DOI:10.15923/j.cnki.cn22-1382/t.2018.6.13

钠离子选择性电极响应时间及其影响因素

陈戈华，　唐浩楠*

（长春工业大学 电气与电子工程学院，吉林 长春　130012）

摘　要：研究了待测液浓度、温度、搅拌速度以及电极污染、老化等因素对钠离子选择性电极响应时间的影响，进行了相应的实验。实验结果表明，适当增加待测液浓度、温度、搅拌速度可以缩短钠离子选择性电极响应时间；电极的污染、老化会使电极敏感性下降，响应时间延长。

关键词：钠离子选择性电极；响应时间；电极老化

中图分类号：TP 212.2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1674-1374(2018)06-0587-05

Response time of sodium-selective electrode and its influencing factors

CHEN Gehua，　TANG Haonan*

(School of Electrical & Electronic Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Effects of concentration, temperature, stirring speed, electrode contamination and aging of a solution on the response time of the sodium ion selective electrode is studied experimentally. The results indicate that appropriate increase of concentration, temperature and stirring speed can shorten the response time of the sodium ion selective electrode; electrode contamination and aging will decrease the sensitivity of the electrode and prolong the response time.

Key words: sodium-selective electrode; response time; aging electrode.

0　引　言

钠离子选择性电极是一种玻璃膜电极，电极外层的钠铝硅玻璃膜对钠离子具有敏感作用，电极电位可以随着待测液中钠离子浓度的变化而发生改变，其关系符合能斯特方程。相较于分光光度法、原子吸收火焰法等钠离子测量方法，采用离子选择性电极法测定水中钠离子浓度时，具有测定周期短、测定方法简单、灵敏度好、灵活度高等优点。钠离子选择性电极法发展于上世纪 50 年代，最初被广泛应用在生物化学领域中。随着科学技术的发展，逐渐被应用于工业废水、人体组织

收稿日期：2018-07-19

基金项目：吉林省科技厅重点科技研发项目(20180201019GX)

作者简介：陈戈华(1972－)，男，汉族，吉林吉林人，长春工业大学副教授，硕士，主要从事自动化和仪器仪表方向研究，E-mail：838962370@qq.com. *通讯作者：唐浩楠(1993－)，男，满族，黑龙江齐齐哈尔人，长春工业大学硕士研究生，主要从事电工理论与新技术方向研究，E-mail：838962370@qq.com.

液、电厂高纯水等领域中，可获得良好的测定结果[1-2]。随着现代化建设步伐的不断加快，工业和医学水平的不断提升，在应用钠离子选择性电极法测量钠离子浓度时，不仅对测量的准确性有要求，而且还要求测量的快速性。而钠电极测量的速度取决于电极响应的时间，并且电极响应时间在理论上有意义，它提供了电极反应机理和膜内电荷传导方面的信息，而电极过程的响应时间却具有实用意义，它决定了在测量选择中，需要多长时间才能读取和记录测量结果。但目前关于钠离子选择性电极响应时间的研究并不多，因此，文中对钠离子电极响应时间的研究在提高钠离子测量速度和研究钠电极响应过程等方向具有重要意义。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

PXD-2 型通用离子计；

TES-1310 型温度传感器；

LC-DMS-S 型恒温搅拌器；

ST-BOLT-V18 型恒温水浴锅；

HG-1 型恒温烤箱；

SERIES-60000 型函数记录仪；

PS382 型实验室计时器；

232 型甘汞电极；

6801 型钠电极。

配制试剂所用到的溶剂都用超纯水配置，所用试剂都是分析纯，所配置的试剂都存放在洁净的聚乙烯瓶中，并低温避光保存。

70%二异丙胺溶液配置[3]：量取 350 mL 浓二异丙胺(99%)，缓慢倒入 500 mL 容量瓶中，用高纯水定容至刻度，摇匀后转入聚乙烯瓶中。

不同浓度钠标准液母液和样液的配置遵循国家能源局发布的《发电厂在线化学仪表检验规程》所规定方法和步骤。

1.2 实验方法

电极响应速度一般用响应时间来表示，响应时间是指离子选择性电极和参比电极一起接触样品溶液，或离子选择性电极和参比电极相接触的待测溶液离子浓度改变时，到电极电位变为稳定数值的某一瞬间所经过的时间[4]。稳定数值是指与应达到的数值相比其差值不大于 1 mV。在实际应用中，还可以用 t_{50}(电位改变到应达数值的50%所经历的时间)、t_{95}、t_{99}等方法表示。

电极响应时间的测定方法有浸入法和连续法[4]。浸入法是指在保证温度恒定的情况下，先将离子选择性电极和参比电极同时浸入到浓度为 C_0 的溶液中，测得达到稳定的电位值 E_0。再将两电极取出，用超纯水清洗干净并用滤纸擦干后浸入到浓度为 C_1 的溶液中，测得稳定电位 E_1。再次取出并擦洗干净后，突然浸回到浓度为 C_0 的溶液中，测量从电极接触到溶液开始计时，到测得电极电位值与 E_0 相差 1 mV 为止时的时间间隔，即为电极的响应时间。连续法是指在温度恒定条件下，将离子选择性电极和参比电极浸入搅拌下的一定浓度的溶液中，用函数记录仪记录下 $E-t$ 曲线。当电位稳定后，向溶液中加入一定量的离子或已知体积的惰性电解质来改变溶液离子浓度，继续记录 $E-t$ 曲线直到稳定电位平台出现为止，即可在图上确定电极响应时间。

在测定中选择 t_{86}作为电极响应时间的参考点，采用 t_{86}作为参考响应时间的原因是：在实际应用中，一般不会使用 t_{90}及以上的方法表示电极响应时间。因为等待 90%意味着测试时间大大延长，而响应时间也就可能被严重高估。此外，其他干扰也会对最终的结果造成影响。就实验者而言，响应开始时发生的事情是最重要的。并且电极的响应时间一般为毫秒级，而实测的响应时间有时为几十秒甚至几分钟，这是因为电极过程的响应时间要比电极的响应时间长得多。在实验中，使用 86%的响应时间不仅能进行更快速的测试，而且其他干扰对 86%的响应时间影响也很小。出于相同原因，t_{86}也被用于 ISA-75.25.01 标准中的控制阀响应测试中[5-6]。

2 实验结果及分析

钠离子选择性电极是一种玻璃电极，根据文献[7-8]可知，玻璃电极响应时间受到待测液浓度、温度、搅拌速度、电极污染和老化的影响。为了解以上因素对钠离子选择性电极响应时间会造成怎样的影响，进行了相应的实验。

2.1 溶液浓度对电极响应时间的影响

在 25 ℃恒温水浴下，采用浸入法分别对 500 mL二异丙胺溶液碱化后的浓度为 100～1 000 μg/L钠离子标准液的响应时间进行测定。

25 ℃时不同浓度钠标准液响应时间如图 1 所示。

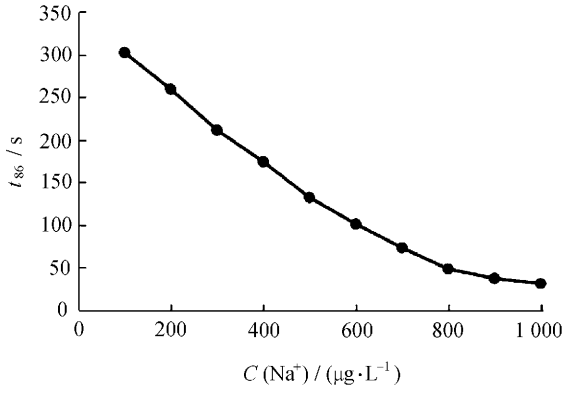

图 1　25 ℃时不同浓度钠标准液响应时间

由图 1 可以明显看出，随着待测液浓度的增高，钠离子选择性电极响应时间变短；但当待测液浓度大于 800 μg/L 后，电极响应时间减少程度趋于平缓。

2.2　溶液温度对电极响应时间的影响

为了探究待测液温度对电极响应时间的影响，在 0～50 ℃恒温水浴情况下，分别对500 mL 碱化后的 100、500、1 000 g/L 钠离子标准溶液的电极响应时间进行了测量，得到溶液温度对电极响应时间的影响如图 2 所示。

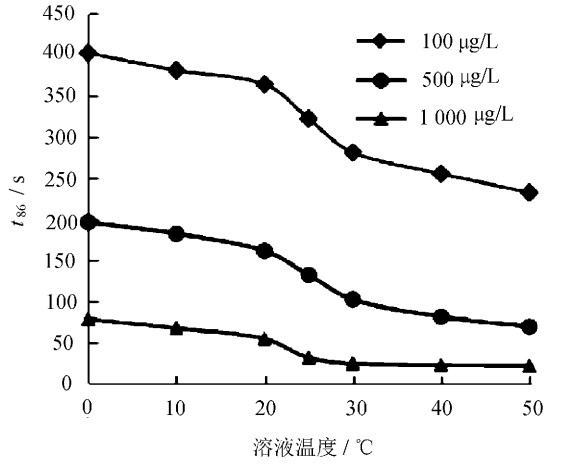

图 2　溶液温度对电极响应时间的影响

观察图 2 可知，在待测液浓度一定的条件下，电极响应时间会随着待测液温度的升高而缩短。在温度从 0 ℃升高到 50 ℃过程中，100、500、1 000 μg/L钠离子标准溶液响应时间分别缩短了 42.29%、64.79%、73.07%。因此可推断出高浓度、较低浓度钠离子溶液的电极响应时间对温度更加敏感。从电极响应时间下降效率来看，在 0～50 ℃的温度区间内，待测液温度在 20～30 ℃时，电极响应时间下降效率最大。

2.3　溶液搅拌速度对电极响应时间的影响

在进行搅拌实验时，为了避免待测液温度改变而对实验结果造成干扰，采用 LC-DMS-S 型恒温搅拌器作为实验的搅拌装置，并使用 TES-1310 型温度传感器监测待测液温度变化。实验中，首先启动 ST-BOLT-V18 型恒温水浴锅，并设置水浴温度为 25 ℃。待温度达到水浴温度后，将装有 500 mL、100 μg/L 碱化后的钠离子标准液的烧杯置入水浴锅中（水浴锅中水面要没过标准液）。然后将温度传感器探头伸入待测液中，对待测液温度进行监测。待标准液温度稳定到25 ℃后，设置好恒温搅拌器转速并开始搅拌，待搅拌速度稳定后置入电极开始实验。重复上述步骤，分别测出搅拌速度在 0～100 r/min 时的电极响应时间。搅拌速度对电极响应时间的影响如图 3 所示。

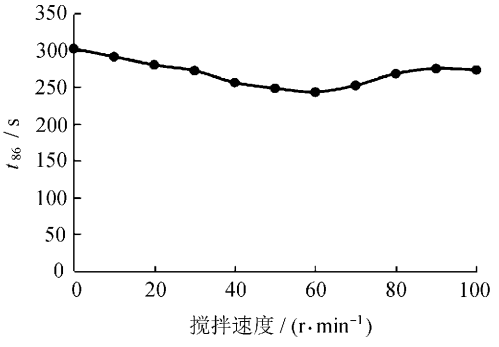

图 3　搅拌速度对电极响应时间的影响

从图 3 可以观察到，在较低搅拌速度下，电极响应时间随着搅拌速度的增加而缩短，但当搅拌速度较高时，电极响应时间却随着搅拌速度增加而延长。导致这种现象出现的原因是：在低速搅拌下，可加速溶液中被测离子到电极表面的速度，从而可缩短电极电位达到稳定值所需的时间。而搅拌速度过高时，会使溶液出现较大波动，影响了电极电位平衡的建立，从而导致电极响应时间延长。

2.4　电极污染和老化对电极响应时间的影响

钠离子选择性电极在使用过程中会受到油脂或者其他有机物的污染。为了探究钠离子选择性电极在污染前后响应时间的变化，我们进行了模拟实验。实验中使用甘油三脂模拟污染物，将甘油三脂均匀地涂抹到电极敏感膜上来模拟被污染的电极。然后测定了该电极在 100～1 000 μg/L

碱化后的钠离子标准液的响应时间(25 ℃),并与未污染时的响应时间进行对比,如图4所示。

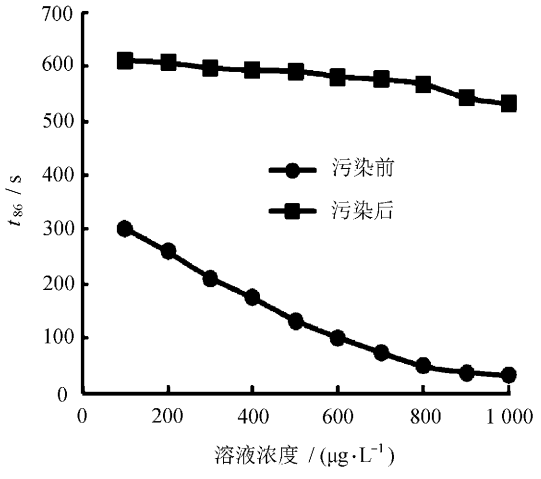

图4 电极污染前后响应时间对比

由图4可知,受到污染后的电极响应时间趋近一个极大的常数(600 s)。这说明污染也会极大地增加电极的响应时间,降低电极响应速度。

钠离子选择性电极在使用过程中,除了会受到油脂或者其他有机物的污染,还会出现老化现象。钠离子选择性电极的寿命受到温度的影响,在室温下,电极的寿命可达1~3 a,但在高温下,电极只有数周的寿命。因此,我们将一支全新的6801型钠电极放置于温度为70 ℃的恒温烤箱中加热三周,来加速其老化。然后采用浸入法实验来对比这支电极在加热实验前后,在100~500 μg/L碱化后钠标准液中电极响应时间的变化(25 ℃)。电极加热实验前后响应时间对比见表1。

表1 电极加热实验前后响应时间对比

待测液浓度/($\mu g \cdot L^{-1}$)	t_{86}/s	
	实验前	实验后
100	302	621
200	259	617
300	211	602
400	174	597
500	132	601

由表1可知,在不同浓度的钠标准液中,经高温处理后的电极响应时间都相应地变长。并且相较于新电极,高温处理后的电极响应时间对待测液浓度的变化不再敏感。这说明,老化会导致钠电极响应时间变长,对钠离子的敏感度下降。导致这种现象的原因是在钠电极老化过程中,水胶层结构持续地改变,水胶层厚度亦随使用时间的增加而增厚。水胶层是进行离子交换的场所,水胶层结构的改变和厚度的增加导致离子交换速度下降,从而导致电极响应时间变长,对钠离子敏感度下降。

根据文献[9-10]可知,钠离子选择性电极的污染和老化,不但会使电极的响应时间变长,还会影响钠电极测量的精度。其具体表现在电极响应斜率下降至理论斜率的80%以下,导致无法准确测定溶液中钠离子浓度,因此还可依据对钠电极标定后的斜率来判断电极是否失效。

3 结 语

1)测定钠离子浓度较低的待测液时,可通过向待测液中加入体积浓度已知、浓度较高的钠标准液来缩短电极响应时间,提高测量的速度[11-13]。

2)可通过提高待测液温度的方法来提高测量速度,从而提高测量的效率。

3)在通过搅拌待测液来缩短电极响应时间时,应注意控制搅拌速度不宜过大,尽量保证搅拌匀速进行。

4)使用钠离子选择性电极应注意定期使用丙酮或者乙醇短暂的清洗电极,时间约为数秒钟,然后用清水冲洗并用滤纸擦拭干净,防止因油脂或者其他有机物的污染而影响电极的测量[14]。高温会导致电极提前老化,应避免电极在过高温度下使用。在实际测量中,如果一个使用时间很长的钠电极出现响应时间过长的现象,说明电极可能被污染或者老化[15]。这时可通过测量清洗后的钠电极在不同浓度钠标准液中的响应时间和响应斜率,来判断电极是老化还是被污染。如果清洗后,电极响应恢复正常,则说明是电极被污染,反之则说明是电极老化[16]。

参考文献:

[1] 潘珺,宋敬霞,刘继峰,等.发电厂在线钠表测量误差来源分析[J].自动化仪表,2013,34(11):56-58.

[2] Anatolii A, Belyustin. The centenary of glass electrode: from max cremer to F. G. K. baucke[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011, 15(1):47-65.

[3] 李永生，杨莉玲，星成霞.痕量钠离子流动注射离子选择电极分析仪的前期研究[J].仪表技术与传感器，2004(3)：24-26.

[4] 周建辉，朱济洲.离子选择电极响应时间及影响因素[J].仪器仪表与分析监测，1995(4)：29-30.

[5] Bernard Fleet，T H Ryan，M J D Brand. Factors affecting the response time of a calcium selective liquid membrane electrode[J]. Anal. Chem.，1974，46(1)：12-15.

[6] 刘芳，陆国元，李倩，等.聚冠醚的合成和性质Ⅵ聚冠醚为载体的碱金属离子选择性电极[J].无机化学学报，1999，15(3)：33-36.

[7] 董胜敏，王承遇，潘玉昆.pH 玻璃电极的现状与发展[J].玻璃与搪瓷，2004，32(2)：53-57.

[8] 吴守国，袁倬斌.电分析化学原理[M].合肥：中国科学技术大学出版社，2012：8-30.

[9] 华秀，张妫.钠离子选择性电极测定水中钠含量[J].上海环境科学，1983(2)：24-26.

[10] 曹杰玉，刘玮，宋敬霞.提高水汽系统化学监督与在线化学仪表可靠性的研究[J].中国电力，2008，41(3)：62-64.

[11] 王阿蓉，李永生.流动注射异步注入：离子选择性电极法同时测定萝卜中的钾、钙、钠和氯[J].理化检验：化学分册，2016，52(7)：797-801.

[12] 陈志刚，郭新良，杜宗强.阴双室床出水硬度超标原因分析及对策[J].热力发电，2014，43(4)：113-115.

[13] 陈戈华，付汉伟.电厂循环冷却水稳定性检测装置的研制[J].工业水处理，2012，32(12)：72-75.

[14] 姚小玲，马洪莲，陈晓颖.DN-2 型钠离子浓度计电极国产化研制[J].仪表技术与传感器，2003，40(7)：31-33.

[15] 星成霞，李永立，金绪良，等.火电机组蒸汽在线钠表测量准确性研究[J].热力发电，2012，41(4)：42-45.

[16] 李明辉.ICP-MS 法测定大米粉中重金属元素[J].长春工业大学学报，2017，38(4)：393-396.