

5400±160 до 5960±160 МПа), у зразку скла, гартованому повітряним методом на 4 % (від 5090±150 до 5310±150 МПа). Після травлення величина мікротвердості зменшується як у вихідному, так і у гартованому зразках. Травлення може приводити до релаксації залишкових напружень, цей процес відбувається при стравлюванні 0,5 мм товщини скла.

1. Термічне оброблення і напруження у склі: підруч. / С.Я. Дяківський, Т.Б. Жеплинський, Й.М. Яцишин; за ред. Й.М. Яцишина. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2003. – 196 с. 2. Богуславський І.А., Пухлик О.І. Стекло // Бюллетень ГИС. – 1961. – № 4. 3. Богуславский И.А. Высокопрочные закаленные стекла. – М.: Стройиздат, 1969. – 208 с. 4. Гулоян Ю.А. Эксплуатационная надежность стекла и стеклоизделий // Стекло и керамика. – 2008. – № 6. – С. 3–12. 5. Иоффе А.Ф. Физика кристаллов. – М.: Госиздат, 1929. 6. П.Я Бокин. Механические свойства силикатных стекол. – М.: Наука, 1970. – 177 с.

УДК 543.554.6 + 691.511(512)

А.І. Шепінько¹, Я.Б. Якимечко¹, І.П.Полюжин²
Національний університет «Львівська політехніка»,
¹кафедра хімічної технології силікатів
²кафедра аналітичної хімії

ВИЗНАЧЕННЯ КАЛЬЦІЮ В РОЗЧИНАХ ВАПНА МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ З ІОНСЕЛЕКТИВНИМ ЕЛЕКТРОДОМ

© Шепінько А.І., Якимечко Я.Б., Полюжин І.П., 2012

Визначено концентрацію іонів кальцію у розчинах вапна методом прямої потенціометрії з іон-селективним електродом. Калібрування здійснювали, використовуючи стандартні розчини кальцію, приведені до величини рН у межах 6–7. Оцінено концентрацію кальцію також методом фотометрії полум'я. Запропоновано підготовку водних розчинів вапна для потенціометричного аналізу з кальцієвим іон-селективним електродом.

Ключові слова: визначення кальцію, іонселективний електрод, потенціометрія, розчин вапна.

Calcium ion concentration in lime solution was determined using a calcium ion-selective electrode. Calibration was achieved using a standard curve constructed from calcium standards that matched in pH range to 6-7. The estimation of the calcium concentration was also studied by means of flame photometry. The sample preparation hydrated lime solution is proposed for the potentiometric analysis by means of calcium ion-selective electrode.

Key words: calcium determination, ionselective electrode, potentiometry, lime solution.

Постановка проблеми. Гідратне вапно широко використовується у промисловості. Зокрема, у великій кількості вапно застосовують у виробництві різних хімічних продуктів: кальцинованої, питної і каустичної соди, у виробництві карбиду кальцію, хлорного вапна, бертолетової солі, вуглекислоти, синтетичного каучуку. Вапно є необхідним реагентом у багатьох хімічних процесах. Найбільший споживач повітряного негашеного вапна – металургійна промисловість (виробництво чавуну і сталі). У цукровій промисловості вапно застосовують у вигляді вапняного молока для очищення соку цукрових буряків і цукрової тростини. У вигляді вапняного розчину вапно використовують для обробки шкіри тварин, тканин, сирих матеріалів у виробництві клею та силікатних фарб [1–3].

Гашене вапно належить до малорозчинних сполук, тому швидкість та повнота проходження хімічних реакцій за його участі лімітується ступенем дисоціації Ca(OH)_2 . Так, із зменшенням температури і рН середовища розчинність вапна збільшується. Велике значення має також введення різного роду добавок органічного чи неорганічного походження. Наприклад, у насиченому розчині сахарози концентрація іонів Ca^{2+} зростає у декілька десятків разів [4]. Для характеристики активності вапна у випадках, коли досліджують реакційну здатність вапна з різною питомою поверхнею, вживають термін «кінетика переходу твердої фази гідроксиду кальцію у воду» [4]. Виявлено, що при збільшенні питомої поверхні вапна з 3,56 до 5,825 м²/г швидкість переходу іонів Ca^{2+} в розчин різко збільшується, що у кінцевому результаті зменшує тривалість процесу очищення соку цукрових буряків майже у два рази [4].

Отже, правильне визначення концентрації іонів кальцію у вапняних розчинах з використанням різних методів аналізу є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Аналітична хімія кальцію достатньо повно висвітлена в монографії [6], де зроблено ґрунтовний огляд хімічних, спектральних, полярографічних та інших методів кількісного визначення та виділення кальцію у різних об'єктах (вода, гірські породи, шлаки, метали, ґрунти), розроблених до 1974 р. У монографії [6] не розглянуто можливостей потенціометрії з іон-селективними електродами для визначення кальцію, хоча дослідження і публікації з цього методу на той час вже були виконані, як, наприклад, [7]. В більшості нормативних документів (стандартів) для визначення кальцію в різних об'єктах пропонують використовувати фотометрію полум'я для молекулярної смуги (CaO , CaOH) при 554 та 622 нм (наприклад, ГОСТ 3240.7-76), комплексно-нометричне титрування з трилоном Б та гравіметрію при осадженні у формі оксалату кальцію з переведенням його у сульфат, як гравіметричну форму, а також атомно-абсорбційну спектрофотометрію з полум'ям ацетилен- N_2O (закис азоту) при довжині хвилі світла 422,7 нм атомної лінії (наприклад, ГОСТ 1762.3-71) для малих концентрацій (масова частка від 0,03 до 0,3 %).

Іонселективні електроди для визначення кальцію запропоновано використовувати для різних об'єктів аналізу, зокрема у медико-біологічних дослідженнях, дослідженнях ґрунтів, природних вод, морської води [8]. Відповідні об'єкти аналізу мають свої особливості застосування Ca^{2+} -електрода. Наприклад, для визначення іонів Ca^{2+} в сироватці або крові електрод витримують певний час в досліджуваному середовищі, а потім калібрують за розчинами постійної іонної сили $I=0,16$ на основі хлориду натрію. Результати дослідження коефіцієнтів селективності кальцій-селективного електрода викладено в монографії [9]. В роботі [10] розглянуто зміну коефіцієнта селективності для електродів з рідкою мембраною, який визначали методом змішаних розчинів, і отримано оптимальні умови та коефіцієнти селективності для кальційселективного електрода відносно іонів лужних металів на основі рівняння Нікольського. Серед недавніх робіт назвемо [11], де визначали іонізований і загальний кальцій в білому вині, використовуючи кальцій-селективний електрод, і при цьому створювали стандартні розчини, які відповідали кожному зразку вина за величиною рН, іонною силою і концентрацією етанолу. В роботі [11] також показано вплив пробопідготовки, зокрема розбавлення зразків, на оцінку сумарної концентрації кальцію.

На інтернет-сторінці (<http://www.nico2000.net/analytical/calcium.htm>) детально описано процедури визначення методом прямої потенціометрії концентрації іонів кальцію у воді, кормах для тварин, пиві, фруктовому соці, м'ясних продуктах, знежиреному молоці, ґрунті та морській воді. Крім того, Ca^{2+} -електрод використовують для визначення коефіцієнтів активності іонів Ca^{2+} та визначення розчинності таких малорозчинних сполук, як, наприклад, CaSO_4 та CaCO_3 .

У кальційселективному електроді як матеріал мембрани використовують кальцієві солі диефірів фосфатної кислоти (наприклад, дидецилфосфат кальцію) у розчині діоктилфенілфосфату. Такий Ca^{2+} -електрод працює в концентраційному інтервалі 10^{-1} - 10^{-5} М Ca^{2+} , при рН=6-11 в присутності ПАР, аніонів гумінових кислот, саліцилату, фталату, фенолу, сечовини.

В одній з перших робіт [7], які стосувалися кальційселективного електрода, наголошувалося на тому, що інтерференційний вплив іонів H^+ на рідку мембрану електрода селективного щодо

Ca^{2+} (Orion Research Inc.), яка була в контакті з водними розчинами протягом 12 годин, є дуже схожим до впливу з боку іонів лужних металів. Якщо електрод був тільки у короткочасному контакті з водними розчинами, гранично допустима межа для рН за умови відсутності значної інтерференції від іонів H^+ може бути розширена від 5,5 до 4,0, якщо концентрація іонів Ca^{2+} є більшою ніж 0,1 М. Коли ж електроди, які тривалий час контактують з водним розчином, занурюються в розчини при рН 3-5, і концентрація кальцію в діапазоні 10^{-1} - 10^{-4} М, тоді спостерігається аномальна негативна зміна в потенціалі.

Отже, при використанні іонселективних електродів, зокрема Ca^{2+} -електрода, важливо звертати увагу на можливі впливи від інших іонів, що заважають, а також на величину рН проб.

Мета роботи. Встановити особливості пробопідготовки та умови визначення іонів кальцію в розчинах гідратного вапна методом потенціометрії з іонселективним електродом.

Експериментальна частина Об'єкти досліджень та обладнання

Об'єктом дослідження було порошкоподібне гідратне вапно. Для приготування гашеного вапна в роботі використано негашене кальцієве вапно без добавок (фірма виробник – **Tradical** – <http://www.lhoist.co.uk/tradical/>), паспортні дані якого наведено в табл. 1.

Отже, згідно з нормами ГОСТ 9179-77 [12], що наведені у табл. 1, використовуване в роботі негашене вапно є вапном II сорту. Залежно від швидкості гасіння всі сорти повітряного негашеного вапна підрозділяють на три види: 1) швидкозагашуване (до 8 хв); 2) середньозагашуване (до 25 хв); 3) повільнозагашуване (більше ніж 25 хв). Швидкість гідратації, яка була визначена згідно з п. 2.9 ГОСТ 22688-77 [13], для використовуваного **CaO** становила 10 хв, тому це вапно належить до середньозагашуваного. Інші фізичні властивості цього негашеного вапна: об'ємна густина – 0,896 кг/дм³; залишок на ситі 0,09 мм – 4,54 %; залишок на ситі 0,2 мм – 0,05 %.

Таблиця 1

Властивості негашеного вапна

Хімічний склад	Паспортні дані партії негашеного вапна, % масовий	Нормативні технічні умови згідно з ГОСТ 9179-77 [10] для сорту		
		1	2	3
CaO	92,85			
CaO + MgO , активне не менше, %	88,61	90	80	70
MgO	0,52			
CO₂ , не більше ніж %	3,24	3	5	7
SO₃	0,48			

Гашене вапно отримували за такою методикою: 40 г **CaO** висипали в термос, в якому містилося 24 мл води, що відповідало водотвердному відношенню 0,6. Під час проведення процесу гасіння вапна одночасно визначався час гідратації. В результаті отримано порошкоподібне гідратне вапно з вологістю близько 10 % та істинною густиною – 2,2658 г/см³. Гранулометричний склад цього продукту наведений на рис. 1.

Для потенціометричних вимірювань використовували такі електроди (виробництво ООО «Измерительная техника», Росія, www.izmtteh.ru, www.izmtteh.com): електрод порівняння хлор-срібний електрод марки ЭСр-10103/3,0, який був заповнений 3 М розчином хлориду калію, а також індикаторні електроди: для вимірювання рН – скляний електрод марки ЭС-10603/7 та плівковий з полівінілхлоридною мембраною кальційселективний електрод марки ЭЛИС-121**Ca**. Потенціал індикаторного електрода відносно електрода порівняння вимірювали лабораторним іономіром

марки И-160МИ (http://www.izmtch.ru/catalog/it_dev/pribor/ion/i-160mi.php). Відносна похибка вимірювання іоніміра з електродами не перевищує 2,5 % для одно- та 5 % для двозарядних іонів. За паспортними даними технічні характеристики електродів наведено в табл. 2, а коефіцієнти селективності Ca^{+2} -селективного електрода відносно деяких іонів, присутність яких впливає на потенціал електрода, – в табл. 3. Підготовку електродів проводили згідно з паспортними рекомендаціями. Складний занурювали в розчин хлоридної кислоти з концентрацією 0,1 М на період 8 год. Робочу мембрану Ca^{+2} -електрода занурювали в розчин хлориду кальцію з концентрацією 0,01 М на період 24 год. Для рН-калібрування використовували буферні розчини з величинами рН 1,65 (0,05 моль/дм³ розчин тетраоксалату калію – $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 4,01 (0,05 моль/дм³ розчин гідрофталату калію – $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$); 6,86 (розчин по 0,025 моль/дм³ $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$); 9,18 (0,01 моль/дм³ розчин $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$); 12,43 (насичений розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 1,75 грама на 1 дм³), які приготовані зі стандарт-титрів згідно з ГОСТ [14,15] і використовувалися при температурі 20–25 °С.

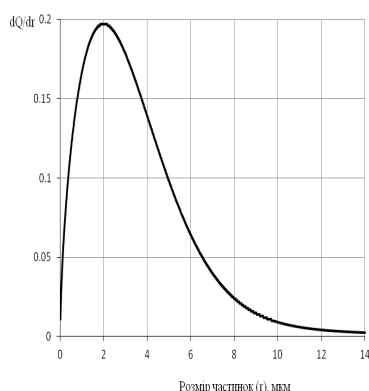


Рис. 1. Результати гранулометрії для розподілу частинок вапна за розміром

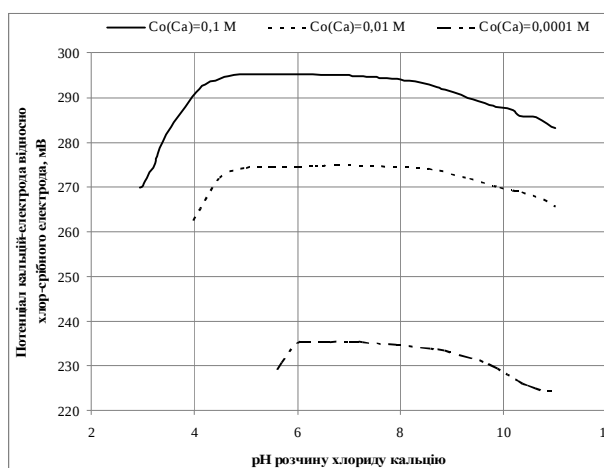


Рис. 2. Залежності потенціалу Ca^{+2} -селективного електрода від величини рН розчину при титруванні розчином гідроксиду натрію розчинів хлориду кальцію з різною початковою концентрацією $\text{Co}(\text{Ca}^{+2})$: 0,1 М; 0,01 М; 0,0001 М

Таблиця 2

Технічні характеристики електродів

№	Характеристика	Електрод		
		ЭСр-10103/3,0	ЭС-10603/7	ЭЛИС-121Са
1	Діапазон вимірювання	-	0..12 рН	$5 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-1} \text{ М}$ 1,0..4,3 рСа ⁺²
2	Діапазон рН	-	-	4..9 рН
3	Робоча температура, °С	-5..100	0..100	5..50
4	Координати ізопотенційної точки	-	рНі=7,0; Еі=-25 мВ	-
5	Електричний опір, Ом	2..20 кОм	10..80 МОм	10..80 МОм
6	Потенціал електрода порівняння відносно н.в.е*, мВ	212 мВ	-	-
7	Крутизна електродної характеристики при 20°С, не менше ніж	-	54 мВ/рН	27 мВ/рСа

*н.в.е. – нормальний (стандартний) водневий електрод

Калібрувальні розчини хлориду кальцію готували згідно з рекомендаціями інструкції з експлуатації електрода [16]. Для отримання початкового розчину CaCl_2 з концентрацією іонів

кальцію 0,1 М використовували карбонат кальцію марки «Х.Ч.», висушений при температурі 110 °С протягом 4 годин, та хлоридну кислоту з концентрацією 1 моль/дм³. З початкового розчину готували калібрувальні розчини з концентраціями 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ М послідовним розбавленням концентрованішого розчину в 10 разів дистильованою водою. Початкові значення рН цих розчинів – у кислій ділянці (табл. 4), що порівняно з вимогами паспорта на Ca^{+2} -електрод для робочого діапазону величин рН в межах від 4 до 9 [16] не узгоджується тільки для розчину з $p\text{Ca}=1$ і перебуває на межі для розчину з $p\text{Ca}=2$.

Таблиця 3

Коефіцієнти селективності Ca^{2+} -селективного електрода [14]

Впливний іон	Mg^{2+}	Na^{+}	NH_4^{+}	K^{+}
Коефіцієнт селективності	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Таблиця 4

Калібрувальні розчини хлориду кальцію

Початкова концентрація кальцію, моль/дм ³	0,1	0,01	0,001	0,0001
Початкова величина рН	2,94	3,99	4,76	5,60
Об'єм розчину луку $\text{C}(\text{NaOH})=0,005$ М, витрачений на 500 см ³ розчину CaCl_2 для досягнення рН=7, см ³	114,5	10,5	1,9	0,3
Розрахована концентрація іонів натрію в кінці титрування, $\text{C}(\text{Na}^{+})$, моль/дм ³	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Концентрацію кальцію, натрію та калію вимірювали методом фотометрії полум'я (метан-повітря) з використанням приладу марки ФПЛ-1, обладнаного світлофільтрами з відповідними максимумами пропускання – (622±5) нм, (589±5) нм та (768±5) нм.

Результати експериментів та їх обговорення

З метою дослідження впливу концентрації іонів водню на потенціал кальційселективного електрода проведено титрування розчинів хлориду кальцію розчином гідрооксиду натрію з концентрацією 0,005 М. На рис.2 показано залежності потенціалу Ca^{+2} -селективного електрода від величини рН розчину при титруванні розчинів хлориду кальцію розчином гідрооксиду натрію з концентрацією 0,005 М, з яких видно, що діапазон з відносно постійним потенціалом Ca^{+2} -електрода звужується від 3,9 для $\text{C}_0(\text{Ca}^{+2})=0,1$ М до 2,7 для $\text{C}_0(\text{Ca}^{+2})=0,0001$ М у межах зміни потенціалу до 2 мВ, що становить 0,7–0,9 % від вимірюваної величини потенціалу. Отже, рН калібрувальних розчинів потрібно підтримувати в межах від 6 до 8,5. При порівнянні з паспортними характеристиками електрода (рН в межах від 4 до 9 [16]) в кислій ділянці для величин рН від 4 до 6 спостерігається зростання потенціалу Ca^{+2} -електрода на 5–13 мВ.

Розчин вапна готували розчиненням при перемішуванні протягом 10 хвилин наважки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 2 грами в 200 мл дистильованої води, і отриману суспензію розділяли фільтруванням. У фільтраті визначали концентрацію іонів кальцію після приведення рН розчину до певної величини додаванням розчину 0,01 М HCl . Для забезпечення оптимального рН-діапазону роботи Ca^{+2} -селективного електрода від 6 до 8 рН, аліквоту фільтрату об'ємом 100 см³ титрували розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0,01-0,05 М. Типова крива титрування розчину вапна показана на рис.3. З цієї кривої видно, що оптимальний діапазон величин рН для роботи Ca^{+2} -електрода в діапазоні від 6 до 8,5 лежить в межах стрибка титрування, що вимагатиме для підготовки проб розчинів вапна особливо ретельного регулювання рН розчину. За кривою титрування можна розрахувати вміст кальцію, якщо вважати, що в цьому стрибку титрування відтитровується $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

$$m(\text{Ca}) = C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{T.E.}}(\text{HCl}) \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Ca}\right) = 0,05 \cdot 8,64 \cdot \frac{1}{2} \cdot 40,078 = 8,656848 \approx 8,657 \text{ мг.}$$

$$C(\text{Ca}) = \frac{m(\text{Ca}) \cdot K_{\text{РОЗБ.}}}{M(\text{Ca}) \cdot V} = \frac{8,657 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{40,078 \cdot 0,100} = 0,0216 \text{ М} = 865,7 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}.$$

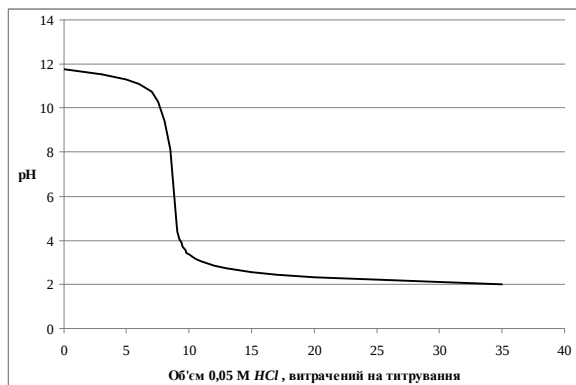


Рис. 3. Крива титрування 100 мл вапна розчину після розбавлення у 10 разів розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0,05 М ($V_{\text{т.е.}} = 8,64$ мл)

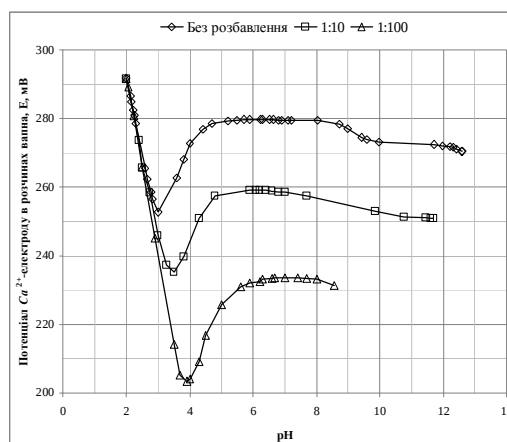


Рис. 4. Залежність потенціалу Ca^{2+} -електрода від рН при титруванні розчином хлоридної кислоти з концентрацією 0,01 М або 0,05 М розчинів вапна з розрахованою концентрацією іонів кальцію $1,794 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ($p\text{Ca} = 1,746$); $1,794 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ($p\text{Ca} = 2,746$); $1,794 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ($p\text{Ca} = 3,746$).

Під час титрування розчинів вапна з різною концентрацією іонів кальцію, які отримували розбавленням початкового розчину дистильованою водою, вимірювали рН розчину та потенціал кальційселективного електрода (рис. 4). Концентрація іонів кальцію розрахована за рівнянням для добутоків розчинності та на основі розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у воді – 0,173 грама в 100 см^3 води при 20 °С. Зауважимо, що добутки розчинності (ДР) за даними різних джерел відрізняються (табл.5) і розрахунок розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$, проведений на основі ДР, дає в (1,86–2,22) раза меншу величину розчинності, ніж експериментальна.

Таблиця 5

Розрахунок розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за величиною ДР

ДР або K_{SP}	$4,68 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Література	[17], с.8–58	[18], с. 69	[19], с. 602
Розрахована розчинність, $[\text{Ca}^{2+}]$, моль/дм ³	$1,0537 \cdot 10^{-2}$	$1,1757 \cdot 10^{-2}$	$1,2546 \cdot 10^{-2}$

$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = x \cdot (2 \cdot x)^2 = 4 \cdot x^3 \quad [\text{Ca}^{2+}] = x \quad [\text{Ca}^{2+}] = x = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}}{4}}$$

$$C(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{0,173 \cdot 10}{40,078 + 34} = 0,02335 \text{ М} = 2,335 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

За цими розрахунками видно, що приблизно половина кальцію залишається у молекулярній формі $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а також частково у формі катіонів CaOH^+ . Інший підхід для визначення іонів – це розрахунок кислотно-основної рівноваги, для якого константи електролітичної дисоціації взято з [18, с. 298] та http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_hydroxide:

$$K_b(1) = \frac{[CaOH^+][OH^-]}{[Ca(OH)_2]} = 0,10675 = 1,0675 \cdot 10^{-1} \quad K_b(2) = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]}{[CaOH^+]} = 4 \cdot 10^{-2}$$

$$K_b = \frac{[Ca^{2+}][OH^-]^2}{[Ca(OH)_2]} = K_b(1) \cdot K_b(2) = 10^{-2,37} = 0,0042658 \approx 4,27 \cdot 10^{-3}$$

$$K_b = \frac{x \cdot (2 \cdot x)^2}{C(Ca(OH)_2) - x} \approx 4,27 \cdot 10^{-3}$$

Для визначення $[Ca^{2+}] = x$ розв'язуємо графічним методом кубічне рівняння:

$$4 \cdot x^3 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot x - 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot 0,02335 = 0$$

$$[Ca^{2+}] = x = 0,0179393 \approx 0,01794 M = 1,794 \cdot 10^{-2} M$$

Отримане значення відрізняється від розчинності вже тільки в 1,3 раза і є близьке до величини, яка розрахована за рН вапняної води рН=12,3 (http://en.wikipedia.org/wiki/Lime_water):

$$[Ca^{2+}] = 0,5 \cdot [OH^-] = 0,5 \cdot 10^{pH-14} = 0,5 \cdot 10^{12,3-14} = 0,5 \cdot 10^{-1,7} \approx 1,995 \cdot 10^{-2} M$$

З рис. 4 видно, що постійне значення потенціалу Ca^{2+} -електрода досягається в діапазоні рН між 6 та 8 і це добре узгоджується з результатами титрування розчинів хлориду кальцію розчином гідроксиду натрію, які подані на рис. 2. У межах від рН=3-4 до рН=6 на рис. 4 і на рис. 3 спостерігається зростання потенціалу Ca^{+2} -електрода, що закономірно свідчить про однакові впливи кислотно-основних рівноваг на концентрацію іонів Ca^{+2} . Крім того, в кислій ділянці на рис.4 спостерігається мінімум потенціалу Ca^{+2} -електрода, положення якого зміщується від рН=3 до рН=4 при розбавленні розчину в 100 разів. З переходом в кислу сторону від цього мінімуму швидко зменшується різниця потенціалів для розчинів з різною концентрацією кальцію, що пояснюється впливом іонів водню, які заважають, і цю ділянку можна використати для оцінки коефіцієнта селективності Ca^{+2} -електрода відносно H^+ -іонів. Від рН=2,7 і до рН=2 потенціали Ca^{+2} -електрода стають однаковими в розчинах з різною концентрацією кальцію і зростання потенціалу спричинюється лише збільшення концентрації іонів водню від приблизно 0,002 М до 0,010 М.

Відомо, що іони натрію, як і інших лужних металів, впливають на потенціал Ca^{+2} -електрода [8], тому визначено коефіцієнт селективності електрода відносно іонів натрію та оцінено концентрацію натрію в калібрувальних розчинах після їх доведення до рН=7, оскільки для цього використовувався розчин гідроксиду натрію з концентрацією 0,005 М.

Коефіцієнт селективності K_{ij} найчастіше визначають методом змішаних розчинів [6, 7], вимірюючи ЕРС у розчинах, в яких підтримують постійну концентрацію іона – j , який заважає, і змінюють активність основного іона – i , щодо якого електрод проявляє селективність. Коефіцієнт селективності K_{ij} можна обчислити за рівнянням:

$$K_{ij} = \frac{a_i}{(a_j)^{\frac{z}{y}}} \quad \text{або} \quad \lg K_{ij} = \lg a_i - \frac{z}{y} \cdot \lg a_j,$$

де z – заряд основного іона – i ; y – заряд іона, що заважає – j , a_i і a_j – величини активності, які відповідають перетину екстрапольованої калібрувальної кривої в області повного придушення селективності (нахил близький до нуля – майже горизонтальна лінія, тобто потенціал індикаторного електрода перестає залежати від його концентрації в розчині) з екстрапольованою частиною калібрувальної кривої, яка узгоджується з рівнянням Нернста для основного іона.

Якщо $K_{ij} < 1$, індикаторний електрод проявляє чутливість переважно до основного іона – i , а якщо електрод є переважно чутливим до стороннього (фоновий) іона – j , тоді $K_{ij} > 1$.

При визначенні коефіцієнта селективності K_{ij} відносно натрію концентрація хлориду натрію у розчині становила 0,1 М і результати вимірювання потенціалу Ca^{+2} -електрода наведені на рис. 5.

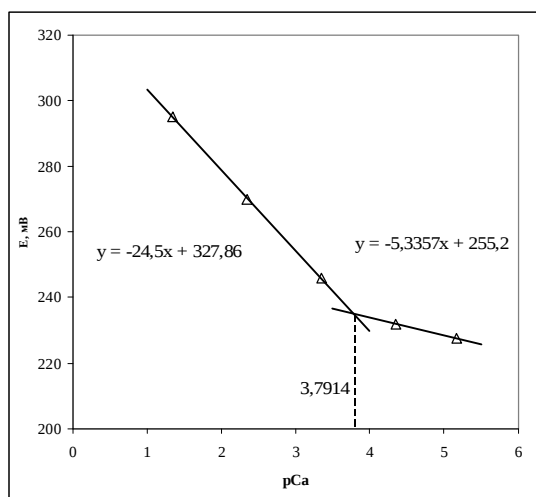


Рис. 5. Визначення коефіцієнта селективності Ca^{2+} -електрода відносно іонів натрію $C(\text{Na})=0,1 \text{ M}$; $[\text{Ca}^{2+}]=10^{-3,7914}=1,61659 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ при $\text{pH}=6$.

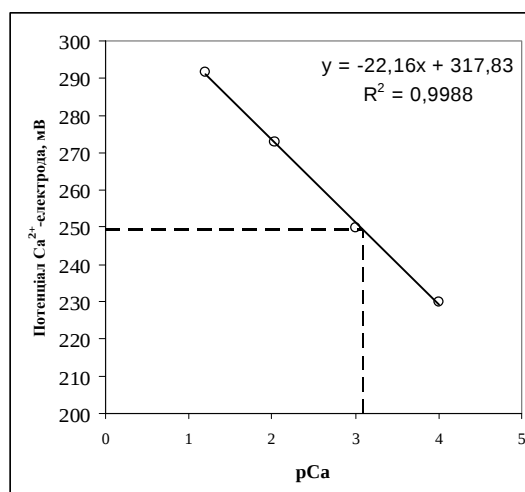


Рис. 6. Калібрувальний графік для визначення pCa з іонселективним електродом марки ЭЛИС-121Са (відносно хлор-срібного електрода з концентрацією хлориду калію 3 моль/дм³)

$$K_{ij} \left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+} \right) = \frac{a_i}{(a_j)^{\frac{z}{y}}} = \frac{a(\text{Ca}^{2+})}{(a(\text{Na}^+))^{\frac{2}{1}}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Na}^+]^2} = \frac{1,61659 \cdot 10^{-4}}{0,1^2} = 0,0161659 \approx 1,62 \cdot 10^{-2}$$

$$K \left(\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+} \right) \approx 1,62 \cdot 10^{-2}$$

Паспортний коефіцієнт селективності за натрієм Ca^{2+} -електрода марки ЭЛИС-121Са дорівнює $2 \cdot 10^{-3}$, що відповідає $\text{pCa} = 4,7$ і виходить за нижню паспортну межу діапазону вимірювання цього електрода без інтерференцій - $\text{pCa} = 4,3$. Ймовірно, у розрахунку коефіцієнта селективності, наведеного в паспорті, не враховано другий степінь при концентрації іонів натрію. Якщо розрахунки pCa провести за помилковим виразом без врахування квадрата у знаменнику, тоді для коефіцієнта $2 \cdot 10^{-3}$ отримуємо логічно узгоджене з діапазоном вимірювання значення $\text{pCa} = 3,69$. Це значення також добре узгоджується з величиною $\text{pCa} = 3,7914$, що отримали, а також з величиною $\text{pCa} = 3,4325$, що розрахована за графічними даними, які ми взяли з монографії [9, с. 22]. Отже, в паспортних даних Ca^{2+} -електрода марки ЭЛИС-121Са для натрієвого коефіцієнта селективності, ймовірно, не враховано рекомендацій IUPAC щодо цього питання [20].

Концентрацію натрію та калію визначали у початковому розчині вапна методом полум'яної фотометрії за калібрувальним графіком для абсолютних величин та для добавок і отримали добре узгоджені дані, що свідчить про практичну відсутність впливу великої кількості кальцію на результат вимірювання (табл. 5).

Таблиця 6

Результати визначення натрію та калію у розчині вапна методом фотометрії полум'я

Елемент	Метод абсолютного калібрування	Метод добавок
Натрій	$C(\text{Na})=(3,7 \pm 0,2) \text{ мг/дм}^3$	$C(\text{Na})=(4,8 \pm 0,2) \text{ мг/дм}^3$
Калій	$C(\text{K})=(2,2 \pm 0,4) \text{ мг/дм}^3$	$C(\text{K})=(2,6 \pm 0,3) \text{ мг/дм}^3$

Отже, концентрація натрію в досліджуваному розчині вапна без розбавлення – щонайбільше $C(\text{Na})=5 \text{ мг/дм}^3=2,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, що згідно з отриманим коефіцієнтом селективності не заважатиме

визначенню кальцію методом прямої потенціометрії і те саме стосується, зрозуміло, впливу калію. В калібрувальних розчинах хлориду кальцію, які були доведені до рН=7 додаванням розчину гідроксиду натрію, концентрація натрію також щонайбільше на рівні 10^{-4} М (табл. 4) і про відсутність впливу таких концентрацій іонів Na^{+} на потенціал Ca^{2+} -електрода свідчить також добра прямолінійність калібрувальної характеристики (рис.6).

Концентрацію кальцію в розчинах вапна визначали методом прямої потенціометрії за калібрувальним графіком, а також методом добавок. Крім того, кальцій визначали методом фотометрії полум'я після розбавлення початкового розчину вапна в 10 разів для діапазону калібрування за кальцієм 20–200 мг/дм³ і отримали концентрацію кальцію у розчині вапна $C(Ca) = 872 \text{ мг/дм}^3 = 0,02176 \text{ М}$ і $pCa = 1,66$.

Для визначення кальцію у розчинах вапна потенціометрично розчин вапна (насичений, після фільтрування) розбавили дистильованою водою в 20 разів (25 мл розчину в мірну колбу місткістю 500 мл). Відтитрували 0,05 М HCl до рН=6, при цьому витратили 20 мл хлоридної кислоти і загальний об'єм розчину став 520 мл. Прокалібрували Ca^{2+} -електрод за стандартними розчинами хлориду кальцію з рН=6 (табл. 7).

Таблиця 7

Калібрування для визначення pCa з іонселективним електродом марки ЭЛИС-121Ca

pCa	1,20	2,03	3	4
E , мВ	291,6	273	250	230

Потенціал електрода в досліджуваному розчині був $E_X = 249,7$ мВ, що відповідає за графіком (рис. 6) $pCa = 3,088$ і, отже, концентрація буде:

$$[Ca^{2+}] = 10^{-pCa} = 10^{-3,088} = 0,0008166 = 8,166 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Враховуючи розбавлення і збільшення об'єму розчину при титруванні до рН=6, концентрація кальцію в початковому розчині буде:

$$C(Ca^{2+}) = [Ca^{2+}] \cdot \frac{V_{\text{КИНЦЕВЕ}}}{V_X} = 8,166 \cdot 10^{-4} \text{ М} \cdot \frac{520}{25} = 1,699 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Під час виконання потенціометричного аналізу методом добавок використовували формулу, яка наведена й обґрунтована в монографії [9, с. 34], в якій S – це кутовий коефіцієнт калібрувального графіка і в нашому випадку $S = 22,16 \text{ мВ}/pCa$, а $\Delta E = E_{X+ДОБ.} - E_X$

$$C_X = \frac{C_{ST}}{10^{\frac{\Delta E}{S}} \cdot \left(1 + \frac{V_X}{V_{ST}}\right) - \frac{V_X}{V_{ST}}}.$$

До досліджуваного розчину об'ємом $V_X = 50 \text{ см}^3$ додано добавки стандартного розчину кальцію з концентрацією $C_{ST} = 0,063096 \text{ М}$ ($pCa = 1,2$) згідно з табл. 7.

Таблиця 8

Потенціометричне визначення кальцію методом добавок

Об'єм станд. розчину, V_{ST} , мл	0	2	4	6	8	12
E , мВ	249,7	262,2	267,2	270,1	272,2	275,1
$\Delta E = E_{X+ДОБ.} - E_X$	0	12,5	17,5	20,4	22,5	25,4
$C_X (Ca^{2+}) \cdot 10^4, \text{ М}$	-	8,976	8,926	9,091	9,163	9,254

Після статистичної обробки згідно із t -критерієм концентрація кальцію за методом добавок з відносною похибкою 1,8 % буде:

$$[Ca^{2+}] = (9,08 \pm 0,17) \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Різниця між концентрацією, визначеною за методом калібрувального графіка та методом добавок, $(9,08-8,17) \cdot 10^{-4} \text{М} = 0,91 \cdot 10^{-4} \text{М}$, що становить 10,6 % від абсолютної середньої величини, отриманої за обома методами.

Важливо відзначити, що в процесі експлуатації іонселективного електрода для визначення кальцію марки ЭЛИС-121Са спостерігалися зміни кутового коефіцієнта калібрувального графіка. Перше калібрування, яке здійснено без доведення розчинів до певного рН в оптимальному для вимірювань рН-діапазоні, мало $S=26,57 \text{ мВ/рСа}$ та потенціал 291 мВ для $\text{рСа}=0$. Спочатку електрод зберігався між днями вимірювання у розчині з $\text{рСа}=2$. Далі зауважено, що навіть за оптимізації калібрувальних розчинів за величиною рН калібрувальна точка з $\text{рСа}=1$ має менший потенціал – 260–265 мВ, ніж очікувалося, – 282–285 мВ, а нахил для діапазону $\text{рСа}=2-4$ став $S=21,2-21,5 \text{ мВ/рСа}$. Після цього електрод зберігали в дистильованій воді й спостерігали, що нахил для діапазону $\text{рСа}=2-4$ дещо збільшився і досяг значення $S=24,1-24,4 \text{ мВ/рСа}$. Далі при калібруванні для діапазону $\text{рСа}=1-4$ нахил був $S=20,5-21,5 \text{ мВ/рСа}$. При вимірюваннях, що лягли в основу цієї роботи, нахил був $S=22,16 \text{ мВ/рСа}$ та потенціал 317,83 мВ для $\text{рСа}=0$. Отже, зберігання електрода марки ЭЛИС-121Са в розчині, у якому відбувалося його кондиціонування перед введенням в експлуатацію, призводить до погіршення його чутливості, хоча в більшості керівництв рекомендується зберігати кальційселективні електроди в розчині з $\text{рСа}=3$ (наприклад, [9, с. 23]). При зростанні чутливості електрода, тобто нахилу його калібрувальної характеристики, за однакових умов калібрування (рН=6-7) зростає і потенціал для $\text{рСа}=0$. Про зміни калібрувальної характеристики Са^{2+} -електрода під час експлуатації згадувалося ще в перших ґрунтовних дослідженнях в цій області, наприклад [9], однак там зазначено, що нахил електродної функції залишався практично постійним близько $(27 \pm 1) \text{ мВ/рСа}$. Питання умов експлуатації та зберігання електрода марки ЭЛИС-121Са вимагає додаткових експериментальних даних протягом тривалого часу. Отже, щоб отримати надійні результати перед вимірюванням досліджуваних проб, треба ретельно перевірити калібрувальну залежність електрода, а також проаналізувати тенденції її зміни, порівнявши з попередніми калібруваннями.

Висновки

В результаті експериментів запропоновано пробопідготовку розчинів вапна для визначення іонів кальцію та встановлено оптимальні умови аналізу методом прямої потенціометрії з Са^{+2} -селективним електродом.

Визначено коефіцієнт селективності Са^{+2} -електрода відносно іона натрію і показано, що приведення калібрувальних розчинів до певної величини рН розчином NaOH з концентрацією 0,005 М не впливає на потенціал електрода.

На основі достатньої кількості калібрувальних даних розглянуто умови зберігання Са^{+2} -селективного електрода між щоденними вимірюваннями.

1. Монастырев А.В. Производство извести. – М.: Высшая школа, 1978 – 216 с. 2. Штарк Й., Вихт Б. Цемент и известь / пер. с нем. Туганова А.; под ред. Кривенко П. – К.: Оранта, 2008. – 480 с. 3. Якимечко Я.Б., Хіта О.С., Шепінько А.І., Панчук Б.Р. Особливості отримання високо-активного гідратного вапна для силікатних фарб // Хімія, технологія речовин та їх застосування : [збірник наукових праць]. – Львів : Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2011. – 483 с. – (Вісник / Національного університету "Львівська політехніка"; № 700). – С. 324–329. <http://ena.lp.edu.ua:8080/handle/ntb/11038> 4. Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. – М.: Гос. издат. литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961. – 230 с. 5. Гусарук Т.С. Технологическая оптимизация качества известкового молока для повышения эффекта очистки диффузионного сока : дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук : 05.18.05 / Національний університет харчових технологій – К., 2007. 6. Аналитическая химия кальция // Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. – Серия: «Аналитическая химия элементов» . – М.: Наука, 1974 . – 252 с. 7. Bagg J., Vinen R. Response of Calcium-Selective Electrode in Acid Solutions. –

Analytical Chemistry. – 1972. – Vol.44. – No.11. – P.1773–1777. 8. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды (Серия «Методы аналитической химии»). – Ленинград: Химия, 1980. – 240с. 9. Байулеску Г., Кошофреу В. Применение ионоселективных электродов в органическом анализе / Пер. с англ. В.В. Соболя. – М.: Мир, 1980. – 230 с. 10. Hulanicki A., Augustowska Z. Selectivity coefficient changes for liquid-membrane electrodes. – *Analytica Chimica Acta*. –1975. – Vol. 78, No. 2. – P.261–270. 11. Cardwell T.J., Cattrall R.W., Mrzljak R.I., Sweeney T., Robins L.M., Scollary G.R. Determination of ionized and total calcium in white wine using a calcium ion-selective electrode – *Electroanalysis*. –1991. – Vol. 3, No. 6. – P. 573–576. 12. ГОСТ 9179-77. Известь строительная. Технические условия (Lime for building purposes. Specifications). 13. ГОСТ 22688-77. Известь строительная. Методы испытаний (Lime for building purposes. Methods testing). 14. ГОСТ 8.135-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения. 15. ГОСТ 8.134-98. Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала pH водных растворов. 16. Электрод ионоселективный ЭЛИС-121Са. Паспорт ГРБА 418422.015-01 ПС. – ООО «Измерительная техника» – 7 с. 17. CRC Handbook of Chemistry and Physics// Editor Lide D.R.- CRC Press, 1994. 18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии; справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с. 19. General Chemistry/ Kask U., Rawn J.D., DeLorenzo R.A. Wm.C.Brown Publishers. – 1993. – 1000 p. 20. Yoshio U., Kayoko U., Hitoshi S. Selectivity Coefficients for Ion-Selective Electrodes: Recommended Methods for Reporting K_{AB}^{pot} Values (Technical Report) – International Union of Pure and Applied Chemistry (Analytical Chemistry Division, Commission on Electroanalytical Chemistry.- Pure & Applied Chemistry. – 1995. – Vol.67. – No.3. – P.507–518.

УДК 666.3.022.1

І.В. Солоха, З.І. Боровець, А.І. Чверенчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ЗАПОБІГАННЯ ВИСОЛОУТВОРЕННЮ В ТЕХНОЛОГІЇ СТІНОВОЇ КЕРАМІКИ

© Солоха І.В., Боровець З.І., Чверенчук А.І., 2012

Описано експериментальні дослідження запобігання висолоутворенню в технології стінової кераміки із використанням комплексних добавок до глин.

Ключові слова: стінова кераміка, висоли, комплексні добавки, випал.

It is shown experimental researches of prevention of salt on surface in wall ceramics technology by the use of complex additions to clays.

Key words: wall ceramics, salt on surface, complex additions, calcination.

Постановка проблеми

Висоли на поверхні керамічних виробів утворюються в результаті кристалізації солей натрію, кальцію, магнію, заліза, ванадію. Розчинні солі, які містяться в глинистій сировині і в керамічному черепку, при сушінні або періодичному зволоженні і висиханні випалених виробів виносяться по капілярах на їх поверхню і внаслідок випаровування води осідають у вигляді висолів [1, 2]. Перелічені види солей по-різному ведуть себе в керамічному черепку. Одні, кристалізуючись з великою кількістю води, набувають вигляду великих кристалів і руйнують вироби. До категорії таких солей належать сульфати натрію і магнію. До другого виду солей, менш шкідливих, належать хлориди та сульфати кальцію і калію. Колір висолів із водорозчинних солей на черепку залежить