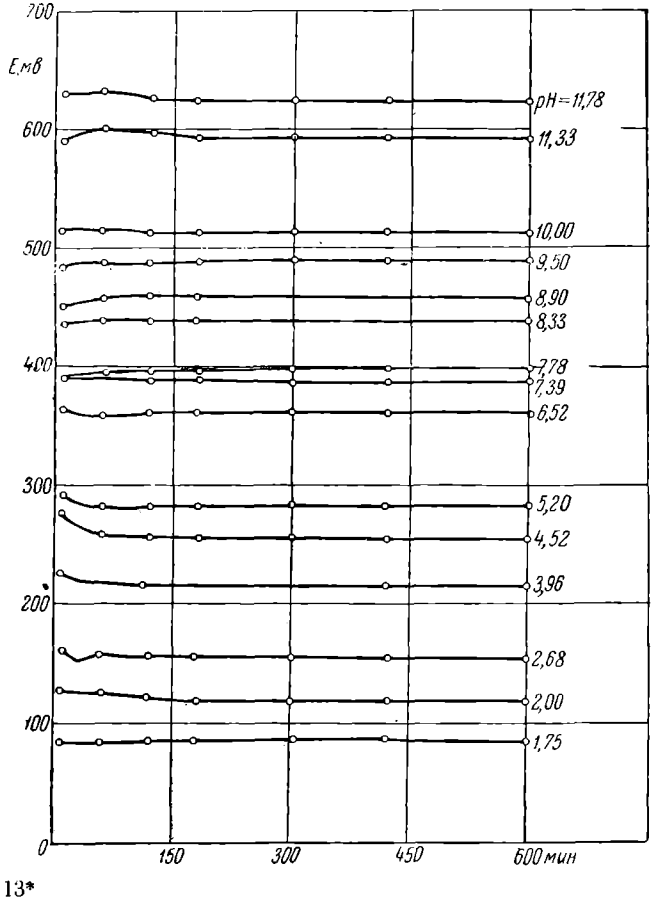


Рис. 2. Устойчивость показаний сурьмяного электрода. Спокойная среда

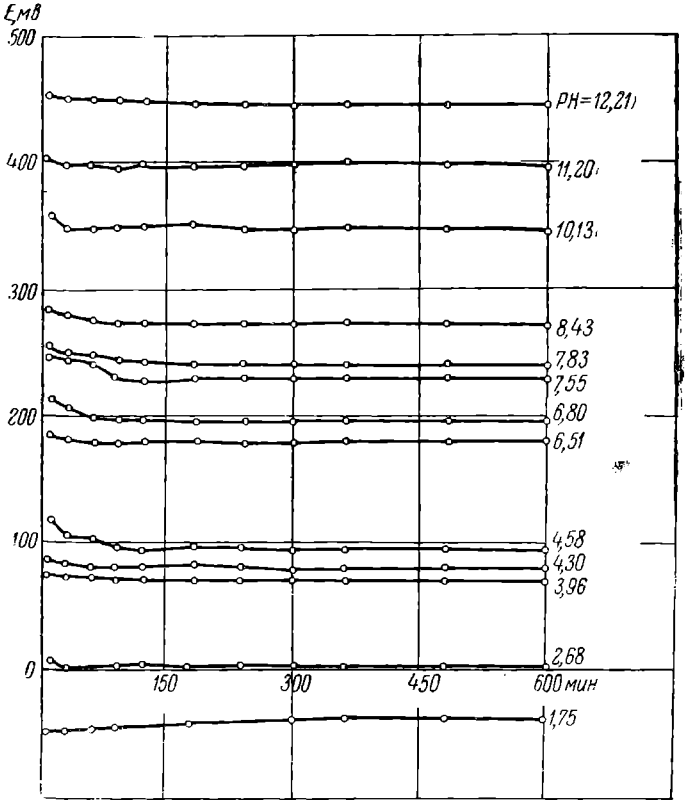


Рис. 3. Устойчивость показаний висмутового электрода. Спокойная среда

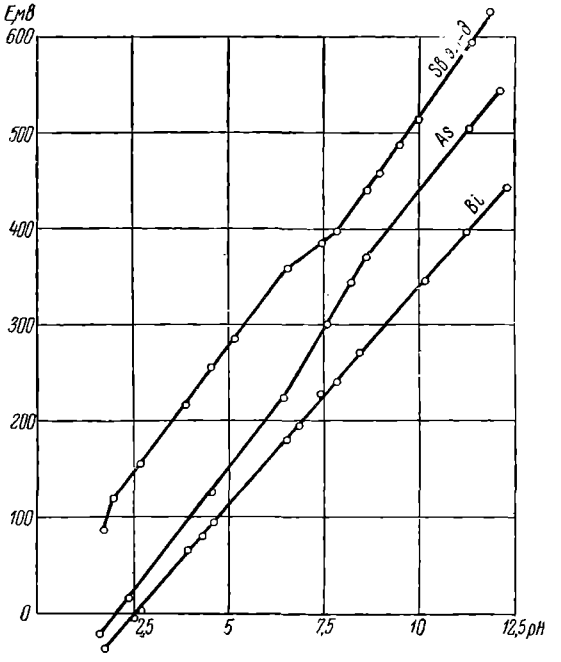


Рис. 4. Зависимость показаний мышьякового, сурьмяного и висмутового электродов от pH раствора. Спокойная среда

казания его несколько понижаются (только на 1—4 *мв*), а затем принимают постоянное значение.

Висмутовый электрод, аналогично сурьмяному, также дает более устойчивое показание в растворах, подвергнутых перемешиванию.

Характер и взаимоотношение кривых, связывающих величину E и pH, тот же, что и для спокойной среды. Для мышьякового электрода кривые зависимости потенциала от величины pH расположены ниже на 5 *мв* в кислой и на 20 *мв* в щелочной среде.

Отрезок прямой при низких значениях pH, выражая зависимость сурьмяного электрода от величины pH, располагается несколько ниже (на 3—5 *мв*), чем в спокойной среде. Прямая же для щелочной среды расположена выше (на 10—15 *мв*).

Висмутовый электрод дает прямолинейную зависимость $\frac{\Delta E}{\Delta pH}$, при перемешивании растворов, но расположенную под бо́льшим углом, нежели для спокойной среды.

Таким образом, в буферных растворах при перемешивании потенциалы сурьмяного и висмутового электродов устанавливаются быстрее и дают более устойчивые показания, чем в спокойной среде. Мышьяковый электрод ведет себя примерно одинаково в той и другой среде.

3. Перемешивание с аэрацией. Чтобы оценить влияние кислорода на поведение исследуемых электродов, в серии опытов буферных растворов вводился тонкодиспергированный воздух. Перемешивание растворов осуществлялось в квадратном сосуде.

Показания мышьякового электрода при перемешивании с аэрацией также непрерывно возрастают, делаясь более отрицательными, относительно насыщенного каломельного электрода при всех значениях pH. Но величина ΔE становится значительно меньше (на 5—8 *мв*) приращений, установленных для опытов с простым перемешиванием.

Потенциал сурьмяного электрода устанавливается через 90 мин. после начала опыта.

При всех значениях pH показания этого электрода становятся более низкими (на 5—10 *мв*) в течение первого часа, а затем принимают устойчивое значение.

Наличие диспергированного воздуха в растворе заметно сказывается также и на потенциале висмутового электрода. Так, в кислой области потенциал электрода становится более высоким (на 10—20 *мв*), а в нейтральной и щелочной областях — снижается (на 10—25 *мв*). Изменение потенциала этого электрода, резко выраженное в первые полтора-два часа, становится затем стабильным.

Таким образом, наличие диспергированного воздуха в растворе делает показания всех трех электродов более положительными относительно каломельного электрода. В этом случае также быстрее достигается равновесное значение потенциалов испытуемых электродов.

4. Перемешивание с аэрацией в присутствии твердой фазы. Наличие в буферном растворе мелкого кварца обеспечивает непрерывную механическую очистку поверхности металлоксидного электрода.

Данные условия опыта близки к условиям процессов флотации. Мышьяковый электрод при этих условиях разрушается, поэтому испытание его в суспензиях не проводилось.

Опытами с остальными электродами установлено, что показания сурьмяного электрода принимают устойчивый характер через 2 часа после начала испытания. Сурьмяный электрод в данных условиях дает пока-

зания несколько выше (на 10—15 *мв*) аналогичных показаний при всех предыдущих условиях (рис. 5).

Потенциал висмутового электрода устанавливается быстрее в кислой среде (через 90 мин.) и несколько медленнее в щелочной (через 120—150 мин.). Замеры, взятые через 32 часа после начала опыта, показывают, что потенциал висмутового электрода принимает стабильный характер в течение первых часов испытания. Присутствие твердой фазы повышает потенциал висмутового электрода на 15—20 *мв* (см. рис. 5).

Потенциалы сурьмяного электрода для всех трех областей в условиях перемешивания с аэрацией в присутствии твердой фазы можно выразить уравнениями

Кислая область	$E = -0{,}040 + 0{,}060$ pH
Нейтральная область	$E = +0{,}155 + 0{,}029$ pH
Щелочная область	$E = -0{,}095 + 0{,}060$ pH

Потенциал висмутового электрода принимает в данных условиях положительный знак при pH = 2,25, в предыдущих же условиях знак менялся лишь при pH = 2,62.

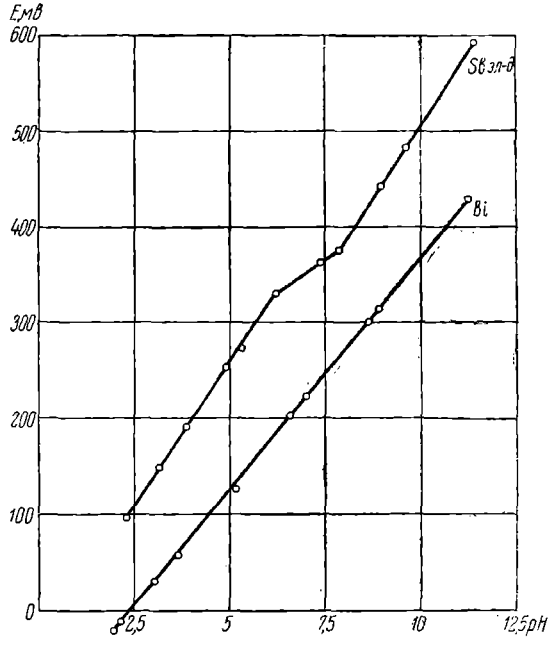


Рис. 5. *Зависимость показаний* сурьмяного и висмутового электродов от pH раствора. Перемешивание с аэрацией и твердой фазой

При аэрации растворов с твердой фазой показания висмутового электрода на 25 *мв* выше аналогичных показаний в условиях аэрации без твердой фазы.

Следовательно, непрерывная механическая очистка висмутового

электрода повышает его потенциал, который может быть выражен одним уравнением для всех значений pH

$$E = -0{,}120 + 0{,}050\ pH.$$

Более длительные испытания (30 час.) в данных условиях производились для выяснения возможности применения висмутового электрода для непрерывного контроля pH в течение длительного времени. Результаты испытаний показали пригодность висмутового электрода для производственных условий.

Выводы

1. Мышьяковый электрод дает непрерывно возрастающие показания в течение всего времени при всех указанных выше условиях испытаний. При перемешивании растворов он начинает заметно растворяться, а при наличии твердой фазы в растворе — постепенно разрушаться. Это делает непригодным мышьяковый электрод в качестве индикаторного.

2. Сурьмяный электрод дает наиболее устойчивые показания в растворах при перемешивании, особенно при непрерывной механической очистке его поверхности.

На рис. 6 показана зависимость потенциалов сурьмяного электрода от величины pH растворов через 10, 20, 30, 60 и 120 мин. после начала испытания. В первые 10—20 мин. (особенно в щелочной среде) показания электрода несколько завышены.

3. Показания висмутового электрода также наиболее устойчивы в растворах при перемешивании в присутствии твердой фазы. Замеры, взятые через 10, 20, 60 и 120 мин. после начала испытания, почти совпадают (см. рис. 6).

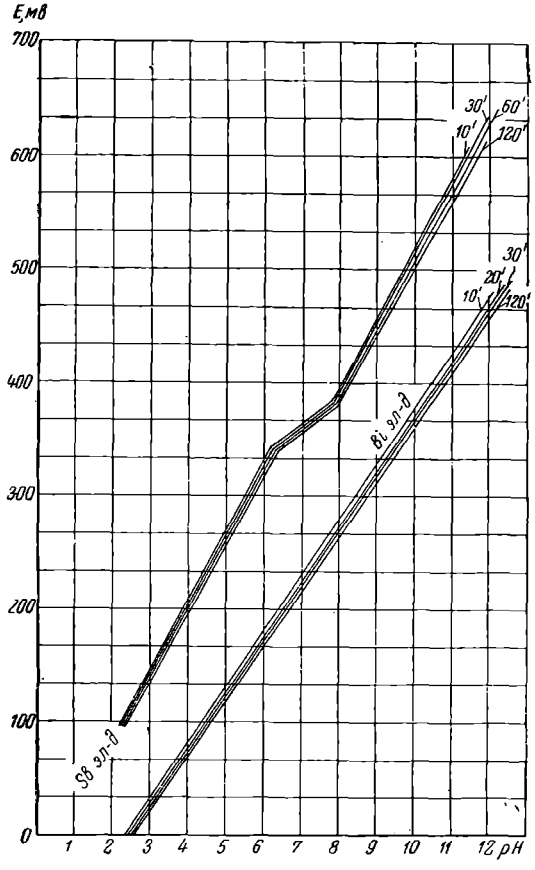


Рис. 6. Показание сурьмяного и висмутового электродов в первые минуты испытания в растворе. Перемешивание с аэрацией и твердой фазой

Ошибка измерения pH по неустановившемуся потенциалу сурьмяного электрода достигает 0,8 pH в щелочной среде (при pH = 11) и не превышает 0,1 pH в кислой и нейтральной областях (см. рис. 6). Висмутовый электрод дает ошибки в этих условиях, не превышающие 0,1 pH.

Наличие диспергированного воздуха в растворе изменяет показа-

ния сурьмяного электрода по сравнению с условиями простого перемешивания на 0,2 pH, а висмутового на 0,1 pH.

Калибровка сурьмяного и висмутового электродов, как показали испытания, должна производиться в условиях, близких к условиям их работы. Тогда ошибка в измерении pH растворов не будет превышать 0,1 pH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривенцова Т. А. и Шаталин А. Я. Висмутовый электрод как индикаторный электрод. ЖФХ, 1953, № 10.
2. Schwabe W. Z. Electrochem, 1945, Februar.
3. Diskinson J. and Rodge A. Journ. Schem., Soc., 1948, S. 752.