

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 14811

(13) С1

(46) 2011.10.30

(51) МПК

C 03C 4/18 (2006.01)

C 03C 3/076 (2006.01)

G 01N 27/36 (2006.01)

(54)

## ЭЛЕКТРОДНОЕ СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20100606

(22) 2010.04.22

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Бобкова Нинель Мироновна; Буйденкова Оксана Александровна; Трусова Екатерина Евгеньевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 11293 С1, 2008.

ВУ 12294 С1, 2009.

SU 1121247 А, 1984.

SU 202490, 1967.

SU 614042, 1978.

АМ 2007 А2, 2007.

ЕР 0350508 А1, 1990.

PL 160766 В1, 1991.

ШУЛЬЦ М.М. Соросовский образовательный журнал. - 1998. - № 1. - С. 33-39.

(57)

Электродное стекло, включающее  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$ , отличающееся тем, что дополнительно содержит  $\text{LiF}$  при следующем соотношении компонентов, мол. %:

$\text{Li}_2\text{O}$	28,0-30,0
$\text{Cs}_2\text{O}$	2,0-4,0
$\text{La}_2\text{O}_3$	3,0-5,0
$\text{ZrO}_2$	1,0-3,0
$\text{P}_2\text{O}_5$	2,0-4,0
$\text{SiO}_2$	54,0-58,0
$\text{LiF}$	1,0-5,0.

Изобретение относится к технологии производства электродных стекол, из которых изготавливается мембранная часть стеклянных электродов рН-метрических приборов. Такие стекла должны обладать химической устойчивостью к растворам, содержащим 1000 мг/л HF, спаиваться с корпусным стеклом с ТКЛР  $98 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  и иметь электрическое сопротивление при 25 °С при толщине мембраны 0,3 мм < 1000 МОм.

Известно электродное стекло фирмы "Лидс и Нортруп" (США), которое содержит (мол. %):  $\text{Li}_2\text{O}$  28,0;  $\text{Cs}_2\text{O}$  3,0;  $\text{La}_2\text{O}_3$  4,0;  $\text{SiO}_2$  65,0 [1]. Данное стекло устойчиво к щелочным средам с рН 12,5, однако быстро разрушается во фторсодержащих средах, содержащих HF и фториды.

Известен также состав электродного стекла, относящийся к низкоомным и химически устойчивым стеклам, мас. %:  $\text{Li}_2\text{O}$  26,3;  $\text{Cs}_2\text{O}$  4,4;  $\text{La}_2\text{O}_3$  2,7;  $\text{CeO}_2$  4,4; ВаО 6,1;  $\text{SiO}_2$  56,6 [2]. Однако данный состав стекла характеризуется низкой устойчивостью к фторсодержащим средам.

# ВУ 14811 С1 2011.10.30

Наиболее близким к предлагаемому стеклу по технической сущности и достигаемому результату является электродное стекло состава, мол. %:  $\text{Li}_2\text{O}$  27,0-28,0;  $\text{Cs}_2\text{O}$  2,0-4,0;  $\text{La}_2\text{O}_3$  2,0-5,0;  $\text{ZrO}_2$  1,0-3,0;  $\text{BaO}$  2,0-4,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  4,0-6,0;  $\text{SiO}_2$  54,0-57,0, характеризующееся повышенной устойчивостью к фторсодержащим средам [3]. Однако данное стекло также характеризуется невысокой устойчивостью к фторсодержащим средам.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение устойчивости электродных стекол к фторсодержащим средам, содержащим 1000 мг/л HF, при сохранении требуемых значений ТКЛР в целях обеспечения согласованного спая электродного стекла и корпусного.

Для решения поставленной задачи предлагается электродное стекло, включающее  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$ , отличающееся тем, что дополнительно содержит LiF при следующем соотношении компонентов, мол. %:

$\text{Li}_2\text{O}$	28,0-30,0
$\text{Cs}_2\text{O}$	2,0-4,0
$\text{La}_2\text{O}_3$	3,0-5,0
$\text{ZrO}_2$	1,0-3,0
$\text{P}_2\text{O}_5$	2,0-4,0
$\text{SiO}_2$	54,0-58,0
LiF	1,0-5,0.

Количественное соотношение указанных компонентов в предлагаемом составе стекла позволяет получить согласованный спай электродного стекла с корпусным и обеспечить высокую химическую устойчивость электрода к фторсодержащим средам, тем самым повысить надежность и долговечность работы рН-метрических приборов.

В качестве сырьевых материалов для варки электродного стекла используют химически чистые реактивы: аморфный кремнезем ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), литий углекислый ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), цезий углекислый ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), дигидрофосфат аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), фторид лития (LiF) и оксид лантана ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Сырьевые материалы взвешивают на технических весах, тщательно перемешивают и просеивают через сито № 0,5. Приготовленную таким образом шихту для варки стекла засыпают в корундовые тигли и помещают в электрическую печь с силитовыми нагревателями. Варку стекла осуществляют при температуре 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 5 часов.

Из готового стекла формируют штабики диаметром 7-10 мм, которые служат полуфабрикатом для изготовления активной части - полого шарика диаметром 9-10 мм и с толщиной стенки 0,3-0,4 мм. Полученные из электродного стекла шарики спаиваются с корпусным стеклом, имеющим ТКЛР  $(98) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Конкретные составы предлагаемого электродного стекла и прототипа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оксиды	Содержание компонентов, мол. %			Прототип [3]
	1	2	3	
$\text{Li}_2\text{O}$	29,0	28,0	30,0	27,0-28,0
$\text{Cs}_2\text{O}$	4,0	3,0	2,0	2,0-4,0
$\text{La}_2\text{O}_3$	4,0	5,0	3,0	2,0-5,0
$\text{BaO}$	-	-	-	2,0-4,0
$\text{ZrO}_2$	2,0	2,0	3,0	1,0-3,0
$\text{P}_2\text{O}_5$	4,0	2,0	3,0	4,0-6,0
$\text{SiO}_2$	54,0	57,0	58,0	54,0-57,0
LiF	3,0	3,0	1,0	-

Основные физико-химические свойства предлагаемого стекла и прототипа представлены в табл. 2.

# ВУ 14811 С1 2011.10.30

Таблица 2

Наименование свойств	Показатели свойств			Прототип [3]
	1	2	3	
Температура варки, °С	1300	1300	1300	1250
Температура начала размягчения, °С	490	500	510	490
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$	107,1	106,3	108,8	110,3
Потери массы при выдержке в растворе HF в течение 7 суток, %	1,28	1,32	1,35	1,69
Потери массы при выдержке в растворе HF в течение 28 суток, %	1,44	1,43	1,48	1,71
мг/дм <sup>2</sup>	14,57	14,81	14,69	-

Сопоставляя показатели физико-химических свойств предлагаемого стекла и прототипа, можно заключить, что предлагаемое электродное стекло характеризуется высокой химической устойчивостью во фторсодержащих средах (потери масс снижаются на 20-25 %), согласуется по ТКЛР с корпусным стеклом и обеспечивает стабильность электродных характеристик, повышает качество и надежность рН-метрических приборов в целом.

Применение данного электродного стекла позволит расширить ассортимент стеклянных электродов, выпускаемых Гомельским заводом измерительных приборов.

Источники информации:

1. Справочник по производству стекла. - М.: Стройиздат, 1963. - Т. 1. - С. 774-775.
2. Patent France 1497929, 1967.
3. Патент РБ 11293, 2008 (прототип).