

氯碱电解液氯离子浓度在线分析

冯殿义¹, 孙彤²

(1. 辽宁工学院机械与自动化学院, 辽宁 锦州 121001; 2. 辽宁工学院材料与化学工程学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要: 阶跃磁场下氯离子选择电极对溶液中氯离子响应的瞬时峰电位与浓度的对数曲线具有线性特性, Cl^- 浓度的线性范围为 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$, 与常规分析的平衡电位相近. 提出了阶跃磁场离子选择电极瞬时电位在线分析方法, 该方法通过测量溶液在阶跃磁场下的瞬时峰电位, 能够快速跟踪溶液离子浓度的瞬时行为, 测量准确性和再现性优于常规分析法. 应用氯碱电解液在线实时分析 Cl^- 浓度, 测量误差小于 6%.

关键词: 氯离子选择电极; 在线分析; 阶跃磁场; 瞬时电位

中图分类号: TP212.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)01-0063-04

1 前言

在工业过程物质成分与浓度分析中, 离子选择电极分析技术已得到广泛应用, 但大多为离线采样分析. 常规离子选择电极在线实时测量方法存在一些问题^[1,2], 如离子电极及参比电极电势漂移引起的“基线漂移”误差、比例泵不断输送液体引起的电势波动与电极电势达到平衡产生的滞后性等. 瞬时电位分析是建立在非平衡状态下实现重现检测的分析方法, 克服了常规分析法存在的上述问题, 具有高灵敏度、高选择性等优点. 目前流动注射瞬时分析应用较广泛, 几乎涉及所有溶液分析领域^[3-7]. 离子选择电极流动注射分析的研究和应用已有报道^[8-10], 但该分析方法需提供稳定的液流和重现液体试样的体积, 要求系统中的硬件具有足够的可靠性, 而且操作人员需具有较高的专业技术水平, 制约了在线实时分析的应用. 本工作在应用 AgCl 电极在阶跃磁场下对氯离子进行瞬时响应实验研究的基础上, 用阶跃磁场再现溶液的瞬时状态, 实现氯碱电解液 Cl^- 浓度的在线测量.

2 测量原理

由于离子选择电极响应的是电解液中的离子活度, 即离子浓度与活度系数的乘积, 离子选择电极测量离子浓度的关键是保持标准试液与待测液的离子活度系数一致. 在阶跃磁场作用下, 电极响应溶液中离子的瞬时行为, 通过测量电极的瞬时峰电位可以快速跟踪电解液变化. 在常规电位分析基础上引入磁场作用, 活度系数仍为常数, 这一点可用离子相互作用理论^[1,2]来解释. 该理论认为电解质溶液中离子不是作为自由质点存在, 而

是被带异号电荷的“离子氛”包围着, 因此电解质溶液的行为偏离理想体系, 用以反应这种偏离的活度系数依赖于离子-离子间和离子-溶剂间的相互作用, 当溶液中的离子强度一定时, 离子的活度系数为常数; 对于离子强度相同的离子体系, 相同的磁场条件产生的磁场作用相同, 因此活度系数仍为常数, 这一点与实验结果有很好的 consistency.

3 标准曲线与结果分析

3.1 标准曲线

用二次蒸馏水、采用逐级稀释法配制系列标准试液, 用 0.1 mol/L 的 NaNO_3 调节试液离子强度 $I=0.10$. 在冲击磁场作用下, 电位迅速突跃至瞬时信号峰电位 E_p , 随后正向突跃并衰减至平衡电位. 计算机记录试液瞬时阶跃电位的完整信号和瞬时信号峰电位, 在 30 d 内, 分别对每一标准样本试液进行多次测量. 表 1 为系列标准试液瞬时峰电位 E_p 测量结果的平均值, 据此绘制的 $E_p \sim \lg c(\text{Cl}^-)$ 标准电位曲线如图 1 所示. 从图可以看出, Cl^- 浓度在 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$ 内标准曲线有很好的线性关系, 证明在阶跃磁场作用下试液中 Cl^- 的活度系数仍为常数. 峰值电位与浓度的对数线性关系为

$$E_p = E^0 - S \lg c(\text{Cl}^-),$$

氯离子浓度的计算式为

$$c(\text{Cl}^-) = 10^{\frac{E^0 - E_p}{S}}, \quad (1)$$

式中 E^0 为 $c(\text{Cl}^-)=1$ 时直线延长线对应的 E_p 值 ($E^0=281.6 \text{ mV}$), S 为直线斜率 ($S=55.75$).

收稿日期: 2005-03-25, 修回日期: 2005-05-24

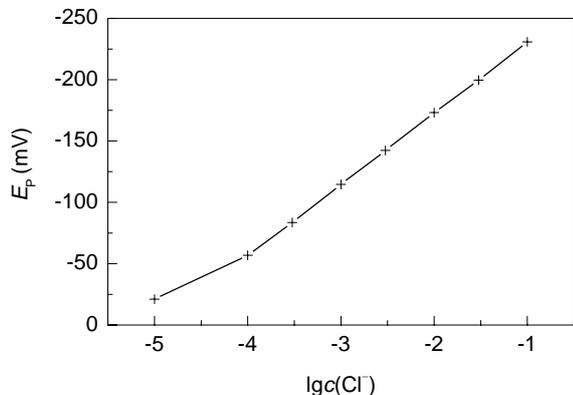
基金项目: 辽宁省教育厅资助项目(编号: 202163343)

作者简介: 冯殿义(1961-), 男, 辽宁省锦州市人, 硕士, 副教授, 过程装备与控制工程专业, E-mail: dianyif@126.com.

表1 脉冲磁场下瞬时峰电位(30 d)平均值

Table 1 The E_p values of transient signal in the pulse magnetic field for a term of 30 d

Cl ⁻ concentration (mol/L)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	10 ⁻³	3×10 ⁻³	10 ⁻²	3×10 ⁻²	10 ⁻¹
Average value of E_p (mV)	-21.0	-56.9	-83.5	-114.5	-142.2	-173.1	-199.6	-230.8
Average deviation for 30 times (mV)	1.35	1.23	1.82	1.78	2.20	2.23	2.45	1.47
Maximum deviation (mV)	2.7	2.2	3.2	4.5	4.0	5.0	3.5	4.8

图1 AgCl 电极 $E_p \sim \lg c(\text{Cl}^-)$ 标准曲线Fig.1 $E_p \sim \lg c(\text{Cl}^-)$ curve of AgCl electrode

3.2 结果分析

阶跃磁场瞬时实时分析能够快速跟踪溶液浓度的变化,并克服了常规电位分析法二次开机后标准曲线变化大的缺点.在平行测定条件下瞬时峰电位的准确性高、再现性好.从表1可以看出,瞬时峰电位再现性和准确性均优于常规分析法的平衡电位,多次测量平均误差为1.82 mV,最大偏差为5.0 mV.分析认为,瞬时分析方法优于常规分析方法的主要原因有两条:(1)电极瞬时响应不取决于离子的扩散速度,而是取决于溶液中离子的瞬时行为状态,如建立瞬时电位与浓度的关系,可避免常规电位分析法中的平衡滞后和漂移引起的测量误差;(2)在阶跃磁场作用下,离子迅速迁移,破坏了原来的“离子氛”,离子间的相互作用被削弱,离子的瞬时行为更大程度地依赖磁场强度,从而减小了由于实际溶液与标准试液离子强度差异引起的测量误差.

4 共存离子的影响

氯碱电解溶液中主要有 ClO^- , ClO_3^- , OH^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} 等干扰离子,共存离子对选择电极测量的影响主要表现在对电解液 Cl^- 活度的影响、电极形成难溶盐及对电极响应的影响3个方面^[11,12].

4.1 共存离子对 Cl^- 活度的影响

用1 mol/L NaNO_3 溶液调节标准液与测量样品的离子强度.氯碱电解液中 Cl^- 含量在1~5 mol/L之间,实测样品为试液稀释100倍后的溶液,即0.01~0.05 mol/L.由于稀释后的电解液中 Cl^- 和干扰离子浓度较低,实验

分析表明,采用1 mol/L NaNO_3 调节离子强度,由离子强度差异引起的误差 $\delta_1 < \pm 0.05\%$.

4.2 共存离子与电极形成难溶盐的影响

从各种干扰离子与氯电极中的银离子所形成的盐的溶度积可分析其对电极的影响.

4.2.1 阴离子的影响

电解液中共存的阴离子与银离子形成难溶盐的溶度积分别为 $K_{sp}(\text{AgCl})=1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})=6.3 \times 10^{-50}$, $K_{sp}(\text{AgOH})=2.0 \times 10^{-8}$,由此可知它们对氯电极测定的影响较小.

4.2.2 阳离子的干扰

电解液共存的阳离子 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} 与硫的化合物 CaS , MgS 均为可溶盐, Fe^{2+} , Mn^{2+} 离子与制备电极膜上的阴离子形成难溶盐的溶度积分别为 $K_{sp}(\text{FeS})=6.3 \times 10^{-18}$, $K_{sp}(\text{MnS})=2.5 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{S})=6.3 \times 10^{-50}$.因此,上述各离子与氯电极不形成难溶盐.对于 Fe^{3+} 的影响,通过对不同 Fe^{3+} 含量的电解液电位测定与分析的结果看,在 Fe^{3+} 离子含量小于200 mg/L时,对氯电极测量无影响.

4.3 干扰离子对电极响应的影响

由氯电极的选择系数可估算电解液中共存阴离子对电极的响应引起的测量误差:

$$\delta_2 = \frac{\sum K_{\text{Cl}^-}^{\text{pot}} \cdot c_i^{z_i/z}}{c(\text{Cl}^-)} \times 100\% = \frac{\sum K_{\text{Cl}^-}^{\text{pot}} \cdot c_i}{c(\text{Cl}^-)} \times 100\% .$$

式中 $K_{\text{Cl}^-}^{\text{pot}}$ 为 OH^- , ClO^- , ClO_3^- 的选择系数, c_i 为 OH^- , ClO^- , ClO_3^- 离子浓度(mol/L), Z 为 Cl^- 所带的电荷数 ($Z=1$), Z_i 为 OH^- , ClO^- , ClO_3^- 离子所带的电荷数 ($Z_i=1$).

干扰离子选择系数很小,且浓度远低于 Cl^- 的浓度,可不考虑上述阴离子对氯电极响应的影响.

5 实时测量

由于实际的氯碱电解液中 Cl^- 浓度在1~5 mol/L之间,不在线性范围内,需将样品液稀释100倍至线性范围内进行测量.分析时电解液试液和离子强度缓冲剂(TISAB)由比例泵输送,与稀释用蒸馏水混合后注入置于脉冲磁场中的测量池中,测量中由计算机控制脉冲磁场发生器产生阶跃磁场,接收并记录阶跃磁场下的瞬时

电位信号, 按式(1)计算 Cl^- 浓度后输出. 测量用脉冲磁场发生器和控制装置均为自制, 测量装置如图 2 所示.

为了比较 Cl^- 浓度的测量值与实际值, 配制与氯碱电解液背景相同组成的已知浓度的合成样本溶液, 用脉

冲磁场瞬时测量装置模拟实时测量, 测量值与实际值的对比结果见表 2. 从表可见, 测量的最大相对误差为 6%, 满足工程精度要求.

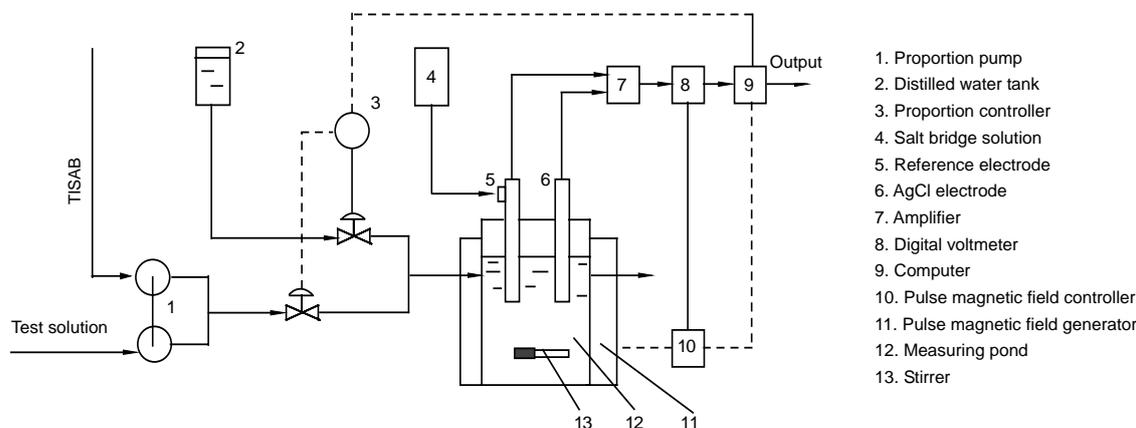


图 2 Cl^- 浓度在线测量装置示意图

Fig.2 The equipment for on-line measurement of the concentration of chloric ion

表 2 浓度测量值与实际值对比结果

Table 2 Comparison of results of real values with measurement values

C_{Real} (mol/L)	$C_{\text{Mea.}}$ (mol/L)	Error (%)
2.0	2.10	5.00
3.0	3.18	6.00
4.0	3.86	-3.50
4.5	4.62	2.67
5.0	4.78	-4.40

6 结语

本工作首次将脉冲信号引入离子选择电极离子分析技术中, 提出脉冲磁场离子瞬时电位分析方法并在线应用. 通过与氯碱电解液背景相同组成的样本液的对比如分析, 测量误差小于 6%, 与实际值有很好的 consistency. 脉冲磁场瞬时电位在线分析技术是以磁场作用下电极对电解液主要离子响应的瞬时电位信号作为分析的依据, 电极响应电解液离子的瞬时行为可以快速跟踪测量溶液离子的变化, 克服了离子选择电极常规分析方法的滞后和漂移引起的测量误差, 峰值电位的再现性和准确性明显优于常规的电位分析方法. 脉冲磁场易实现, 操作简便, 用脉冲磁场再现溶液的瞬时状态简化了现有流动注射瞬时电位分析技术硬件和操作的复杂性, 易于实现过程工业物质浓度和成分的在线实时分析与控制.

参考文献:

- [1] Bailey P L. Analysis with Ion-selective Electrodes [M]. London: Heyden & Son Ltd., 1976. 48-51.
- [2] 谢声洛. 离子选择电极分析技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 138-170.
- [3] Ruzicka J, Hansen E H, Mosbeak H. Flow Injection Analysis Part IX. A New Approach to Continuous Flow Titration [J]. Anal. Chim. Acta, 1997, 92(8): 235-249.
- [4] 方肇伦. 关于流动注射分析今后发展的若干见解 [J]. 岩矿测试, 1997, 16(2): 138-140.
- [5] Fang Z L. Flow-injection Atomic Spectinometry [M]. New York: John Wiley & Sons, 1995. 242-249.
- [6] 方肇伦. 流动注射分析 [J]. 分析化学, 1981, 9(3): 369-372.
- [7] Bralic M, Generalic E, Krka S. Design of the Fluoride Ion-selective Electrode as Tubular Detector for Flow Injection Analysis [J]. Anal. Lett., 2000, 33(9): 1811-1826.
- [8] Shi S H, Wang Z W, Shuo Z R, et al. A Study on the Dynamic Response of Precipitate-based Ion-selective Electrodes to Interfering Ions [J]. Chem. J. Chin. Univ., 2000, 21(2): 267-272.
- [9] Bulsla E, Walcerz M, Jedral W, et al. On-line Preconcentration of Lead and Cadmium for Flame Atomic Absorption Spectrometry Using a Flow-through Electrochemical Microcell [J]. Anal. Chim. Acta, 1977, 357: 133-140.
- [10] Kuznetsova I V, Khmelev S S. Electrode Response of a Fluoride-selective Electrode in Buffer Solutions of Potential-determining Ions [J]. Anal. Chem., 2004, 59(8): 770-774.
- [11] 冯殿义. 氯碱电解液离子选择电极浓度分析实验研究 [J]. 中国测试技术, 2005, 31(1): 16-23.
- [12] Gao H. Oscillographic Titration [M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1990. 433-450.

On-line Measurement of the Concentration of Chloric Ion in the Electrolytic Solution

FENG Dian-yi¹, SUN Tong²

(1. College of Mechanical Engineering & Automation, Liaoning Institute of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China;

2. College of Material & Chemical Engineering, Liaoning Institute of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China)

Abstract: The relationship of the peak voltage E_p which AgCl electrode responds to Cl^- with logarithm of Cl^- concentration is linear in the pulse magnetic field, and the relationship between E_p and $\lg c(\text{Cl}^-)$ is linear in the range of 10^{-4} ~ 10^{-1} mol/L. The linear range is close to conventional potentiometry. On-line measurement of Cl^- concentration with ion-selective electrode in the transient pulse magnetic field. The ion transient state can be traced by measuring E_p in pulse magnetic field. This method has the advantages over conventional potentiometry in reproducibility and accuracy. The concentration of chloric ion in the electrolytic solution has been measured by the method, and measurement error is less than 6%.

Key words: chloric ion-selective electrode; on-line analysis; pulse magnetic field; transient potentiometry