

УДК 541.135.53

## ДИНАМИКА ПОТЕНЦИАЛА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

*A. A. Белюстин*

Рассмотрены работы по динамике потенциала стеклянных электродов с водородной и металлическими функциями. Классифицированы переходные процессы при концентрационном скачке в области функции одного катиона и при частичном или полном переходе к функции другого катиона. Дано описание переходных явлений на основании представлений термодинамики ионного обмена и диффузионной кинетики в жидкой и твердой фазах. Рассмотрено влияние ионообменных процессов в поверхностных слоях стекол и на границе с раствором на динамику потенциала стеклянных электродов.

Библиография — 90 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1880
II. Динамика потенциала в области функции одного катиона . . . . .	1882
III. Область перехода от функции одного катиона к функции другого . . . . .	1891
IV. Заключение . . . . .	1900

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие усиленно развивается ионометрия — потенциометрия с применением ионоселективных мембранных электродов (ИСЭ) различного типа и назначения. Появились многочисленные монографии, сборники и обзоры, посвященные разработке, принципам функционирования и применению ИСЭ; с 1979 г. начал выходить специальный журнал<sup>1</sup>. Однако в этом потоке информации удивительно мала доля работ, специально посвященных динамическим свойствам ионоселективных электродов. Это отмечалось еще в первой обзорно-теоретической работе по динамике потенциала ИСЭ<sup>2</sup>. С тех пор положение несколько изменилось; во всяком случае, среди характеристик ИСЭ теперь всегда упоминается время достижения ими стационарного значения потенциала.

Изучение динамики потенциала ИСЭ важно прежде всего для практики их применения в качестве средств потенциометрического контроля и регулирования процессов. В промышленных установках и в исследовательских работах, проводимых с применением ИСЭ, требуется, чтобы время отклика ИСЭ на изменение концентрации интересующего вещества было меньше, чем время завершения процесса с участием этого вещества. На время отклика ИСЭ влияют множество факторов: природа мембранны ИСЭ, их конструкция, гидродинамические и температурные условия опыта, концентрация и качественный состав раствора и т. д. Знание количественной взаимосвязи между этими факторами и временем отклика ИСЭ определяет правильное их использование.

В данном обзоре будет рассмотрена в основном теоретическая сторона проблемы. К настоящему времени сложилась термодинамическая теория мембранных потенциалов ИСЭ с мембранными из стекла или других ионообменных материалов. Согласно этой теории, стационарный мем-

бранный потенциал складывается из межфазных (доннановских) скачков потенциала на обеих сторонах мембраны и диффузионного потенциала внутри фазы мембранны, обусловленного встречными потоками обменивающихся ионов и различием в их подвижности ( $\bar{u}$ ). Величины равновесных подвижностей, точнее, их функции: числа переноса,  $\bar{\iota}_i$ , отношения — входят в такие важные характеристики электродной функции, как угловой коэффициент наклона<sup>3</sup> зависимости  $E$  от логарифма активности иона:

$$dE/d \ln a_i = \bar{\iota}_i RT/F, \quad (1)$$

потенциальный коэффициент селективности функции в системе ионов  $I^+$  и  $J^+$ :

$$K_{ij}^{\text{пот}} = K_{ij} \bar{u}_j / \bar{u}_i \quad (2)$$

и в основное уравнение ионообменной термодинамической теории ИСЭ<sup>4</sup> Б. П. Никольского:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln (a_i + K_{ij}^{\text{пот}} a_j). \quad (3)$$

Здесь  $\varphi$  — потенциал электрода;  $\varphi^0$  — стандартный потенциал;  $E$  — э. д. с. гальванического элемента;  $a_i$  и  $a_j$  — активности ионов  $I^+$  и  $J^+$  в растворе;  $\bar{u}_i$  и  $\bar{u}_j$  — их подвижности в стекле,  $K_{ij}$  — константа обмена ионов (энергетический фактор);  $\bar{u}_j/\bar{u}_i$  — миграционный фактор;  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $F$  — число Фарадея.

Сведения о величине миграционного фактора не могут быть получены из одних только потенциометрических опытов. Для этого нужны дополнительные эксперименты, в частности изучение потоков входящих и выходящих ионов, кинетики установления потенциала и т. д. Причем *a priori* не ясно, будут ли значения подвижностей ионов в поверхностных слоях стекла, измененных взаимодействием с растворами, теми же, что и для неизмененного стекла. В кинетических опытах могут проявиться составляющие потенциала, исчезающие в стационарном состоянии.

Мы ограничиваем наш обзор стеклянными электродами (СЭ) различного вида и назначения, и это объясняется разными причинами. Во-первых, СЭ, особенно рН-метрические, остаются наиболее применяемыми ИСЭ как в лабораторной практике, так и для промышленного контроля и регулирования. Во-вторых, равновесные (стационарные) свойства СЭ наиболее изучены. В-третьих, теория стационарного электродного поведения СЭ наиболее разработана, и в этом отношении СЭ может служить некоторой моделью для других ИСЭ, по крайней мере для ИСЭ с ионитовой мембраной. Предполагается, что и кинетические концепции, выработанные для СЭ, можно будет частично распространить на другие ИСЭ, и наоборот.

Результаты исследования динамических свойств СЭ будут рассматриваться главным образом с точки зрения механизма их действия в тех или иных условиях опыта. Основное внимание уделено электрохимическому методу концентрационных скачков<sup>5</sup> как наиболее отвечающему, с одной стороны, изучаемому высокоомному объекту, и с другой стороны, обычным условиям применения СЭ. При необходимости для объяснений привлекаются результаты (пока немногочисленные, но существенные) других электрохимических методов, связанных с пропусканием через СЭ тока от внешнего источника.

Переходными процессами мы будем называть изменения потенциала во времени при переходе с одного стационарного уровня потенциала на другой. В литературе под переходными явлениями (*transient phenomena*)

*na)* иногда понимают немонотонный ход потенциала в этот период, но мы применим термин более широко. Что касается классификации переходных процессов, то для СЭ можно выделить следующие: 1) при смене концентраций раствора в области выполнения стационарной электродной функции данного катиона; 2) в области перехода от функции одного катиона к функции другого; 3) в области «кислотных отклонений», связанных с влиянием аниона на катионную функцию; 4) при смене растворителя и в неводных растворителях.

За немногими исключениями, последние два случая в данном обзоре рассматриваться не будут. Рассмотрение третьего случая потребовало бы слишком много места; имеющийся материал очень противоречив, хотя нет сомнений, что потенциал в области кислотной ошибки сильно изменяется со временем (см., например,<sup>6</sup>). В четвертом случае также могут наблюдаться переходные явления (см., например,<sup>7</sup>), но, насколько нам известно, специальных кинетических работ по влиянию смены растворителя проведено не было.

Основная задача данного обзора — обобщение имеющихся данных по динамике установления потенциала СЭ в различных условиях и результатов попыток количественного описания переходных явлений и их теоретической трактовки.

## II. ДИНАМИКА ПОТЕНЦИАЛА В ОБЛАСТИ ФУНКЦИИ ОДНОГО КАТИОНА

### 1. Экспериментальные результаты

В табл. 1 приведены результаты, относящиеся к  $\text{H}^+$ -функции рН-метрических СЭ, в табл. 2 — динамика СЭ в области функции различных металлических ионов. В силу специфики, причины которой будут ясны из дальнейшего, начальные графы табл. 1 и 2 несколько отличаются. В табл. 1 потенциал-определяющий ион один ( $\text{H}^+$ ) и он не указан. Подготовка СЭ, т. е. предварительное вымачивание в любом растворе, состав которого лежит в области  $\text{H}^+$ -функции, имеет значение только для экспериментальных, а не для промышленных рН-метрических стекол, и при необходимости об этом будет сказано в тексте. На металлическую функцию СЭ из любых стекол и на их динамические свойства подготовка оказывает существенное влияние, — и для ее характеристики в табл. 2 имеется отдельная графа.

Все результаты для  $\text{H}^+$ -функции получены в условиях специальной постановки динамических опытов при возможно быстром концентрационном скачке. Авторов ранних работ, в которых изучались металлические функции, динамика СЭ интересовала лишь попутно, а главное внимание уделялось стационарным значениям потенциала. Тем не менее и при этом сделаны полезные кинетические наблюдения, суммированные в табл. 2.

Главным для последующего анализа является соотношение между временем концентрационного скачка и временем отклика электрода. Последнее выражается либо той или иной степенью завершения переходного процесса от одного стационарного уровня потенциала до другого ( $t_{0,5}, t_{0,8}, t_{0,95}$ ), либо просто некоторым временем  $t$ , при котором автор считает процесс завершившимся.

Большинство кривых потенциал — время в рассматриваемой области изменения концентраций характеризуются монотонной экспоненциальной зависимостью, для которой примем пока в качестве эмпирического выражение<sup>2</sup>

$$E_t = E_1 + (E_2 - E_1)[1 - \exp(-Kt)]. \quad (4)$$

Динамика потенциала стеклянных электродов в области их  $H^+$ -функции

ТАБЛИЦА 1

Номер	Стекло * ...	Растворы	Время концентрационного скачка, с	Время отклика $\tau$ или $t$ , с (20–25° С)	Примечание	Ссылки
1 2	NaCa-21 <sub>4</sub> 06 <sub>2</sub> Литиевое Electrofact 6C28	Буферные растворы pH > 1 $HCl-NaOH$ $[HCl] = 10^{-3} \pm 10^{-1} N$	$3 \cdot 10^{-3}$ $<1$	$(3 \div 120) \cdot 10^{-3}; \tau = 3 \cdot 10^{-3}$ $\tau_1 = 1,3; \tau_2 = 15$	толщина мембранны 5–10 мкм скорость потока 6 см/с	8 9
3	NaCa-21 <sub>4</sub> 06 <sub>2</sub> ; Литиевые общего назначения	кислоты в водных и водно-органических растворах	—	—	классификация типов, кинетических кривых; экстраполяция на $t=0$	10, 11
4	Литиевые общего назначения	стандартные буферные растворы pH 1–14, водные и неводные буферные растворы pH 1 $\pm$ (3 $\div$ 10)	$\ll 1$	$t_{0,5} = 0,25$ (водн.) $t_{0,5} = 50–200$ (неводн.); $\tau = 23$ ; $\tau$ от 13 до 38; $\tau = 62$ (pH 9 $\rightarrow$ 1); $\tau = 144$ (pH 1 $\rightarrow$ 9)	время отклика в водных растворах меньше времени смешивания растворов в проточной ячейке в непроточной ячейке с перемешиванием	12 14
5	LiCsLa (ННТ) тип ЭСЛ-41-04		не указано		в непроточной ячейке без перемешивания — экстремумы; см. текст	15
6	Литиевые; Corning pH 476022; 476051. Thomas pH 4855-B15	буферные растворы	$\sim 1$	$\tau = 2,8^{**}; \tau = 2,3^{**}; \tau = 6,9^{**}$	Протокол; нет сведений о растворах, скорости протока и др.	16
7	Не указано	сильные кислоты, pH 3; щелочи, pH 11; $CH_3COOH$ ; $HCl (10^{-3} N) + NaCl (0,1 N) \rightleftharpoons HCl (10^{-3} N)$ ; $HCl (10^{-3} N) + MgCl_2 (0,1 N) \rightleftharpoons HCl (10^{-3} N)$		$t_{0,8} = 4$	скорость протока 27–42 см/с	17
8	HHT, Na-20 NaAl-2010; NaAl-2704	pH 2,1 $\pm$ 3,05  $HCl 0,1 \pm 0,01 N$	$\sim 1$	$\begin{cases} \tau_3 = 0,3 \ (87\%); \\ \tau_2 = 6 \ (13\%); \\ \tau_3 < 0,3 \ (> 70\%); \\ \tau_2 \approx 7 \ (\approx 20\%); \\ \tau_1 \approx 100 \ (\sim 10\%); \\ \tau_3 = 1,3 \ (\sim 50\%); \\ \tau_2 = 7,1 \ (\sim 30\%); \\ \tau_1 = 33 \ (\sim 20\%); \\ \tau_3 \sim 1,4 \ (\sim 75\%); \\ \tau_2 \sim 8 \ (\sim 15\%); \\ \tau_1 \sim 45 \ (\sim 15\%) \end{cases}$	точный состав растворов с pH 2,1 и 3,05 соответственно: $0,009 N HCl + 0,001 N NaCl$ и $0,001 N HCl + 0,009 N NaCl$  обработка данных по (13), см. далее. Приведены средние значения $\tau_i$ для прямых и обратных опытов и примерные значения $\Delta E_i^0 / \Delta E^0$ (%)	18–20

\* Для обозначения состава стекол, если он не заслуживает приведения, понятная из примера: NaCa-21<sub>4</sub>06<sub>2</sub> — это стекло, содержащее (моль. %): 21,4%  $Na_2O$ ; 6,2%  $CaO$ , остальное, т. е. 72,4%  $SiO_2$ ; NaAl-2704 — 27%  $Na_2O$ , 4%  $Al_2O_3$ , 69%  $SiO_2$ . Если химический состав не известен, указаны известные характеристики качественного состава, причем символы элементов обозначают окислы,  $SiO_2$  не указывается: LiAl ( $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ ); LiCsLa ( $Li_2O - Cs_2O - La_2O_3 - SiO_2$ ) и т. п. Иногда приведены фирменные обозначения электродов и стекол: ННТ, Beckman 39046 и т. д. То же в табл. 2 и в тексте. \*\* Значения  $\tau$  при 300 К; соответствующие им энергии активации равны: 7; 4,3 и 2,2 ккал/моль.

ТАБЛИЦА 2

## Динамика потенциала стеклянных электродов в области функций металлических катионов

Номер	Ион	Стекло	Подготовка электродов	Концентрационный интервал (—) или скачек (↔), г-экв./л	Способ и время смены раствора	Время отклика, с	Примечания	Ссылки
1	Na <sup>+</sup>	NaAl-1118, NaAl-2704	0,1 N NaCl, несколько дней	1,0—10 <sup>-4</sup>	перестановка с промыванием водой	≤60	свойства стабилизируются через несколько часов вымачивания	21
2	K <sup>+</sup>	NaAl-2704, NaAlZn-270303, KAl-2005	0,1 N KCl, несколько месяцев	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-4</sup>	то же	10—20	свойства стабилизируются через неделю вымачивания	21—23
3	Li <sup>+</sup>	LiAl-2310 (BH-68), NaAl-1118	0,1 N LiCl, несколько дней	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-2</sup> 1—20	»	>15·60 ~15·60 <15·60	$S_{\text{эксп}} = S_{\text{теор}} = 2,3 \cdot RT/F$ $S_{\text{эксп}} < S_{\text{теор}}$ $S_{\text{эксп}} \approx S_{\text{теор}}$ , проточный электрод	21—23
4	Ag <sup>+</sup>	NaAl-1118, NaAl-2704	0,1 N AgNO <sub>3</sub> , не менее суток	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-6</sup>	»	~60	—	21, см. также 24
5	Tl <sup>+</sup>	KAl-2005	0,1 N TINO <sub>3</sub> , не менее 12 ч	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-4</sup>	»	2·60	—	21
6	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NaAlZn-270303	0,1 N NH <sub>4</sub> Cl, несколько месяцев	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-4</sup>	»	10—20	см. примечание к пункту 2	21
7	Na <sup>+</sup>	LiAl-2310 (BH-68), LiAl (BH-104)	0,1 N NaCl, хранение	10 <sup>-1</sup> ↔10 <sup>-2</sup> , 10 <sup>-3</sup> ↔10 <sup>-4</sup>	перестановка	(2—7)·60	вытиранье лучше промывания; в разбавленных растворах время отклика больше «неподготовленные» электроды, см. текст	25
8	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>	NaAl, NaB, NaTi, NaAlP, LiAl	вымачивание в растворе солянокислого триэтаноламина; pH 7,8	0→10 <sup>-4</sup> → →10 <sup>-3</sup> → →10 <sup>-2</sup> → →10 <sup>-1</sup> →1,0	перестановка	(5—60)·60	«неподготовленные» электроды, см. текст	26
9	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	NaAl-2704 (Beckman 39137)	не указано	0=0,05↔ ↔0,5=1,0	погружение или разбивление; 1,5 с	1,5—3,1	—	27
10	Na <sup>+</sup>	NaAl-2704 (Beckman 39047)	0,1 N NaCl, минимум 24 ч	0,05→0,01	турбулентный поток, 4,5·10 <sup>-3</sup> с	$\tau = 12,2 \cdot 10^{-3}$	расчет наш; чистый RC-эффект	28
11	Na <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	LiAl (Beckman 39046) NaAl-2704 (Beckman 39047)	0,1 N M <sup>+</sup> , минимум 24 ч	0,05→0,01	то же	$\tau = 27 \cdot 10^{-3}$ $t_{0,5} = 10 \cdot 10^{-3}$ ; $t_{0,9} = 0,2$	—	28
12	Na <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	LiAl (Beckman, 39046)	то же	то же	»	—	чистый RC-эффект	28

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Номер	Ион	Стекло	Подготовка электродов	Концентрационный интервал (—) или скачок (⇒), $\text{мкв.}/\text{л}$	Способ и время смены раствора	Время отклика, $\text{с}$	Примечания	Ссылки
13	$\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	то же	то же	$0,05 \rightarrow 0,01$ ; $0,05 \rightarrow 0,1$	турбулентный поток, $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$	$\lg [(E_{\text{равн}} - E_t)/E_{\text{равн}}]$ линейно зависит от $t^{1/2}$ в интервале до 2 мин	—	28
14	$\text{Na}^+$	NaAl-2704,  NaAl-2010 LiAl-1608	0,1 $N$ NaCl, 6 суток	$0,1 \rightarrow 0,01$	1 с	$\overleftarrow{\tau}_3 = 0,6$ (100%);  $\overrightarrow{\tau}_3 = 0,4$ (100%); $t_{0,95} = 6$	расчет по (13)	19, 20
15	$\text{K}^+$	NaAl-2704  NaAl-2010	0,1 $N$ KCl, 6 суток	то же	1 с	$\overrightarrow{\tau}_3 = 0,6;$ $\tau_2 = 5,7;$ $\overleftarrow{\tau}_3 = 0,6;$ $\overleftarrow{\tau}_2 = 2,7;$ $\overrightarrow{\tau}_3 = 0,5$ (100%); $\overleftarrow{\tau}_3 = 0,7;$ $\overleftarrow{\tau}_2 = 11$	расчет по (13)	19, 20

Здесь  $E_t$  — значение э. д. с. ко времени  $t$ ;  $E_1$  и  $E_2$  — стационарные значения э. д. с. в растворах 1 и 2;  $K$  — постоянная. В дальнейшем будет использоваться и сокращенная запись:

$$\Delta E_t = \Delta E [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (5)$$

где  $\Delta E_t = E_t - E_1$ ;  $\Delta E^0 = E_2 - E_1$ ;  $\tau = 1/K$ .

Величина  $\tau$  является удобной характеристикой экспоненциального переходного процесса:  $\tau \approx t_{0,63}$ ;  $2\tau \approx t_{0,83}$ ;  $3\tau = t_{0,95}$ ;  $5\tau \approx t_{0,99}$ . В некоторых случаях экспоненциальное приближение является хорошим, в других — слишком грубым. Иногда процесс описывается суммой нескольких экспоненциальных зависимостей<sup>2, 17-20</sup> или другими функциями времени<sup>2</sup>. Если в табл. 1 или 2 время отклика без дальнейших комментариев характеризуется величиной  $\tau$ , значит экспоненциальное приближение считается хорошим.

Рассматривая графы «время скачка» и «время отклика» табл. 1 и 2, можно заключить, что в ответ на скачок концентрации, совершаемый за  $\sim 1$  с, переходный процесс в области  $H^+$ - и  $M^+$ -функции завершается за время, меньшее 10 с; в случае смены раствора (за время порядка миллисекунд — с помощью специальных приспособлений) время отклика тоже имеет порядок миллисекунд. Последний результат имеет принципиальное значение как для характеристики электрода, так и для понимания сущности процессов, управляющих динамикой установления потенциала. Рассмотрим его подробнее.

Весьма вероятно, что причиной задержки установления потенциала вслед за концентрационным скачком, произведенным в работах<sup>8, 28</sup> за несколько миллисекунд, является заряджение емкости  $C$  при омическом сопротивлении СЭ, равном  $R : \tau = RC$ . По крайней мере, в работе<sup>28</sup> показано, что кривые  $\Delta E_t - t$  для СЭ Бекман 39047 и 39046 (NaAl-2704 и LiAl соответственно) после «мгновенного» изменения концентрации  $Na^+$  от 0,05 до 0,01 M похожи на кривые после «мгновенной» подачи импульса напряжения  $38 mB = (RT/F) \ln(0,05/0,01)$ . Для каждого электрода кривые  $\Delta E_t - t$  разные (в соответствии с различием омического сопротивления).

Для тех же типов стекол (но для СЭ большего размера) в работе<sup>29</sup> (см. также<sup>13</sup>) импедансным методом измерено  $\tau = 1,8$  и  $4,3$  мс при  $25^\circ C$ ; отсюда емкость при соответствующих  $R$  получилась равной 40 и 32  $nF/cm^2$  соответственно. При 10-кратном различии в величинах  $R$  в работах<sup>28 и 29</sup> величины  $\tau$  различаются приблизительно вдвое (12,2 и 27 мс, см. табл. 2). Возможно, в значения  $\tau$  вносит вклад и электрохимическая реакция перехода.

В работе<sup>30</sup> для СЭ из стекла NaAl-2704 найдено, что в растворах  $NaCl$  процесс релаксации тока после ступенчатого (за  $\sim 10$  мкс) изменения напряжения завершается за  $\sim 10$  мс, из чего сделан вывод, что плотность стандартного тока обмена для процесса перехода  $Na^+(ст.) \rightleftharpoons Na^+(р-р)$  больше  $2 \cdot 10^{-6} A/cm^2$ . Все эти факты позволяют заключить, что время релаксации для процессов перехода  $H^+(ст.) \rightleftharpoons H^+(р-р)$  и  $Na^+(ст.) \rightleftharpoons Na^+(р-р)$  для СЭ, предварительно подготовленных соответствующим образом, имеет значение порядка миллисекунд или меньше.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что при более медленной смене раствора, за время  $\sim 1$  с, время отклика СЭ тоже  $\sim 1$  с или (чаще) больше. Необходимо отметить, что в тех случаях, когда можно было наблюдать процессы, завершающиеся через миллисекунды после смены раствора, исследователи не следили за дальнейшим ходом изменения потенциала. И наоборот, при наблюдении за процессами, для которых секунды и ми-

нуты, мы застаем миллисекундные процессы уже завершившимися, и лишь можем сделать вывод, что обе группы процессов, возможно, имеют разную природу. Обеим группам процессов и их характеристическим временам соответствуют две группы теорий, посвященных кинетике стеклянных и вообще ионоселективных электродов.

## 2. Теоретическое рассмотрение

Теории первой группы основаны на представлениях о существовании энергетического барьера, который необходимо преодолеть ионам для перехода из раствора в стекло и обратно<sup>12, 31</sup> (изложение работы<sup>12</sup> см. в<sup>13</sup>). Аналогом такого подхода в электрохимической кинетике металлических электродов являются теории перенапряжения перехода<sup>32</sup>. Теории второй группы в качестве причины замедленного установления потенциала СЭ рассматривают диффузионные процессы в растворе и в стекле (диффузионная кинетика). Обе группы теорий критически рассмотрены в работе<sup>2</sup>, и мы ограничимся здесь лишь кратким изложением выводов ранних работ и более подробным — поздних, не вошедших в обзор<sup>2</sup>.

Можно ожидать в соответствии с экспериментальными данными (табл. 1 и 2), что усилия теоретиков должны быть направлены на объяснение экспоненциальной зависимости  $\Delta E_t - t$ . Действительно, при ряде более или менее обоснованных допущений обе группы теорий приводят к уравнениям типа (4) или (5). Судя по<sup>2</sup>, особенно много допущений, упрощений и просто ошибок в<sup>31</sup>; меньше их в<sup>12</sup>. Физический смысл параметра  $K$  из уравнения (4) при таком подходе трудно интерпретировать, его численное значение трудно предсказать.

В результате, например, Речниц и Гамека<sup>31</sup> для подтверждения полученной ими зависимости типа (4) используют данные работы<sup>26</sup>, в которой изучена динамика установления  $K^+$ -функции СЭ из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , не подготовленных достаточным образом, в связи с чем установление потенциала затягивалось на десятки минут. Эти же данные использованы в<sup>2</sup> для корреляционного анализа применимости уравнения типа (4) и других. Авторы работы<sup>12</sup> для проверки того же уравнения используют собственные данные, полученные в водных и неводных растворах (см. табл. 1). Для характеристики времени они применяют  $t_{0,5}$ ; эта величина для неводных растворов оказывается на три порядка больше, чем для водных. Время  $t_{0,5}$ , найденное в работе<sup>12</sup> для отклика СЭ в водных растворах, ближе к найденному в работах<sup>8</sup> и<sup>28</sup>, а также в<sup>29</sup> и<sup>30</sup> для релаксации электрических импульсов. По классификации Бака<sup>33-35</sup>, это время релаксации пространственного заряда в проводящей системе.

Вторая группа теорий основана на представлениях диффузионной кинетики. Считается, что диффузия ионов к месту обмена в стекле происходит замедленно с коэффициентом диффузии  $D$  через некоторый диффузионный слой раствора толщиной  $\delta$ , что и вызывает замедление установления потенциала, тогда как само установление ионообменного равновесия на границе стекло — раствор (в том числе и обмен одинаковых ионов) происходит значительно быстрее. Уравнение Нернста выполняется в любой момент времени  $t$  в виде

$$\varphi_t = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{k,t}}{c_k}, \quad (6)$$

где  $\varphi_t$  — потенциал на фазовой границе,  $\varphi^0$  — его стандартное значение,  $c_{k,t}$  — концентрация потенциал-определяющего  $k$ -го иона в растворе в

непосредственной близости от места обмена,  $\bar{c}_k$  — концентрация его в твердой фазе, постоянная в условиях выполнения  $k$ -й функции СЭ. Таким образом, нахождение зависимости  $\varphi_{k,t} - t$  или  $\Delta E_t - t$  сводится к нахождению зависимости  $c_{k,t} - t$ .

Эта зависимость получается как решение дифференциального уравнения второго закона Фика в виде, например<sup>15</sup>:

$$c_t = c_1 + (c_2 - c_1) \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} \frac{D}{\delta^2} (2n+1)^2 t \right] \right\}. \quad (7)$$

Здесь  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации в растворах 1 и 2, индекс  $k$  опущен.

Обычно ограничиваются первым членом ряда ( $n=0$ ); тогда для потенциала имеем:

$$\varphi_t \approx \varphi_1 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 + \frac{c_2 - c_1}{c_1} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \exp(-t/\tau) \right] \right\}, \quad (8)$$

где

$$\tau = \frac{4}{\pi^2} \frac{\delta^2}{D} \approx \frac{\delta^2}{2,5D}. \quad (8a)$$

В несколько иной форме уравнение для  $\varphi_t$  получено в работе<sup>36</sup>:

$$\varphi_t = \varphi_2 + \frac{RT}{F} \ln \left\{ 1 - \frac{c_2 - c_1}{c_2} \exp(-t/\tau) \right\}, \quad (9)$$

где

$$\tau = \delta^2 / 2D. \quad (9a)$$

Оба уравнения — (8) и (9) — Бак<sup>35</sup> записывает в форме, обычно приводимой в электрохимической литературе:

$$\begin{aligned} \varphi_t &= \varphi_1 + \frac{1}{f} \ln \left\{ \exp(f\Delta\varphi) - \frac{4}{\pi} [\exp(f\Delta\varphi) - 1] \exp(-t/\tau) \right\} = \\ &= \varphi_2 + \frac{1}{f} \ln \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} [1 - \exp(-f\Delta\varphi)] \exp(-t/\tau) \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $f = F/RT$ ,  $\tau$  — см (8a),  $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ . При дальнейших упрощениях уравнений (8) или (9) предполагают, что концентрационный скачок  $\Delta c = c_2 - c_1$  и соответственно скачок потенциала  $\Delta\varphi$  малы; тогда получают экспоненциальные уравнения, например:

$$\varphi_t = \varphi_1 + \frac{RT}{F} \frac{\Delta c}{c_1} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) \right], \quad (11)$$

которые могут быть сведены к уравнениям типа (4) и (5), описывающим зависимость  $\Delta E_t - t$  при не очень малых  $t$ .

Наш расчет<sup>20</sup> по уравнениям (8) и (11) при заданных величинах  $\tau = 1$  с и значении  $\Delta c/c_1$ , изменяющемся в интервале  $1 \leq |\Delta c/c_1| \leq 9$  показал следующее. Во-первых, кривые, отвечающие увеличению ( $c_2 > c_1$ ) или уменьшению ( $c_2 < c_1$ ) концентраций, резко асимметричны, особенно при больших  $\Delta c$ . При увеличении концентрации иона кривые идут круче, чем при уменьшении. Во-вторых, обратное представление уравнений (8) и (11) в полулогарифмическом масштабе ( $\lg \Delta E - t$ ) приводит к получению прямых, охватывающих расчетные точки при  $t > 0,5$  с. При  $t < 0,5$  с точки отклоняются от прямой; для уравнения (8) всегда, для уравнения (11) — при  $|\Delta c/c_1| > 2$ . Следовательно, экстраполяция прямых от  $t > 0,5$  с до  $t = 0$  приводит к значению  $\varphi_1$ , более или менее существенно отличающемуся от некоторого заданного. Однако важно отметить, что рассчитанные отсюда значения  $\tau$  составляют  $1 \pm 0,1$  с, т. е. приблизительно сохра-

няется «заданное» значение  $\tau$ . Из этого следует, что в уравнении (5), которое мы раньше принимали как полностью эмпирическое, величину  $\tau$  можно теперь считать теоретически обоснованной и рассчитать по уравнениям (8а) или (9а) для диффузионной кинетики в приэлектродном слое.

Концепция диффузии через приэлектродный (неперемешиваемый, нернштейновский, прилипший, застойный, *stagnant*) слой раствора как стадии, определяющей замедление установления потенциала СЭ, применялась во многих работах, в том числе в уже цитированных в табл. 1<sup>9, 15, 16</sup>. Порядок величины  $\tau$ , отвечающий этому процессу, легко оценить, пользуясь известными для растворов электролитов значениями толщины диффузионного слоя  $\delta$  и коэффициента диффузии бинарного электролита или коэффициента диффузии иона в фоновом электролите  $D$ , с помощью критериев (8а) или (9а). При  $\delta \leq 10^{-2} \text{ см}$ ,  $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  значение  $\tau$  получается равным 0,5—5 с. Приведенные в табл. 1 и 2 значения  $\tau$  или  $t_3$  в опытах, где смена раствора осуществлялась за время  $\sim 1$  с, как уже отмечалось, имеют именно такой порядок величины.

Работа<sup>16</sup>, не вошедшая в обзор<sup>2</sup>, представляет собой существенное развитие указанной концепции. Авторы рассматривают процесс не как диффузию электролита в целом, как в большинстве предыдущих случаев, а как взаимодиффузию ионов. Учтена также возможность генерации или исчезновения активных ионов вследствие реакции в приэлектродном слое. Основное дифференциальное уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + R_j - \sum_k \frac{z_k}{z_j} (D_k - D_n) \frac{\partial}{\partial x} \left( t_j \frac{\partial c_k}{\partial x} \right), \quad (12)$$

где индексы  $j, k, n$  соответствуют ионам (катионам и анионам);  $z$  — заряды;  $x$  — расстояние,  $0 \leq x \leq \delta$ ;  $D$  — коэффициенты диффузии,  $t_j$  — число переноса иона;  $R_j$  — скорость генерации иона  $J^{z_j}$ .

Для раствора сильного бинарного электролита (кислоты или основания) существует первый член, и реализуется случай, рассмотренный выше (уравнения типа (7) и (8)). При скоростях потока раствора 27—42 см/с в растворах кислот при pH 3 значения  $\delta$  составляют 0,014—0,016 см,  $t_{0,8}$  — до 4 с. Получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных кривых. Для раствора слабого электролита ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) учитывается  $R_j$ , в данном случае — скорость диссоциации. Экспериментальный процесс завершается быстрее, чем рассчитано, — возможно, вследствие беспрепятственного проникновения молекул электролита через заряженную обкладку двойного слоя. Этим можно объяснить, в частности, более быстрое установление потенциала в буферных растворах по сравнению с небуферными.

И, наконец, еще один частный случай, рассмотренный в работе<sup>16</sup> — смешанные растворы типа  $\text{HCl} + \text{NaCl}$ ,  $\text{HCl} + \text{MgCl}_2$ . Для этого случая предсказаны и получены экспериментально кривые  $\Delta E_i - t$  с экстремумами, возникающими вследствие различия подвижностей в растворе двух катионов и общего аниона. Такие экстремумы в области  $\text{H}^+$ -функции СЭ наблюдались в<sup>14</sup> в буферных растворах при неблагоприятных гидродинамических условиях, в области металлических функций — Фридменом<sup>22, 37</sup>, Речничем<sup>28, 38</sup>, Эйзенманом<sup>21</sup>. Указанные экстремумы (кроме<sup>14</sup>) приписывались обычно временной чувствительности поверхности СЭ к одному из катионов и будут рассмотрены в следующем разделе. Однако следует помнить об их возможном «чисто растворном» происхождении.

Как в<sup>16</sup>, так и в цитированных ранее работах<sup>9, 15</sup> и во многих других работах диффузия через жидкостный «застойный» слой считается глав-

ной, если не единственной, причиной замедления установления потенциала, например в<sup>16</sup> даже не указан сорт стекла, с которым были проведены опыты. Между тем в<sup>9</sup> отмечалось, что если попытаться описывать процесс установления потенциала на поздних стадиях (при  $t > 6$  с), то этого не удается сделать с помощью той же экспоненты (характеризуемой значением  $\tau \sim 1$  с), что и на ранних стадиях, и требуется введение другой экспоненты (с  $\tau \sim 15$  с). Авторы работы<sup>15</sup> таких выводов не делают, однако для одного из стекол они получили энергию активации величины  $\tau$ , равную  $E_a \sim 7$  ккал/моль, что выше, чем для «чисто растворной» диффузии. Эти факты заставляют предполагать наличие еще одного процесса, проходящего в фазе стекла или на границе стекла с раствором. Как уже отмечалось, электрохимическая реакция обмена происходит очень быстро (за миллисекунды). Естественно предположить, что при  $\tau \sim 10$  с мы имеем дело с диффузией в твердой фазе.

В табл. 1 и 2 представлены результаты работ<sup>17-20</sup> — значения  $\tau_i$ , отвечающие уравнению

$$\Delta E_t = \sum_{i=1}^3 \Delta E_i^0 [1 - \exp(-t/\tau_i)]. \quad (13)$$

Здесь

$$\Delta E_i^0 = |E_i|_{t \rightarrow \infty} - E_{i,t=0}| \quad (13a)$$

— скачок э. д. с., отвечающий завершению  $i$ -го процесса;

$$\Delta E^0 = \sum_{i=1}^3 \Delta E_i^0 \quad (13b)$$

— суммарный скачок э. д. с. после завершения всех процессов. Таким образом,  $\Delta E_i^0 / \Delta E^0$  — вклад данного процесса в суммарный скачок.

В упомянутых работах не понадобилось более трех экспоненциальных составляющих для описания динамических кривых СЭ со средней для группы одинаковых СЭ погрешностью  $\pm 20\%$  при точности измерения э. д. с., равной 1 мВ. Нумерация экспонент, начиная с самой «медленной», соответствует порядку представления экспериментальных кривых в полулогарифмическом масштабе. В<sup>20</sup> самая «быстрая» экспонента, характеризуемая значениями  $\tau_3 \leq 1$  с и  $\Delta E_3^0 / \Delta E^0 > 50\%$  (часто  $> 75\%$ ), отнесена к процессам замедленной смены застойного слоя жидкости около электрода. Следующая экспонента ( $2 \text{ с} < \tau_2 < 20 \text{ с}; 10\% \leq \Delta E_2^0 / \Delta E^0 \leq 30\%$ ) приписана диффузии кислоты в порах тонкого ( $\sim 10^{-5}$  см) поверхностного слоя стекла (см. также<sup>39</sup>). Для стекла Na-20 энергия активации этого процесса составляет  $\sim 7$  ккал/моль. Величины  $\tau_3$  и  $\tau_2$  «чувствуют» различие шероховатости и пористости поверхности СЭ, например огненно-полированного и подвергнутого травлению раствором HF, различия аниона кислоты (HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), направление изменения концентрации раствора.

Последняя экспонента ( $\tau_1 \sim 100$  с  $\Delta E_1^0 / \Delta E^0 \leq 10\%$ ), если она проявляется, может быть отнесена к взаимодиффузии катионов в стенках пор, т. е. в твердой фазе;  $D \leq 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с. В ряде случаев имеются две экспоненты. Для иона Na<sup>+</sup> и СЭ из натриево-алюмосиликатных стекол имеется единственная экспонента с  $\tau_3 \sim 1$  с и  $\Delta E_3^0 / \Delta E^0 = 100\%$ . С учетом сказанного о результатах<sup>28</sup> (см. табл. 2) в этом случае единственная причина замедления отклика СЭ — диффузионная смена состава приэлектродного слоя жидкости.

Как уже указывалось в связи с уравнением (5), подход, результатом которого явилось уравнение (13), был принят как чисто эмпирический<sup>2</sup>.

<sup>17-20</sup>. Теперь нам представляется, что по крайней мере величина  $\tau_3$  имеет теоретическое обоснование (критерии (8а) и (9а));  $\tau_2$  и  $\tau_1$  могут быть рассмотрены по аналогии. Величины  $\Delta E_i^0$  остаются пока эмпирическими, хотя, очевидно, что большую часть  $\Delta E_3^0$  составляет  $(RT/F)\ln(\Delta c/c_1)$ .

Попытки теоретически вывести уравнение типа (13) в литературе имеются. Например, в применении к F<sup>-</sup>-селективному электроду с мембраной из LaF<sub>3</sub> (который иногда рассматривается как анионный аналог СЭ) в <sup>40</sup> выведено уравнение с двумя экспоненциальными составляющими; однако одна из них отнесена к диффузии, другая — к поверхностной реакции. Соответствующий эксперимент проведен в интервале 1—44 мин.

Среди эмпирических и полуэмпирических уравнений, с большой степенью приближения описывающих экспериментальные данные, имеются и гиперболические относительно времени зависимости <sup>2, 40</sup>; в некоторых временных интервалах удобнее оказывается зависимость от  $t^{1/2}$ . Сводка этих уравнений дана Баком <sup>35</sup>.

### III. ОБЛАСТЬ ПЕРЕХОДА ОТ ФУНКЦИИ ОДНОГО КАТИОНА К ФУНКЦИИ ДРУГОГО

#### 1. Классификация явлений и экспериментальные результаты

В данном случае требуется учитывать участие в электродной реакции по крайней мере двух, а часто и трех, потенциал-определяющих катионов, причем один из них может быть многозарядным.

В предыдущей главе, как правило, рассматривались только функции одного катиона I<sup>+</sup>. Присутствие «мешающего» иона при определенном заданном соотношении концентраций I<sup>+</sup> и J<sup>+</sup> не сказывалось на равновесном потенциале СЭ в области его I<sup>+</sup>-функции. В этой главе рассмотрим динамику потенциала СЭ и вид кинетических кривых в случаях, когда присутствие катиона J<sup>+</sup> (или J<sup>2+</sup>) 1) не сказывается на равновесном потенциале в области I<sup>+</sup>-функции, но сказывается на динамике его установления <sup>14, 16, 22, 28, 37, 38, 41-43</sup>; 2) вызывает отклонения от I<sup>+</sup>-функции и переход к «смешанной» (I<sup>+</sup>+J<sup>+</sup>)-функции <sup>28, 38, 41, 43-48</sup>; 3) вызывает переход к полной J<sup>+</sup>-функции <sup>19, 21, 47, 49-61</sup>.

Первые два случая часто встречаются в практике применения СЭ, последний имеет большой теоретический интерес. Явления, относящиеся к первым двум случаям, изучались на рН-метрических СЭ из литиевых и натриевых стекол для пар ионов (H<sup>+</sup>—Na<sup>+</sup>) <sup>14, 16, 41, 44-48</sup>, (H<sup>+</sup>—Mg<sup>2+</sup>) <sup>16</sup>, (H<sup>+</sup>—Li<sup>+</sup>) <sup>45, 47</sup>; на СЭ с функцией металлических ионов из стекол NaAl-1118 <sup>23, 37, 42, 43, 49</sup>, NaAl-2704 <sup>28, 38</sup> для пар ионов (Na<sup>+</sup>—K<sup>+</sup>) <sup>22, 37, 42, 49</sup>, Na<sup>+</sup>—M<sup>+</sup> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup><Cs<sup>+</sup><Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), Na<sup>+</sup>—M<sup>2+</sup> (Mg<sup>2+</sup><Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup><<Ca<sup>2+</sup><Mn<sup>2+</sup><Sr<sup>2+</sup><Cd<sup>2+</sup><Cu<sup>2+</sup><Ba<sup>2+</sup><Pb<sup>2+</sup>) <sup>43</sup>, приведены ряды усиливающегося влияния M<sup>+</sup> и M<sup>2+</sup>, установленные по высоте экстремума на кривой φ — t, см. далее рис. 1.

Третий случай — переход от полной H<sup>+</sup>-функции к предполагаемой M<sup>+</sup>-функции в щелочном растворе (M<sup>+</sup>=Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) — осуществлялся при изучении СЭ из стекол системы Na<sub>2</sub>O—CaO—SiO<sub>2</sub> <sup>47</sup>, литиевых рН-метрических <sup>47</sup>, литиевых и натриевых модельных силикатных стекол Li-27 и LiB <sup>50</sup>, Na-16, Na-25 <sup>51</sup>, Na-20 <sup>52-54</sup> (многочисленные работы Боброва с сотр. по динамике потенциала СЭ из несиликатных стекол здесь не рассматриваются, их обобщение см. <sup>57, 58</sup>). Для СЭ с преимущественной функцией металлических ионов переход из области H<sup>+</sup>- к области M<sup>+</sup>-функции изучался на стеклах LiAl <sup>19, 55</sup>, LiAlGe <sup>56</sup>, NaBAI, NaAl-2704, NaAl-1118 <sup>19</sup>. Для СЭ этого типа в нейтральных и щелочных растворах, содержащих Na<sup>+</sup> или K<sup>+</sup>, переходные явления, в которых участие иона

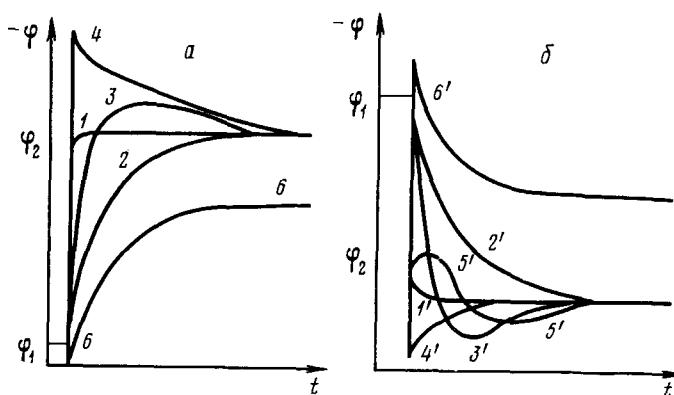


Рис. 1. Схематическое представление динамических кривых для двух случаев:

для переходных процессов в области  $I^+$ -функции в присутствии  $J^+$  или при переходе к (от) смешанной  $(I^+ + J^+)$ -функции:

*a* — разбавление по  $I^+$ , *b* — концентрирование по  $I^+$ ;

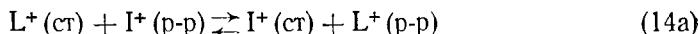
для переходных процессов при (почти) полной замене  $I^+$  на  $J^+$  в растворе: *a* — если стационарная селективность СЭ к  $I^+$  выше, чем к  $J^+$ , *b* — если ниже. Кривые 5' и 6, 6' относятся только ко второму случаю, см. <sup>54</sup> и <sup>19</sup> соответственно

$H^+$  не предполагается, изучались на стеклах с низкой ( $NaAl$ ) и высокой ( $NaAl\text{-}1118$ ,  $LiAl$ )  $Na^+$ -специфичностью <sup>19, 21, 59-61</sup>, а также на стекле  $NaAl\text{-}2704$  <sup>19, 21</sup>. На стекле  $NaAl\text{-}1118$  изучены <sup>43</sup> переходы типа  $(tris)^+ \rightleftharpoons M^+$ , ( $M^+ = Na^+, Li^+, Ag^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, K^+$ );  $(tris)^+ \rightleftharpoons M^{2+}$ , где  $(tris)^+$  — катион основания *tris*- $(\text{гидроксиметил})\text{аминометана}$ ,  $M^{2+}$  — см. выше.

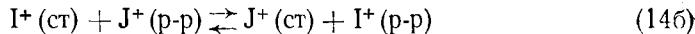
Наиболее характерным внешним признаком кинетических кривых, рассматриваемых в этой главе, является их немонотонный ход: наличие экстремумов на кривых  $\varphi - t$  (хотя это и не обязательно). На рис. 1 схематически показаны типы кривых, полученных экспериментально в приведенных выше работах. Примеры реальных кривых будут представлены на рис. 2 и 3 (см. далее).

Абсолютная высота экстремумов в отдельных случаях достигает 60 мВ <sup>43</sup>, однако чаще она меньше. Продолжительность переходных процессов в смешанных растворах — от нескольких секунд (в этом случае они могут иметь «растворное» происхождение, как в <sup>16</sup> и в <sup>28, 38, 43</sup> для  $M^{2+}$ , кроме  $Ba^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в <sup>43</sup>) до 30—60 с <sup>41-49</sup>. При полном переходе от одной функции к другой продолжительность процессов — от нескольких минут до десятков минут и часов <sup>19, 21, 50-58, 61</sup>. Часто отмечается дрейф, продолжающийся сутками <sup>21, 50-58</sup>.

Главными в рассматриваемых процессах являются обменные реакции:



или



(где  $L^+$  — «собственный» подвижный катион стекла), приводящие к нарушению постоянства активности катионов  $L^+$  или  $I^+$  в стекле ( $\bar{a}_l$  или  $\bar{a}_i$ ), которое является непременным условием того, чтобы для  $L^+$ - или  $I^+$ -функции выполнялось уравнение Нернста.

Протекание ионообменного процесса может осложниться неионообменными процессами гидратации стекла, его коррозии и др., приводящими к построению слоев со структурой, отличной от структуры толщи стек-

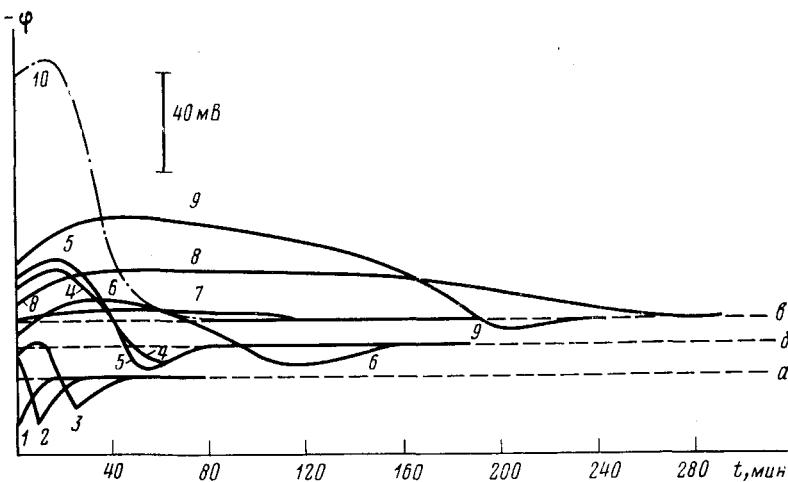


Рис. 2. Динамика потенциала СЭ из стекла Na-20 в буферном растворе pH 6,86 после обработки в растворе pH 6,86 и затем в 1 N NaOH; СЭ предварительно 3—4 мин обработаны в растворе HF+HCl (1 : 1; pH = -0,6); а, б, в — стационарные уровни потенциала, соответствующие 1, 2—3 и 7 суткам вымачивания в растворе pH 6,86 при 17—20° С; время обработки (сутки) в растворе pH 6,86: 1 — 0, 2 — 2/24, 3 — 5/24, 4, 5 — 2, 6 — 3, 7 — 10 — 7; в растворе 1 N NaOH: 1 — 4, 6, 8 — 1, 5 — 9, 7 — 3/24, 9 — 7, 10 — 1/24 (90° С) и 1 (17° С). Рисунок построен по данным <sup>54</sup> с разрешения авторов

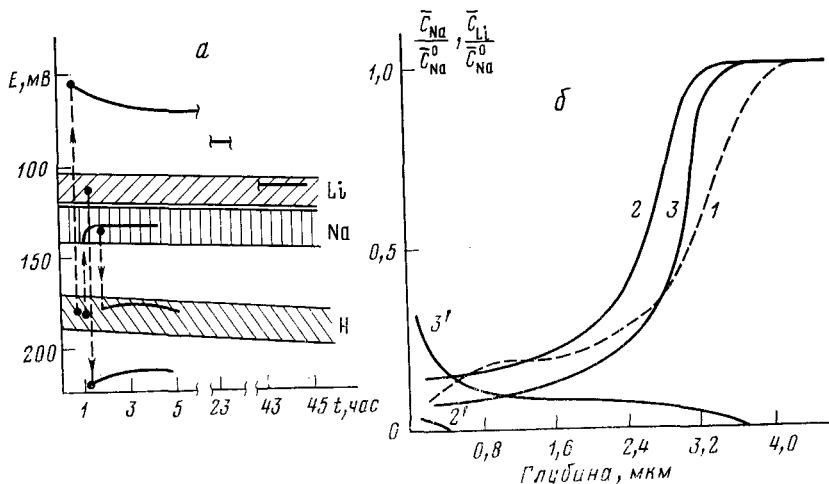


Рис. 3. Динамика потенциала СЭ из стекла типа NaAl-2704, вымоченных 8 суток в 0,1 N HCl, NaCl или LiCl, при замене одного раствора на другой (а) и соответствующее концентрационное распределение Na (1—3) и Li (2', 3') в поверхностных слоях стекла (б) после 8 суток вымачивания стекла в 0,1 N HCl и последующего выдерживания в 0,1 N LiCl в течение: 1 — 0; 2, 2' — 1; 3, 3' — 3 суток. Заштрихованные полосы (с учетом экспериментального разброса данных для серии электродов) соответствуют стационарным уровням потенциала, полученным при длительном вымачивании в 0,1 N HCl(H), NaCl(Na) или LiCl(Li) <sup>59</sup>

ла. Диффузия через такие слои или сам процесс их построения как в случае функции одного иона, так и в рассматриваемых случаях считается в работах<sup>41, 43-48, 50-58</sup> и др. фактором, определяющим динамику потенциала.

## 2. Теоретическое рассмотрение

Описанные кинетические зависимости потенциала могут найти объяснение в современной теории мембранныго потенциала СЭ, упомянутой во введении<sup>4, 21</sup> и модифицированной представлениями о поверхностных слоях, отличающихся по структуре от толщи стеклянной мембраны<sup>62</sup>.

В немодифицированной теории рассматривалась ионитовая мембрана, разделяющая растворы (') и (''), содержащие катионы  $I^+$  и  $J^+$  с активностями  $a'_i$ ,  $a'_j$ ,  $a''_i$ ,  $a''_j$  концентрациями внутри мембраны  $\bar{c}_i$  и  $\bar{c}_j$  и подвижностями  $\bar{\mu}_i$  и  $\bar{\mu}_j$ . Если отношение коэффициентов активности ионов внутри мембраны  $\gamma_j/\gamma_i$ , отношение подвижностей  $\bar{\mu}_j/\bar{\mu}_i$ , а также активность ионов в растворе с одной стороны мембраны, например (''), принять постоянными, то для общего мембранныго потенциала получается выражение типа (3) (с учетом (2)).

При этих ограничениях обсуждается возможность зависимости  $\phi$  от  $t^{63-66}$  и делается вывод, что при двух обменивающихся и взаимодифунирующих ионах эта зависимость не будет иметь места после того, как установится равновесие на фазовых границах мембраны с растворами (') и (''), даже при продолжающемся изменении концентрационных профилей внутри мембраны. Дело в том, что для двух ионов значения  $\bar{\mu}_j/\bar{\mu}_i$  и чисел переноса  $\bar{t}_i$ ,  $\bar{t}_j$  являются однозначными функциями граничных концентраций, и независимость  $\phi$  от  $t$  после установления равновесия будет наблюдаться и при  $\bar{\mu}_j/\bar{\mu}_i \neq \text{const}^{62, 64}$ , а мембранныя фаза при этом может быть неидеальной ( $\gamma_j/\gamma_i \neq \text{const}$ ). При более чем двух обменивающихся ионах одного знака заряда независимость  $\phi$  от  $t$  может наблюдаться только для идеальной мембраны ( $\bar{\gamma}_i = \bar{\gamma}_j = 1$ ) и при условии  $\bar{\mu}_k/\bar{\mu}_i = \text{const}^{64, 65}$  (здесь  $k$  — любой,  $i$  — некоторый первый катион).

Теорию, выведенную для любой ионитовой мембраны, распространяли и на стеклянную мембрану, имеющую измененные поверхностные слои и неизменную толщину, в которой перенос тока производится одним катионом  $L^+$ . Все изменения в поверхностных слоях сводили к обмену ионов, несмотря на то, что давно было известно о создаваемых в них напряжениях<sup>6</sup>, реакциях гидратации (сольватации), гидролиза, конденсации силенольных групп и др. Между тем все эти реакции могут приводить к нарушению упомянутых условий, обеспечивающих независимость  $\phi$  от  $t$ , вследствие изменения структуры мембраны во времени и пространстве.

На гидратацию как возможную причину изменения потенциала СЭ со временем указали Сэвидж и Изард<sup>26</sup>. Шульц и Ивановская<sup>7, 67</sup> рассмотрели влияние неводных растворителей на потенциал СЭ и его динамику. Изард<sup>62</sup> учел известные экспериментальные данные о структуре и свойствах поверхностных слоев стекол<sup>68-72</sup> (мы могли бы добавить к этому<sup>18, 48-48, 73-83</sup> и др.) и связал их с имеющимися наблюдениями о динамике потенциала СЭ (цитируются работы<sup>21, 26, 41</sup>). Он пришел к важному выводу: если поверхностный гидратированный (выщелоченный) слой стекла однороден, и концентрационные градиенты в нем отсутствуют (отсутствует диффузионный потенциал), то между ним, раствором и толщей устанавливается равновесие, и конечный потенциал будет таким, как если бы поверхностного слоя не было. Такой же вывод сделал Шульц еще в 1960 г.<sup>84</sup>, что послужило основой для постановки цикла работ, в которых найдена взаимосвязь между химическим составом исходного стекла и его электродными свойствами<sup>85-87</sup>.

При резкой смене раствора могут возникнуть градиенты концентрации во внешней части поверхностного слоя стекла и установиться «внешне-диффузионный» потенциал (о таком же диффузионном потенциале во внешнем слое сообщает и Бауке<sup>83</sup>). Эти градиенты постепенно «рассасываются», устанавливаются новые уровни концентрации по всему вышеуказанному слою вплоть до внутреннего градиентного слоя, где «внутренний» диффузионный потенциал примет новое значение. Близкое объяснение давалось и в работе<sup>43</sup>.

Упомянутые рассуждения в основном носят качественный характер. Количественное рассмотрение динамики потенциала СЭ при переходе от одной функции к другой дано Морфом<sup>66</sup> на основе двуслойной модели стеклянной мембранны Доремуса<sup>64</sup>. Доремус рассмотрел стеклянную мембрану, состоящую из двух однородных частей I и II с различными значениями  $(\bar{u}_j/\bar{u}_i)^I$  и  $(\bar{u}_j/\bar{u}_i)^{II}$  и констант обмена  $K_{ij}^I$  и  $K_{ij}^{II}$  соответственно на границах с растворами () и (‘), находящимися в равновесии с такой мембраной. Он получил следующее выражение для общего мембранных потенциала:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \left[ \ln \frac{\bar{a}'_i + K_{ij}^I (\bar{u}_j/\bar{u}_i)^I \bar{a}'_j}{\bar{a}''_i + K_{ij}^{II} (\bar{u}_j/\bar{u}_i)^{II} \bar{a}''_j} + \ln \frac{\bar{c}_i^{I,II} + \frac{K_{ij}^{II}}{K_{ij}^I} \left( \frac{\bar{u}_j}{\bar{u}_i} \right)^{II} \bar{c}_j^{I,II}}{\bar{c}_i^{I,II} + \left( \frac{\bar{u}_j}{\bar{u}_i} \right)^I \bar{c}_j^{I,II}} \right]. \quad (15)$$

Здесь  $\bar{c}_i^{I,II}$  и  $\bar{c}_j^{I,II}$  — концентрации ионов непосредственно вблизи внутренней фазовой границы частей I и II со стороны I. Отношение  $K_{ij}^{II}/K_{ij}^I$  отражает различие стандартных химических потенциалов ионов в I и II. На этой границе существует межфазный скачок потенциалов. При выводе уравнения (15) сделаны те же допущения, что при выводе уравнения (3), но для каждой из частей I и II.

Если  $(\bar{u}_j/\bar{u}_i)^I K_{ij}^I = (\bar{u}_j/\bar{u}_i)^{II} K_{ij}^{II}$ , , а фазы I и II идеальны, то, как и в случае первоначально однородной мембранны, при установлении равновесия на границах получаем  $\varphi \neq \varphi(t)$ . Если фазы неидеальны, то для сохранения этой независимости требуется, чтобы коэффициенты активности в разных фазах были бы одинаковыми функциями концентрации (одинаковые значения «термодинамического фактора»  $n$  в равенстве  $(\bar{u}_j/\bar{u}_i)^I (K_{ij}^I)^{1/n} = (\bar{u}_j/\bar{u}_i)^{II} (K_{ij}^{II})^{1/n}$ ). Если это не так, то при изменении концентраций на внутренней границе  $\varphi = \varphi(t)$ .

Пусть часть I представляет собой гидратированный поверхностный слой стекла в  $I^+$ -форме, а часть II — толщу. Если опустить мембрану в раствор (), содержащий  $J^+$ , начнется диффузия  $J^+$  через I к II; однако пока она проходит внутри I,  $\varphi = \text{const}$ . Когда  $J^+$  достигнет внутренней границы I и II в достаточной концентрации, потенциал начнет изменяться и будет изменяться со временем вплоть до достижения равновесия на этой границе.

Морф<sup>66</sup> принял уравнение (15) за исходное. Внутренний раствор (‘) постоянен; тогда, опуская обозначение (), имеем из (15):

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi^0 &+ \frac{RT}{F} \ln \left[ \bar{a}_i + K_{ij}^I \left( \frac{\bar{u}_j}{\bar{u}_i} \right)^I \bar{a}_j \right] + \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \left\{ \left[ \bar{c}_i^{I,II} + \frac{K_{ij}^{II}}{K_{ij}^I} \left( \frac{\bar{u}_j}{\bar{u}_i} \right)^{II} \bar{c}_j^{I,II} \right] / \left[ \bar{c}_i^{I,II} + \left( \frac{\bar{u}_j}{\bar{u}_i} \right)^I \bar{c}_j^{I,II} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Морф сохранил допущения, принятые Доремусом, и добавил следующие: а) ионная диффузия через I происходит медленнее, чем установление равновесия на внешней границе, но быстрее, чем диффузия в II; б) общая концентрация катионов в поверхностном слое I постоянна:  $\bar{c}_i^I + \bar{c}_j^I = c^{0i} = \text{const}$ ; в)  $\bar{a}_i^I = \bar{a}_j^I = \bar{a}^I$ . Последнее допущение значительно уменьшает общность вывода, но без него трудно обойтись. Фактически оно означает, что диффузионный потенциал в поверхностном слое считается равным нулю, и все изменения потенциала во времени связываются с изменением межфазного потенциала на внутренней границе — прием, уже использованный в работах<sup>2, 15, 39</sup>.

Решение диффузионного уравнения относительно концентрации на этой границе  $\bar{c}_i^I$  в любой момент времени находится в виде

$$\bar{c}_i^I = \bar{c}_{1,i}^I + (\bar{c}_{2,i}^I - \bar{c}_{1,i}^I) f(t), \quad (17)$$

причем  $f(t) = 0$  при  $t=0$ ;  $f(t) = 1$  при  $t \rightarrow \infty$ . Здесь  $\bar{c}_{1,i}$  — начальное, а  $\bar{c}_{2,i}$  — конечное значения концентрации, соответствующие равновесию с растворами I и 2, где активности ионов равны  $a_{1,i}$ ,  $a_{1,j}$  и  $a_{2,i}$ ,  $a_{2,j}$ . Вид  $f(t)$  определен уравнением типа (7), содержащим параметр  $\tau$  типа уравнения (8а).

Для рассматриваемого случая общее уравнение зависимости  $\Phi - t$  следующее (переходим к обозначениям Морфа для I и II: I = *s* (*surface*), II = *m* (*membrane*)):

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi^0 + \frac{RT}{F} \ln [a_{1,i} + K_{ij}^{\text{пот}}(m) a_{1,j}] + \\ + \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a_{2,i} + K_{ij}^{\text{пот}}(m) a_{2,j}}{a_{1,i} + K_{ij}^{\text{пот}}(m) a_{1,j}} f(t) + \frac{a_{2,i} + K_{ij}(s) a_{2,j}}{a_{1,i} + K_{ij}(s) a_{1,j}} [1 - f(t)] \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь  $K_{ij}^{\text{пот}}$  и  $K_{ij}$  — те же, что в (2). Анализ (18) показывает, что при  $t < 0$  равновесный потенциал задается исходным раствором ( $a_{1,i}$ ,  $a_{1,j}$ ) и свойствами толщи мембраны; при  $t=0$  (момент полного завершения смеси раствора) к этому добавляется отклик самой поверхности на изменение активностей; при  $t \rightarrow \infty$  устанавливается потенциал, определяемый свойствами конечного раствора и толщи мембраны.

Для промежуточных  $t$  уравнение (18) предсказывает при  $a_j = a_{1,j} = \text{const}$  и изменении  $a_i$  кривые типа (см. рис. 1):

а) I, I', если поверхность и толща стекла селективны к I<sup>+</sup>:

$$K_{ij}^{\text{пот}}(m) \ll 1, K_{ij}(s) \ll 1;$$

б) 2, 2', если поверхность селективна к J<sup>+</sup>, а толща к I<sup>+</sup>:

$$K_{ij}^{\text{пот}}(m) \ll 1, K_{ij}(s) \gg 1;$$

в) 3, 3' или 4, 4', если поверхность селективна к I<sup>+</sup>, а толща к J<sup>+</sup>:

$$K_{ij}^{\text{пот}}(m) \gg 1, K_{ij}(s) \ll 1^{66}.$$

Уравнение (15) имеет еще ряд следствий, существенных для понимания таких свойств СЭ как асимметрический потенциал, специфический эффект растворителя и других явлений, связанных с изменением стандартного значения потенциала  $\Phi^0$  и его дрейфом (без нарушения нернستовской функции).

Положим в уравнении (15) для определенности I<sup>+</sup> = H<sup>+</sup>, J<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>; существование I и II пусть отражает асимметрию свойств стеклянной мембраны, получающуюся либо при изготовлении СЭ, либо в результате воздействия растворов ('') и ('') с каждой стороны. Асимметрия будет проявляться в потенциале, пока одна из частей: I или II — не окажется

«проработанной» насквозь и не установится равновесие на внутренней границе I и II. Будем считать фазой I весь измененный поверхностный слой стекла, соприкасающийся с раствором ('), фазой II — толщу мембранны и измененный поверхностный слой с другой стороны. Тогда  $\bar{c}_{\text{H}}^{\text{I}, \text{II}} = 0$ , и из (15) имеем

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_H + K_{\text{HNa}}^{\text{I}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{\text{I}} a'_{\text{Na}}}{a''_H + K_{\text{HNa}}^{\text{II}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_{\text{ri}})^{\text{II}} a''_{\text{Na}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{HNa}}^{\text{II}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{\text{II}}}{K_{\text{HNa}}^{\text{I}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_{\text{ri}})^{\text{I}}}. \quad (19)$$

Это уравнение впервые получено в работах<sup>7, 67</sup> для объяснения специфического влияния неводного растворителя на потенциал СЭ и применено в работах<sup>88, 89</sup> для описания асимметрического потенциала СЭ ( $\varphi_{\text{ac}}$ ). Действительно, в области  $\text{H}^+$ -функции, когда  $a'_H \gg K_{\text{HNa}}^{\text{I}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{\text{I}} a'_{\text{Na}}$ ;  $a''_H \gg K_{\text{HNa}}^{\text{II}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{\text{II}} a''_{\text{Na}}$ , при  $a'_H = a''_H$

$$\varphi_{\text{ac}, \text{II}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{HNa}}^{\text{II}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_{\text{ri}})^{\text{II}}}{K_{\text{HNa}}^{\text{I}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{\text{I}}}. \quad (19\text{a})$$

В области  $\text{Na}^+$ -функции, когда осуществляются простигосложные неравенства, и при  $a'_Na = a''Na$  имеем:

$$\varphi_{\text{ac}, \text{Na}} = 0. \quad (19\text{b})$$

Распространим подход, развитый в применении к однородному выщелоченному слою в работах<sup>62, 64, 66</sup> и др., на реальный выщелоченный слой, обладающий в силу ряда причин неоднородной структурой (полагаем по-прежнему  $\text{I}^+ = \text{H}^+$ ,  $\text{J}^+ = \text{Na}^+$ ). Эту неоднородность моделируем последовательностью  $n$  слоев, различающихся значениями  $(\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{(k)}$  и стандартных химических потенциалов ионов (следовательно, значениями  $K_{\text{HNa}}^{(k)}$  и межфазных скачков потенциала на границах; здесь  $k$  — номер слоя).

Если все поверхностные слои пришли в равновесие между собой и с раствором по ионам  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$ , то потенциал по уравнениям (15) и (18) определяется равновесием между раствором и слоем  $n$ , примыкающим к толще мембранны и предположительно сохраняющим ее структуру и свойства. При изменении ситуации в растворе новое равновесие будет устанавливаться замедленно, по мере прохождения фронтом взаимодиффузии границ слоев и установления равновесия на них. Пусть равновесие установилось на « $(k-1)$ » границах, и изменение концентрационного профиля происходит в слое  $k$ , не достигая его границы со слоем  $(k+1)$ . Тогда для общего потенциала имеем уравнение типа уравнений (15) и (16):

$$\begin{aligned} \varphi^{(k)} = \varphi^0 &+ \frac{RT}{F} \ln [a_H + K_{\text{HNa}}^{(k)} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{(k)} a_{\text{Na}} + \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{c}_H^{(k)} + \frac{K_{\text{HNa}}^{(k+1)}}{K_{\text{HNa}}^{(k)}} \left( \frac{\bar{u}_{\text{Na}}}{\bar{u}_H} \right)^{(k+1)} \bar{c}_{\text{Na}}^{(k)}}{\bar{c}_H^{(k)} + (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{(k)} \bar{c}_{\text{Na}}^{(k)}}]. \end{aligned} \quad (20)$$

Пусть в силу каких-то причин: конденсации групп  $\equiv \text{SiOH}$  (см. далее), взаимодействия с  $\text{OH}^-$  и др., значение  $c_{\text{H}}^{(k)} \rightarrow 0$ . Тогда в области  $\text{H}^+$ -функции имеем:

$$\varphi_H^{(k)} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{HNa}}^{(k+1)} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_H)^{(k+1)}}{K_{\text{HNa}}^{(k)} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_{\text{ri}})^{(k)}} + \frac{RT}{F} \ln a_H. \quad (20\text{a})$$

В области  $\text{Na}^+$ -функции при том же условии имеем:

$$\varphi_{\text{Na}}^{(k)} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[ K_{\text{HNa}}^{(k+1)} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_{\text{H}})^{(k+1)} \right] + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}}. \quad (206)$$

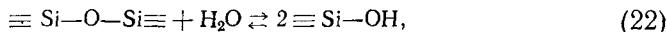
Заметим, что при быстрой смене концентрации  $\text{H}^+$  или  $\text{Na}^+$  в растворе степень полноты соответствующей функции определяется близостью к единице числа переноса  $\text{H}^+$  или  $\text{Na}^+$  в первом слое стекла, равновесном с раствором (см. уравнение (1)).

В уравнениях (20a) и (20b) к стандартному потенциалу  $\varphi^0$  добавляются члены, постоянные в условиях прохождения фронтом взаимодиффузии слоя  $k$ . Время сохранения постоянных значений потенциала на промежуточном — «квазистационарном» — уровне (уровнях) зависит от толщины слоя  $\delta^{(k)}$  и значения коэффициента взаимодиффузии  $D_{\text{HNa}}^{(k)}$ . При этом слой  $k+1$  находится в равновесии с последующими слоями, и характеризующие его параметры  $K_{\text{HNa}}$  и  $(\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_{\text{H}})$  можно заменить на параметры слоя  $n$  и ввести в  $\varphi^0$ . Тогда из (20a) имеем:

$$\varphi_{\text{H}}^{(k)} = (\varphi^0)' - \frac{RT}{F} \ln [K_{\text{HNa}}^{(k)} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_{\text{H}})^{(k)}] + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}}. \quad (21)$$

При достижении фронтом взаимодиффузии слоя  $n$  потенциал выходит на стационарный уровень и далее не изменяется, если не происходит изменений структуры этого слоя.

Различие структуры и свойств слоев может возникнуть при вымачивании СЭ в растворе вследствие неионообменных процессов, таких как гидратация, коррозия, гидролиз  $\rightleftharpoons$  конденсация (гидроксилирование  $\rightleftharpoons$  дегидроксилирование) по реакции



сорбция кислоты внешним слоем из концентрированного раствора, и т. д.

Можно предположить, что низкотемпературная конденсация группы  $\equiv \text{Si—OH}$ , наблюдавшаяся методом ИК-спектроскопии<sup>74, 75, 77</sup> поверхности слоев многих силикатных стекол после их кислотного выщелачивания и приводящая к увеличению их химической устойчивости, в том числе по отношению к растворам HF<sup>78</sup>, приводит одновременно и к увеличению селективности  $\text{H}^+$ -функции СЭ, т. е. к уменьшению значений  $K_{\text{HNa}}^{\text{пог}} = K_{\text{HNa}} (\bar{u}_{\text{Na}}/\bar{u}_{\text{H}})$ . Гидролиз окажет противоположное действие. Тогда из (22) следует, что при конденсации в слое  $k$  потенциал  $\varphi^{(k)}$  в области  $\text{H}^+$ -функции должен смещаться в сторону положительных значений, при гидролизе — в отрицательную. Приведем примеры.

В работе Викки<sup>48</sup> СЭ из стекла NaCa-21,06<sub>2</sub> гидратировались длительное время в растворе  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ( $10^{-4} M$ ,  $\text{pH} \approx 7$ ). Затем СЭ были перенесены в травящий раствор ( $0,1 M \text{ HCl} + 0,3\% \text{ HF}$ ). Сначала установился потенциал  $\sim 340 \text{ mV}$ , который держался несколько десятков минут, затем он изменился почти скачком до  $\sim 250 \text{ mV}$ , и далее не изменился. Первый — квазистационарный — уровень соответствует равновесию с выщелоченным слоем, в котором для этого стекла наблюдалась<sup>74, 75, 77</sup> значительная конденсация, второй — стационарный, соответствует равновесию с внутренним ионообменным слоем, примыкающим к толще.

В работах Боброва и сотр.<sup>52–54</sup> отмечен сдвиг стационарного потенциала СЭ из стекла Na-20 в отрицательную сторону при вымачивании электродов в растворе кислоты или нейтральном растворе, что рассматривается как результат внутреннего подщелачивания жидкости в порах.

Следовательно, при таких условиях опыта можно предположить сохранение равновесия по ионам  $H^+$  между раствором и внутренним ионообменным слоем, примыкающим к толще. В этом слое может идти гидролиз связей  $\equiv Si-O-Si \equiv$ , приводящий к увеличению  $K_{HNa}^{pot}$ .

Еще более разительные сдвиги  $\varphi$  в отрицательную сторону отмечаются после обработки стекол в щелочных растворах (см. рис. 2), которая приводит не только к частичному растворению внешнего слоя, но и к его разрыхлению и увеличению общей концентрации ионогенных групп в оставшемся слое. Тогда  $\varphi_{квазистаци} < \varphi_{стаци}$  при перенесении СЭ из щелочи в раствор кислоты. По мере диффузии  $H^+$  вглубь изменение потенциала описывается кривой типа 5' (рис. 1). Таким же образом может быть объяснено все многообразие кривых с экстремумами (рис. 1 и 2).

Отдельно отметим начальные острые экстремумы на кривых типа 4,4' (рис. 1), а также кривые типа 6,6'. Последние экспериментально обнаружены<sup>19</sup> при быстрой смене разбавленных ( $10^{-2}$ — $10^{-3} M$ ) растворов  $Na^+ \rightleftharpoons K^+$  для СЭ из стекол NaAl-1118, NaBAI, LiAl-1608. Судя по времени их проявления (несколько секунд для 6,6', несколько минут для 4,4'), эти явления связаны с нестационарными процессами взаимодиффузии ионов разной подвижности в жидкостном застойном слое и ближайшем к нему поверхностном пористом слое стекла, а также кинетикой установления граничной концентрации.

Для их описания предположительно подходит решение уравнения (12) для смешанных растворов. Возможно также, что здесь действуют общие причины типа описанных выше в применении к пористому слою стекла, сильно отличающемуся по структуре и свойствам от более глубоких слоев.

Для СЭ из стекол с преимущественно металлической функцией, не склонных образовывать глубокие выщелоченные слои<sup>79, 81</sup>, длительность переходных процессов тоже невелика, особенно при участии в процессе двух ионов, один из которых является «собственным» ионом стекла. Так, у СЭ из стекла NaBAI, вымоченных в растворах NaCl, переходный процесс при смене за 1 с NaCl на HCl завершается за  $\sim 30$  с (кривые типа 2' и 3' на рис. 1), при обратной смене — за 2—3 мин (кривые типа 3 и 4)<sup>19</sup>. Для СЭ из стекла NaAl-2704, вымоченных в 0,1 M HCl в течение 1, 3 или 8 суток, наблюдается переход к  $Na^+$ -функции в 0,1 M NaCl менее чем за 1 час (кривые типа 2 рис. 1; см. также рис. 3а). Обратный переход совершается быстрее (см. на рис. 1 кривые типа 2' после 1 и 3 суток и 3' после 8 суток) и резче (см. рис. 3а).

Определенные особенности отмечаются при переходе от  $H^+$ -функции к функции щелочного иона, не являющегося собственным ( $L^+$ ) ионом стекла:  $H^+ \rightarrow Na^+$  для стекла LiAl<sup>19</sup>,  $H^+ \rightarrow K^+$ <sup>59</sup> и  $H^+ \rightarrow Li^+$  для стекла типа NaAl-2704 (рис. 3а). Как правило, получаются кривые типа 4 с быстрым выходом на некоторый уровень потенциала. Однако при длительных наблюдениях (часы, сутки)<sup>59</sup> оказывается, что этот уровень является квазистационарным. Через сутки в случае  $H^+ \rightarrow K^+$  происходит переход на другой уровень, который далее не изменяется; в случае  $H^+ \rightarrow Li^+$  через сутки устанавливается другой квазистационарный уровень, еще через сутки окончательный (стационарный) уровень, достигаемый и при вымачивании СЭ только в растворе LiCl. На каждом из этих уровней приблизительно выполняется соответственно  $K^+$ - или  $Li^+$ -функции СЭ. В обоих случаях потенциал на стационарном уровне более положителен, чем на квазистационарных.

Установление стационарного уровня потенциала совпадает по времени ( $\sim 40$  час) с достижением ионами  $Li^+$  внутренней границы вышеп-

лоченного слоя с толщиной 3 мкм (см. рис. 3б). Использование этих параметров для расчета  $D_{LiNa}$  по формуле (8а) приводит к получению разумных значений  $D_{LiNa} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ , хорошо совпадающих с рассчитанными из концентрационных профилей после обработки стекла NaAl-2704 растворами LiCl<sup>90</sup>. Обратный переход от  $K^+$ - или  $Li^+$ -функций к  $H^+$ -функции также сопровождается выходом потенциала на квазистационарный уровень, лежащий в более положительной области потенциалов, чем стационарный (кривые типа 4' для  $Li^+ \rightarrow H^+$  (рис. 1), типа 3' для  $K^+ \rightarrow H^+$ <sup>59</sup>).

Взаимное расположение стационарных уровней отвечает ряду равновесных специфичностей, установленному в<sup>21</sup> при длительном вымачивании СЭ в растворах соответствующих ионов. Расположение квазистационарных уровней зависит от времени наблюдения, а при одинаковом времени — от концентрации раствора<sup>19</sup>.

При теоретическом объяснении описанных явлений возникают сложности, обусловленные участием в процессе трех ионов. В этом случае нет однозначной связи между отношением подвижности или числами переноса ионов в стекле, с одной стороны, и концентрациями ионов на границе, с другой. Мы полагаем, однако, что этот случай чаще всего можно свести к предыдущему, т. е. можно пренебречь вкладом третьего потенциал-определяющего иона в сумму чисел переноса на данной границе слоев. Так, если рассматривается взаимодиффузия металлических катионов в стекле с повышенным содержанием  $Al_2O_3$ , находящимся в равновесии с нейтральными или щелочными растворами солей, то можно пренебречь вкладом  $H^{+79}$ .

Стекло с небольшим содержанием  $Al_2O_3$ , например NaAl-2704, при вымачивании в растворе HCl имеет тенденцию к образованию выщелоченного слоя. При перенесении СЭ, вымоченного в HCl, в раствор LiCl можно в начале процесса пренебречь вкладом  $Na^+$  и считать получающиеся квазистационарные уровни потенциала отвечающими взаимодиффузии  $H^+ \rightleftharpoons Li^+$ . Установление в конце процесса стационарного уровня потенциала, как уже отмечалось, соответствует достижению ионами  $Li^+$  ионообменного слоя, примыкающего к толще стекла, где определяющей является взаимодиффузия  $Li^+ \rightleftharpoons Na^+$  (см. рис. 3б)<sup>59</sup>.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании рассмотренного экспериментального материала и теоретических работ можно представить следующую картину динамики установления потенциала стеклянных электродов после ступенчатого изменения концентрации потенциал-определяющего катиона в водном растворе.

1. В области электродной функции «собственного» катиона стекла или обменной функции данного катиона  $I^+$  для «подготовленного» СЭ, когда можно считать активность этого катиона в поверхностном слое стекла постоянной, время отклика лимитируется не реакцией перехода заряда через фазовую границу стекло/раствор, а как диффузией электролита через возникающий при этом жидкостный диффузионный слой вблизи поверхности СЭ, так и взаимодиффузией ионов в порах и стенах пор внешнего разрыхленного (гидратированного) слоя стекла (или одним из указанных процессов). Кривые потенциал — время для рассматриваемого случая имеют вид сложной экспоненты, состоящей (при точности измерений  $\pm 1 \text{ mV}$ ) не более чем из трех составляющих с характеристическими временами релаксации  $\tau_3 \leq 1$ ,  $\tau_2 \sim 10$  и  $\tau_1 \sim 100 \text{ с}$  при времени концентрационного скачка  $\leq 1 \text{ с}$ . Вклад в общее изменение потенциала самого быстрого процесса, отвечающего диффузии в жидкост-

ном приэлектродном слое, обычно  $>50\%$ , часто 85—100%.

Значения  $\tau_i$  разумно предсказываются формулой  $\tau_i = m\delta_i^2/D_i$ , где  $\delta_i$  — толщина диффузионного слоя,  $D_i$  — коэффициент взаимодиффузии,  $m$  — множитель ( $m=1$ ; 0,5 или  $4/\pi^2$  в разных моделях диффузионного слоя).

2. При концентрационном скачке в смешанном растворе, содержащем кроме  $I^+$  также «мешающий» катион  $J^+$  в том интервале соотношений концентраций  $I^+$  и  $J^+$ , в котором при стационарном состоянии практически не нарушается постоянство активности  $I^+(\bar{a}_i)$  в поверхностном слое стекла, т. е. сохраняется  $I^+$ -функция, возможны замедление установления потенциала или наличие экстремума на кривой потенциал — время, обусловленные либо взаимодиффузией ионов электролитов в диффузионном слое жидкости, либо временным нарушением условия  $\bar{a}_i = \text{const}$  во внешнем поверхностном слое стекла (временной чувствительностью этого слоя к катиону  $J^{+*}$ ).

3. При концентрационном скачке в области перехода от  $I^+$ -функции к  $J^+$ -функции СЭ, в смешанном растворе  $I^+$  и  $J^+$  или в чистом растворе  $J^+$  динамика установления потенциала обусловлена замедленностью установления граничных условий ионообменной взаимодиффузии катионов в поверхностных слоях стекла, отличающихся по структуре от толщи стеклянной мембранны. Данная структура складывается в процессе предварительной подготовки СЭ в растворе  $I^+$  и является результатом неионообменных процессов коррозии, гидратации, гидролиза связей  $\equiv\text{Si}—\text{O}—\text{Si}\equiv$  конденсации групп  $\equiv\text{SiOH}$ , сорбции молекул кислоты в кислых растворах и т. п.

На этом фоне главным содержанием процесса является уменьшение значения  $\bar{a}_i$  в результате замещения ионов  $I^+$  на ионы  $J^+$  и увеличение  $\bar{a}_j$  до некоторого постоянного значения. При этом происходит изменение фазового и диффузионных потенциалов в стекле.

При установлении граничных условий общий потенциал СЭ достигает определенного уровня — за минуты, если с новым раствором взаимодействует нативная поверхность и образуется слой со структурой толщи, и за десятки минут, если существует измененный поверхностный слой. Во втором случае этот уровень может сохраняться долгое время — часы, сутки (квазистационарное значение потенциала), пока продвижение фронта взаимодиффузии в глубь стекла не приведет к достижению слоя с иной структурой и свойствами, такими как  $K_{ij}$  и  $(\bar{a}_j/\bar{a}_i)$ , т. е. пока граничные условия вновь не изменятся. При этом потенциал вновь может изменяться до выхода на другой квазистационарный уровень, и так до достижения ионами  $I^+$  внутреннего ионообменного диффузионного слоя, сохранившего структуру толщи. При этом устанавливается стационарный уровень потенциала. Этот уровень может очень долго (сутки, недели) изменяться вследствие вторичных процессов коррозии, конденсации, гидратации и т. д.

На каждом из квазистационарных уровней и на стационарном уровне может выполняться  $I^+$ -функция СЭ, близкая к теоретической нернستовской, если число переноса  $t_i$  в слое, равновесном с раствором, близко к 1.

В начале процесса, сразу после концентрационного скачка, часто наблюдается немонотонный ход кривой потенциал — время (секунды, минуты) вследствие различия подвижностей и токов обмена взаимодиффундирующих ионов в приэлектродном слое и в порах стекла, а также вследствие возможного большого отличия свойств самого поверхностного слоя стекла, сложившегося в результате предварительной подготовки, от свойств более глубоких слоев.

Полуколичественное теоретическое описание переходных кривых в случае перехода от одной функции к другой дано в предположении о наличии межфазных границ между упомянутыми слоями стекла, различающимися структурой и значениями констант обмена и подвижностей ионов, и соответственно о наличии скачков потенциалов на границах слоев и диффузионных затруднений внутри слоев. Объяснение, приводимое в литературе для двух однородных слоев, распространено в данном обзоре на большее число слоев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ion-Selective Electrode Reviews, v. 1, Pergamon Press, Oxford — Paris — N. Y.— Frankfurt, 1979, № 1.
2. A. Shatkay, Anal. Chem., 48, 1039 (1976).
3. M. M. Shultz, in Ion-Selective Electrodes, Conference, Budapest, 1977; Akademiae Kyado, Budapest, 1978, p. 539.
4. О. К. Стефанова, М. М. Шульц, Е. А. Матерова, Б. П. Никольский, Вестн. ЛГУ, 1963, № 4, 93.
5. Я. Кута, Э. Егер, в кн. Методы измерения в электрохимии, ред. Э. Егер, А. Залкинд, т. 1, «Мир», М., стр. 270.
6. Р. Бейтс, Определение pH. Теория и практика, «Химия», Л., 1972, стр. 283.
7. И. С. Ивановская, Автореф. канд. дисс., ЛГУ, Л., 1968.
8. A. Disteché, M. Dubuisson, Rev. Sci. Instrum., 25, 869 (1954).
9. М. В. Гирлингс, в кн. Динамические характеристики промышленных объектов регулирования, Тр. конф. об-ва приборостроителей, Кембридж, 1956; Изд-во иностр. лит. М., 1960, стр. 130.
10. W. H. Beck, J. Caudle, A. K. Covington, W. F. K. Wynne-Jones, Proc. Chem. Soc., 1963, 110.
11. A. E. Bottom, A. K. Covington, J. Electroanal. Chem., 24, 251 (1970).
12. G. Johansson, K. Norberg, Там же, 18, 239 (1968).
13. Н. Лакшинараянайах, Мембранные электроды, «Химия», Л., 1979, стр. 292.
14. В. М. Мохов, Л. М. Лейквашвили, в сб. Докл. I Респ. науч.-техн. конф. по метрологии, Тбилиси, 1970, стр. 143.
15. P. L. Markovic, J. O. Osburn, AIChE J., 19, 504 (1973).
16. H. Z. Hershkovitch, Th. J. Mc Avoy, A. I. Liapis, Canad. J. Chem. Engng., 56, 346 (1978).
17. М. М. Шульц, А. А. Белюстин, И. В. Валова, И. С. Ивановская, Н. В. Пешехонова, в сб. Тезисы докл. IV Всесоюзн. симп. по электрическим свойствам и строению стекла, Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1977, стр. 173.
18. M. M. Shultz, A. A. Belijustin, V. S. Bobrov, I. M. Bushueva, N. V. Peshekhonova, in Proc. of XIth Int. Congr. on Glass, Prague, v. 3, 1977, p. 197.
19. A. A. Belijustin, I. V. Valova, I. S. Ivanovskaja, in Ion-Selective Electrodes, Conference, Budapest, 1977; Akademiae Kyado, Budapest, 1978, p. 235.
20. А. А. Белюстин, И. В. Валова, Физ. и хим. стекла, 6, № 4, 449, 456 (1980).
21. G. Eisenman, Adv. Anal. Chem. Instrum., 4, 213 (1965).
22. S. M. Friedman, Meth. Biochem. Anal., 10, 71 (1962).
23. S. M. Friedman, F. K. Bowers, Anal. Biochem., 5, 471 (1963).
24. G. Mattlock, R. Uncles, Analyst, 87, 977 (1962).
25. G. Mattlock, Там же, 87, 930 (1962).
26. J. A. Savage, J. O. Isard, Phys. Chem. Glasses, 3, 147 (1962); 7, 60 (1966).
27. G. A. Rechnitz, in Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations, Principles and Practice, ed. G. Eisenman, M. Dekker, N. Y., 1967, p. 322.
28. G. A. Rechnitz, G. C. Kugler, Anal. Chem., 39, 1682 (1967).
29. R. P. Buck, I. Krull, J. Elektroanal. Chem., 18, 387 (1968).
30. А. А. Киприанов, А. М. Писаревский, А. А. Белюстин, В. В. Кондратьев, М. М. Шульц, Физ. и хим. стекла, 5, 476 (1979).
31. G. A. Rechnitz, H. F. Hameka, Z. anal. Chem., 214, 252 (1965).
32. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия», М., 1967, стр. 136.
33. R. P. Buck, CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 5, 323 (1976).
34. R. P. Buck, Anal. Chem., 48, 23R (1976).
35. R. P. Buck, in Ion-Selective Electrodes, Conference, Budapest, 1977; Akademiae Kyado, Budapest, 1978, p. 21.
36. W. S. Morf, E. Lindner, W. Simon, Anal. Chem., 46, 1596 (1975).
37. S. M. Friedman, in Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and Practice, ed. G. Eisenman, M. Dekker, N. Y., 1967, p. 442.
38. Г. Речниц, в кн. Ионоселективные электроды, «Мир», М., 1972, стр. 307.
39. R. P. Buck, J. Electroanal. Chem., 18, 363 (1968).
40. R. C. Hawkins, P. Corriveau, S. A. Kushneruk, P. Y. Wong, Anal. Chim. Acta, 102, 61 (1978).

41. B. Karlberg, J. Electroanal. Chem., 42, 115 (1973).
42. S. M. Friedman, J. D. Jamieson, M. Nakashima, C. L. Friedman, Science, 180, 1252 (1959).
43. K. Hozumi, N. Akimoto, Bunseki Kagaku, 25, 228 (1976).
44. B. Karlberg, J. Electroanal. Chem., 42, 127 (1973).
45. B. Karlberg, Там же, 49, 1 (1974).
46. B. Karlberg, A. Wikby, Acta Chem. Scand., 27, 1855 (1973).
47. A. Wikby, B. Karlberg, Electrochim. Acta, 19, 323 (1974).
48. A. Wikby, Там же, 19, 329 (1974).
49. G. Eisenman, in Glass Microelectrodes, ed. M. Lavallée, O. F. Schanne, N. C. Herbert, J. Wiley, New York London — Sydney — Toronto, 1969, p. 32.
50. В. С. Бобров, Н. В. Рождественская, М. М. Шульц, Ж. прикл. химии, 48, 1034 (1975).
51. В. С. Бобров, Л. П. Калмыкова, Там же, 50, 781 (1977).
52. В. С. Бобров, Л. Ф. Руденко, Там же, 50, 1474 (1977).
53. В. С. Бобров, Т. А. Соловьева, Л. Ф. Руденко, Там же, 51, 751 (1978).
54. В. С. Бобров, Л. Ф. Руденко, Там же, 52, 2493 (1979).
55. В. С. Бобров, Л. А. Мацневская, Там же, 50, 2669 (1977).
56. В. С. Бобров, В. В. Мурашова, М. М. Шульц, Там же, 50, 1257 (1977).
57. В. С. Бобров, Там же, 50, 1997 (1977).
58. В. С. Бобров, Там же, 51, 2237 (1978).
59. А. А. Белюстин, М. М. Шульц, Н. В. Пешехонова, Л. И. Иванова, А. Л. Шугалова, В. В. Могилева, И. С. Ивановская, ДАН СССР, 240, 1376 (1976).
60. А. А. Белюстин, И. В. Валова, в сб. Биофизика мембран, Каунас, 1973, стр. 70.
61. R. P. Buck, J. H. Boles, R. D. Porter, J. A. Margolis, Anal. Chem., 46, 255 (1974).
62. J. O. Isard, Phys. Chem. Glasses, 17, 1 (1976).
63. Ф. Гельферах, Иониты, Изд-во иностр. лит., М., 1962, стр. 376.
64. R. H. Doremus in Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and Practice, ed. by G. Eisenman, M. Dekker, N. Y., 1967, p. 101.
65. Дж. Эйзенман, в кн. Ионоселективные электроды, «Мир», М., 1972, стр. 11.
66. W. E. Morf, Analyt. Letters, 10, 87 (1977).
67. М. М. Шульц, И. С. Ивановская, Электрохимия, 93, 576 (1967).
68. Z. Boksay, G. Bouquet, S. Dobos, Phys. Chem. Glasses, 8, 140 (1967).
69. A. Wikby, J. Electroanal. Chem., 33, 145 (1971); 38, 429, 441 (1972); 39, 103 (1972).
70. F. G. K. Baucke, J. Non-Crystl. Solids, 14, 65 (1974).
71. H. Scholze, Glastechn. Ber., 35, 105 (1962).
72. F. Steuerwald, R. Corbach, Tonind.-Ztg. keram. Rdsch., 96, 227 (1972).
73. B. Csakvari, Z. Boksay, G. Bouquet, Anal. Chim. Acta, 56, 279 (1971).
74. R. Corbach, Dissertation, TU Berlin, D83, 1973, A 1217.
75. H. Scholze, D. Helmreich, I. Bakardjieva, Glastechn. Ber., 48, 237 (1975).
76. H. Scholze, I. Bakardjieva, Там же, 50, 281 (1977).
77. Х. Шольце, Физ. и хим. стекла, 2, 105 (1976).
78. И. С. Ивановская, А. А. Белюстин, М. М. Шульц, Т. П. Воробьева, Там же, 1, 156 (1975).
79. А. А. Белюстин, И. С. Ивановская, М. М. Шульц, Т. П. Воробьева, Там же, 1, 358 (1975).
80. R. H. Doremus, J. Non-Cryst. Solids, 19, 137 (1975).
81. В. В. Могилева, И. С. Ивановская, А. А. Белюстин, М. М. Шульц, Физ. и хим. стекла, 4, 465 (1978).
82. В. В. Могилева, И. С. Ивановская, А. А. Белюстин, М. М. Шульц, Там же, 4, 473 (1978).
83. F. G. K. Baucke, in Ion-Selective Electrodes, Conference, Budapest, 1977; Akademiae Kyado, Budapest, 1978, p. 215.
84. М. М. Шульц, Вестн. ЛГУ, 1960, № 22, 40.
85. М. М. Шульц, Там же, 1963, № 4, 174.
86. B. P. Nicolsky, M. M. Shultz, A. A. Belijustin, A. A. Lev, Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations. Principles and Practice, ed. G. Eisenman, M. Dekker, N. Y., 1967, p. 174.
87. Б. П. Никольский, М. М. Шульц, А. А. Белюстин, в сб. 100 лет периодического закона химических элементов, «Наука», М., 1969, стр. 318.
88. В. А. Долидзе, Автореф. канд. дис., ХГУ, Харьков, 1968.
89. V. A. Dolidze, in Ion-Selective Electrodes, Conference, Budapest, 1977; Akademiae Kyado, Budapest, 1978, p. 57.
90. М. М. Шульц, А. А. Белюстин, В. В. Могилева, И. С. Ивановская, ДАН СССР, 241, 155 (1978).