

基于三电极体系计时电流法的氯离子检测

孙奎 李哲 陈娟

(北京化工大学信息科学与技术学院 北京 100029)

摘要: 采用三电极体系工作原理,提出运用计时电流法测量氯离子浓度的方法,设计了一套基于三电极体系计时电流法的氯离子在线检测系统,通过采集计时电流法中电流的变化,实现对溶液中氯离子浓度的定量检测,根据推导能斯特方程,得到测量不同温度下溶液浓度与温度的公式,同时用标准浓度的氯化钠溶液对测量结果进行标定。实验结果表明,该系统具有稳定性好、精确度高、温度补偿能减小系统的测量偏差等优点。相比于两电极体系,三电极体系能够准确的测得工作电极的电位变化,运用计时电流法能有效提高系统的检测灵敏度,使该检测系统在工业水中氯离子的检测中具有很好的发展前景。

关键词: 三电极体系;计时电流法;温度补偿;氯离子检测

中图分类号: TH832 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.8040

Chlorine ion detection based on chronoamperometry in three-electrode system

Sun Kui Li Zhe Chen Juan

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, based on the working principle of the three-electrode system, a method for measuring the concentration of chloride ion by chronoamperometry is proposed. An on-line detection system based on three-electrode system is designed, the quantitative detection of chloride ion concentration in the solution was achieved by collecting the change of current in chronoamperometry, according to the Nernst-equation, the temperature compensation formula for measuring the concentration of solution at different temperatures is obtained, and the measured results are calibrated with the standard Sodium Chloride Solution. The experimental results show that the system has the advantages of good stability, high precision and temperature compensation. Compared to the two electrode system, three-electrode system can accurately measure potential changes of the working electrode, using chronoamperometry can effectively improve the detection sensitivity of the system, so that the detection system has good prospects in the detection of chloride ions in industrial water.

Keywords: three-electrode system; chronoamperometry; temperature compensation; chloride ion detection

0 引言

水中氯离子含量是衡量水质优劣的一项重要指标^[1-2],氯离子对锅炉管道和汽轮机叶片有腐蚀作用;核动力水汽循环系统中氯离子可引起碳钢热力设备的破裂;氯离子的腐蚀作用能严重破坏钢筋混凝土中的钢筋,降低钢筋混凝土的使用寿命^[3]。由于氯离子的腐蚀性,降低了碳钢设备的使用寿命,严重时甚至存在工业危险^[4]。因此,水中氯离子浓度的准确检测在工业生产和建设中起着至关重要的作用。

目前,对水中氯离子浓度检测方法主要分为4大类,主要有滴定法、分光光度法、离子色谱法和离子选择电极法。

滴定法和分光光度法在检测过程中会产生二次污染,不利于在线检测。离子色谱法仪器昂贵,检测过程操作复杂,检测精度受溶液色度和浊度的影响。离子选择性电极法操作简单、成本低、不受被测溶液色度和浊度的影响,易于实现在线检测,具有非常大的优势,能够满足现场快而及时的检测分析要求^[5-8]。

本文制备了全固态氯离子选择电极,为了准确测量氯离子工作电极上的电位变化,提高检测灵敏度,设计了基于三电极体系计时电流法的氯离子浓度检测系统,根据能斯特方程离子浓度与温度的关系,采用温度补偿测量不同温度下的溶液浓度,通过计时电流法测量在不同浓度的氯化钠溶液的响应电流,用标准浓度的氯化钠溶液进行标定,研

究了同一浓度不同温度下的计时电流法的电流变化,比较温度补偿前后的差异,验证了检测系统准确性高、稳定性好等优点。

1 全固态氯离子选择电极的制备

电极的制备以直径 3 mm 的玻碳电极作为基底材料,首先对基底电极进行抛光处理,在鹿皮抛光布上用粒径为 0.05 μm 的氧化铝粉末的糊状液抛光,当电极表面很粗糙时,应先用 1.0 μm 的氧化铝粉末粗磨,再用 0.3 μm 的氧化铝粗磨,最后用 0.05 μm 的氧化铝粉末精磨,直到玻碳电极在鹿皮抛光布上来回摩擦顺畅。抛光后用无水乙醇和超纯水清洗,清洗后取适量膜溶液滴加在洗好的玻碳电极表面,垂直向上放置 12 h,获得全固态氯离子选择电极。氯离子选择性膜溶液的配制方法:将 PVC 塑化剂 O-NPOE、脂溶性离子 TDMACL 与氯离子载体 III (ETH9033) 按 33 : 65.83 : 0.17 : 1(wt%) 的比例混合,混合均匀后配制氯离子选择性膜溶液^[9-10]。

2 计时电流法基本原理及参数优化

2.1 计时电流法基本原理

三电极体系传感器工作原理结构如图 1(a) 所示,其中 WE 为全固态氯离子工作电极、CE 为直径为 0.1 mm 的铂丝辅助电极、RE 为 Ag/AgCl 参比电极和检测电路组成。计时电流法是通过外加电压,保持工作电极和参比电极之间的电压恒定,测量工作电极与辅助电极之间的响应电流,根据能斯特方程计算出被测溶液的氯离子浓度。施加的脉冲电压信号及其相应的电流如图 1(b) 所示。 E_H 为检测电压, E_H 施加于 WE 和 RE 之间,此时 WE 和 CE 之间就会突然产生很高的响应电流,随着 t_1 时间内被测溶液中氯离子进入到电极中,响应电流会迅速下降,当电极膜两侧的氯离子浓度达到平衡时,响应电流趋于稳定,一般取 t_1 时间末端稳定后的响应电流 I_M ,用于计算溶液离子浓度。 E_L 为置位电压,置位时间为 t_2 ,置位电压使电极中的氯离子重新扩散到溶液中,使电极恢复到初始状态。

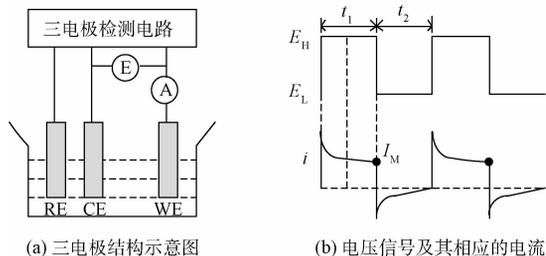


图 1 检测原理

全固态的离子选择电极主要包括:1) 离子选择性膜与被测溶液组成界面,等效电容为 C_{ms} ,等效电阻为 R_{ms} ; 2) 离子选择性膜界面,等效电容为 C_m ,等效电阻为 R_m ; 3) 离子

选择性膜与基底材料组成界面,等效电容为 C_{sm} ,等效电阻为 R_{sm} ,三部分的等效电路如图 2 所示^[11]。由于被测溶液的等效电阻 R_s 远远小于 R_{ms} 、 R_m 和 R_{sm} ,因此在检测过程中 R_s 可忽略不计。

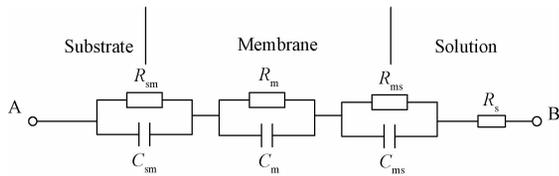


图 2 电极等效电路

由图 2 可知, E_H 可分为 3 部分,如式(1)所示。

$$E_H = E_{sm} + E_m + E_{ms} \quad (1)$$

式中: E_{sm} 和 E_{ms} 分别为基体-膜与膜-溶液界面电位, E_m 为膜电位。根据能斯特方程, E_{ms} 与被测溶液中离子浓度有如式(2)的关系。

$$E_{ms} = \frac{KRT}{nF} \lg \alpha \quad (2)$$

式中: α 为待测离子在溶液中的活度, K 为常数、 R 为理想气体常数、 T 为溶液绝对温度、 n 为电子转移数以及 F 为法拉第常数。在 t_1 时间内, C_{ms} 、 C_m 和 C_{sm} 进行电容充电,电容充满时,电流趋于稳定,此时 E_{sm} 、 E_{ms} 也趋于稳定值:

$$E_{sm} = I_M R_{sm} \quad (3)$$

$$E_m = I_M R_m \quad (4)$$

其中 I_M 为稳定时的响应电流。将式(2)~(4)代入式(1)得到:

$$E_H = I_M R_{sm} + I_M R_m + \frac{KRT}{nF} \lg \alpha \quad (5)$$

由式(5)可得到响应电流 I_M 表达式为:

$$I_M = \frac{E_H}{R_{sm} R_m} - \frac{KRT}{nF(R_{sm} + R_m)} \lg \alpha = c - k \lg \alpha \quad (6)$$

式中: $c = \frac{E_H}{R_{sm} R_m}$, $k = \frac{KRT}{nF(R_{sm} + R_m)}$ 。式(6)中常采用 pCl 表示氯离子浓度的负对数,即 $pCl = -\lg \alpha$, 因此:

$$pCl = \frac{nF(R_{sm} + R_m)}{KRT} I + \frac{E_H nF}{KRT} = gI + h \quad (7)$$

式中:其中 $g = \frac{nF(R_{sm} + R_m)}{KRT}$, $h = \frac{E_H nF}{KRT}$ 。由于 g 和 h 与温度有关,在不同温度下,对电极进行温度补偿,提高提高氯离子电极的精度和稳定性。由式(7)可知无温度补偿时 pCl_0 的计算公式:

$$pCl_0 = \frac{nF(R_{sm} + R_m)}{KRT_0} I + \frac{E_H nF}{KRT_0} = g_0 I + h_0 \quad (8)$$

式中: T_0 为 25 °C 时的开尔文温度 (298 K), $g_0 = \frac{nF(R_{sm} + R_m)}{KRT_0}$, $h_0 = \frac{E_H nF}{KRT_0}$ 。通过式(7)得到有温度补偿时 pCl_T 的计算公式:

$$pCl_T = \frac{nF(R_{sm} + R_m)}{KRT} I + \frac{E_H nF}{KRT} = g_T I + h_T \quad (9)$$

式中: $g_T = \frac{nF(R_{sm} + R_m)}{KR}$, $h_T = \frac{E_H n F}{KR}$ 。根据以上分析,每次测量计时电流法设置为10周期,前5周期用于电极与检测系统的平衡;后5周期提取 t_1 时间末端稳定时的响应电流 I_M , 进行平均后作为计算待测离子浓度的响应电流值。

2.2 参数优化

1) 检测电压参数优化

计时电流法施加的信号 E_H 和 E_L 的大小,会对电极的检测稳定性和准确度造成很大影响,若施加的 E_H 和 E_L 过大,电极膜容易被击穿,导致检测系统可靠性下降;若 E_H 和 E_L 过小则会造成检测准确性降低。因此,需要对 E_H 和 E_L 进行优化。首先令周期为2 s,优化 E_H 和 E_L 。

在25℃环境下,令 E_L 为0 V,检测电压从-2~2 V 梯度增加,检测不同浓度的氯化钠溶液($\rho Cl = 0 \sim 4$)。表1给出了各检测电压下对应的线性相关系数。其中 E_H 为1 V 时 I_M 与 ρCl 的线性相关系数为0.995 7,更接近于1,选1 V 作为 E_H 。

表1 不同 E_L 下 I_M 与 ρCl 的线性相关系数

检测电压/V	$\rho Cl=0$ / μA	$\rho Cl=1$ / μA	$\rho Cl=2$ / μA	$\rho Cl=3$ / μA	$\rho Cl=4$ / μA	相关系数
-2	1.577	1.435	1.309	1.202	1.143	0.979 3
-1.5	1.091	1.073	1.053	1.074	0.966	0.63
-1	0.592	0.578	0.587	0.627	0.632	0.688
-0.5	0.320	0.295	0.287	0.304	0.309	0.026
0.5	-0.160	0.151	-0.134	-0.136	-0.127	0.899 8
1	-0.718	-0.639	-0.585	-0.529	-0.461	0.995 7
1.5	-1.110	-1.050	-0.995	-0.976	-0.895	0.973 6
2	-1.787	-1.736	-1.691	-1.672	-1.527	0.894 1

令 E_H 为1 V,施加不同幅值的 E_L 值,检测计时电流法中氯化钠溶液的响应电流。不同 E_L 下响应电流与 ρCl 的线性相关系数如表2所示,从表2可以看出,线性相关系数最高时为0 V,因此0 V 作为置位电压。

表2 不同 E_L 下 I_M 与 ρCl 的线性相关系数

置位电压/V	相关系数	置位电压/V	相关系数
0.1	0.983 9	-0.1	0.972 3
0.2	0.990 5	-0.2	0.995 2
0.4	0.979 6	-0.4	0.975 0
0.8	0.976 6	-0.8	0.900 4

2) 信号周期优化

检测信号周期与测量系统的准确度有着直接的关系,计时电流法中若周期时间过小,将降低系统的测量精度;若周期过长,会影响电极的稳定性。因此,需要对其进行优化。在不同检测信号周期下,令 E_H 为1 V, E_L 为0 V,检测不同浓度的氯化钠溶液($\rho Cl = 0 \sim 4$)。表3给出了不同周

期时间下的 I_M 与 ρCl 的相关系数、拟合曲线斜率和截距。图3所示为不同周期下 I_M 与 ρCl 关系图以及拟合直线,从相关系数、拟合曲线斜率和截距可以看出,2 s 时线性度更接近于1,选用2 s 作为计时电流法的检测信号周期。

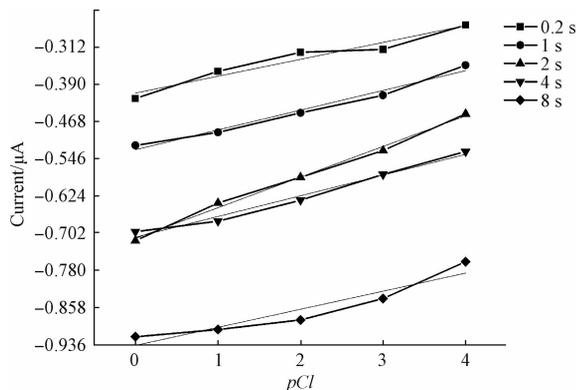


图3 不同周期下响应电流与 ρCl 的关系图及其拟合直线

表3 不同周期下的拟合曲线截距、斜率和相关系数

周期/s	0.2	1	2	4	8
拟合曲线斜率	0.037 9	0.043 4	0.064 2	0.041 4	0.035 4
拟合曲线截距	-0.937 4	-0.710 6	-0.713	-0.527 2	-0.408 6
相关系数	0.861 8	0.975 5	0.993 2	0.971 3	0.932 6

3 检测系统的设计

氯离子传感器由工作电极、参比电极和辅助电极及检测电路构成,通过单片机控制 D/A 模块产生扫描电压,经过恒电位电路保持工作电极上的电压恒定,采集工作电极上的响应电流,通过 I/V 转换及放大电路模块将采集到的响应电流信号转换成电压信号并适当放大, A/D 模块采集变换后的电压信号并输送到单片机处理器中进行相应的处理计算,最后进行相关信息的输出显示^[12],系统组成如图4所示。

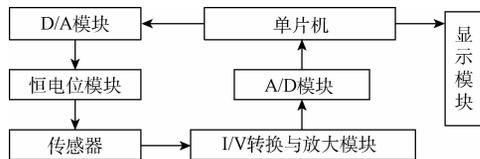


图4 检测系统组成

3.1 恒电位电路

氯离子传感器进行测量时,由于溶液中氯离子进入到工作电极中,引起传感器工作电极电位的变化,电位一旦发生变化,电极的稳定性就会下降,从而导致传感器工作电极上的检测电流产生较大的偏差。检测过程中一定要使辅助电极和参比电极之间的电位保持初始值,保证工作电极上的电位恒定,使工作电极的输出达到稳定。恒电位电路原理结构如图5所示。基准扫描电压通过单片机、D/A 转换

模块产生。参比电极与 LF411 的反相输入端连接,信号输入前端加入钳位电路,通过设置 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 的值,使输入信号电压控制在 $-5 \sim +5$ V,用于保护运放 LF411, LF411 构成电压跟随器,在电路中作为阻抗变换器使用,保证流过参比电极的电流接近于 0。参比电极上的电位信号

经过运放 U1 输出端输出,连接到运放 OP07 的同相端,与扫描电压叠加后由运放 OP07 的输出端输出,通过运放 LM318 与辅助电极两则形成负反馈电路,后续电路组成功率放大电路,使参比电极和辅助电极的电位维持在最初的电位值,保证工作电极电位恒定不变。

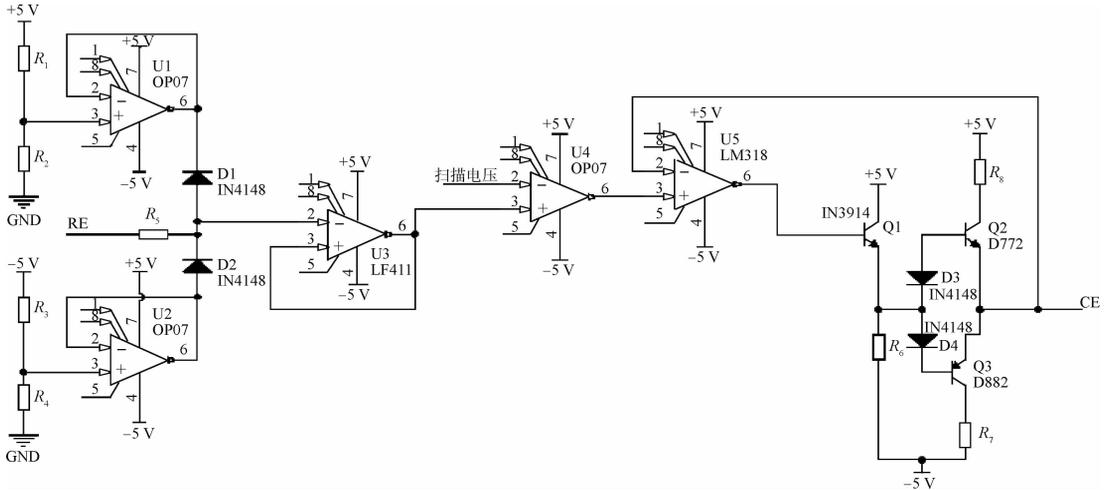


图 5 恒电位电路原理

3.2 I/V 转换与滤波放大电路

采集到工作电极上电流信号的 I/V 转换滤波放大电路如图 6 所示。电流信号经过运放 LF411 与电阻 R_2 转换成电压信号^[12],根据运放工作原理得到:

$$V = -I_M \times R_2 \tag{10}$$

由于采集到的电流信号为微安级,所以 R_2 的阻值应该取较大阻值的电阻,由于电流转换电压时会产生热噪声和运放自身带来的噪声,因此在进行放大电路之前需要进行滤波处理,避免将干扰信号进行放大,提高检测系统的准确性。通过 R_3 、 R_5 、 C_1 和 C_2 构成低通滤波器,滤除高频噪声干扰^[13-15]。由于运算放大器 OP07 具有输入偏置低、开环增益高等优点,特别适合电路中微小信号的放大,考虑到电路中的噪声干扰,选用 OP07 这种低噪声芯片能有效的减少电路中的噪声干扰。因此本文中选用芯片 OP07。图 6 中

滤波器的增益为 $A_{of} = 1 + \frac{R_6}{R_1}$, 输出的电压为:

$$V_{out} = I_M \times R_2 \times \left(1 + \frac{R_6}{R_1}\right) \tag{11}$$

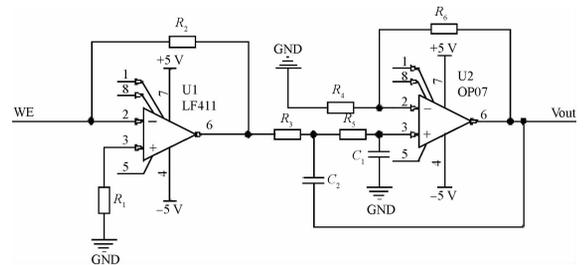


图 6 I/V 放大滤波电路结构

度很高。表 4 中 ΔS 为标准差, ΔS_n 为测量点偏离标定曲线的绝对误差,从表中数值可以看出回归曲线误差较小,系统稳定性好。

表 4 标定曲线数据 (25 °C)

浓度 / (mol · L ⁻¹)	pCl	响应电流 / μA	ΔS_n	ΔS
1	0	-0.718	0.007	
0.1	1	-0.639	0.009 8	
0.01	2	-0.585	0.001 6	0.003 5
0.001	3	-0.529	0.004 6	
0.000 1	4	-0.462	0.000 2	

4 氯离子标定曲线测定

用 0.1 mmol/L ~ 1 mol/L 浓度的标准氯化钠标准溶液。根据计时电流法得到的优化参数。在 25°C 环境下,通过氯离子传感器检测响应信号,并定时采集响应电流,经过计算处理后获得工作电极上的响应电流平均值。响应电流值如表 4 中所示,其中 I_M 与 pCl 的关系如图 7 所示,经过拟合得到线性回归曲线为 $y = 0.0622x - 0.71$, 其中 y 为 I_M (μA); x 为 pCl 值, $r = 0.997 8$, 可见直线拟合线性

测量不同温度下 0.1 mol/L 的氯化钠,可得到当温度变化时对应的响应电流,根据已得到的温度补偿式(8)和(9),计算氯离子浓度负对数如表 5 所示,其中 pCl_0 和 pCl_T 为温度补偿前后的氯离子浓度,图 8 所示为不同温度下的 pCl_0 和 pCl_T 曲线,从图 8 可以看出,经过温度补偿后的曲

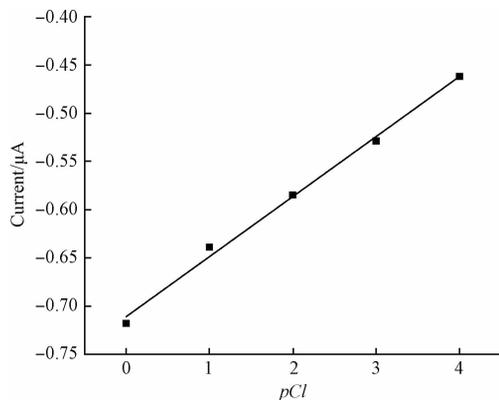


图7 氯离子浓度标定曲线

线更接近真实浓度,而温度补偿得到的浓度值最大误差为0.312%,这表明温度补偿公式的有效性,可减小系统由于温度变化对测量造成的误差。

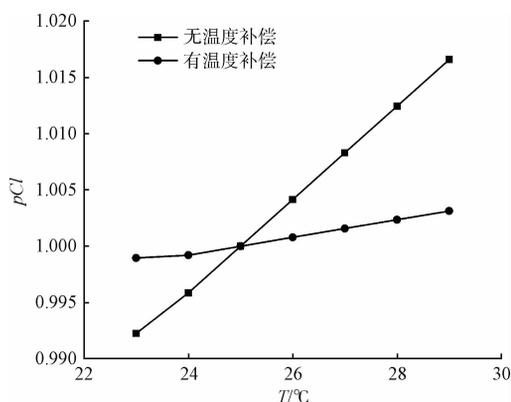
5 结 论

本文提出了采用三电极体系的计时电流法来检测氯离子浓度,由能斯特方程得出了温度与离子浓度的公式。研制了全固态氯离子选择电极,通过实验得到计时电流法的优化参数,设计了三电极体系计时电流法氯离子检测系统的硬件电路,包括恒电位扫描电路模块、滤波放大电路模块和I/V转换模块等。在氯离子浓度为0.1 mmol/L~1 mol/L范围内进行了标定实验,并获得了标定曲线,结果

表5 温度变化电流响应数据表

(0.1 mol/L)

$T/^\circ\text{C}$	23	24	25	26	27	28	29
I_M/nA	-648.72	-648.85	-649	-649.15	-649.3	-649.45	-649.6
pCl_0	0.9922	0.9958	1	1.0041	1.0083	1.0124	1.0166
pCl_T	0.9989	0.9991	1	1.0016	1.0023	1.0024	1.0031

图8 不同温度下 pCl_0 和 pCl_T 曲线

表明该检测系统线性度高、精确度高,对水环境中氯离子的检测具有良好的可靠性与稳定性。

参考文献

- [1] 贾波,祁欣. 便携式氯离子检测仪的设计[J]. 电子测量技术,2016,39(10):158-161,170.
- [2] 王利红. 高性能混凝土配合比的优化设计[D]. 济南:山东大学,2014.
- [3] 孙婷婷,陈映彤,陈映余. 水中氯离子对锅炉的危害及防护措施[J]. 科技风,2014(20):138-138.
- [4] 秦建华,孙金娜. 秦山第二核电厂闭式冷却水系统氯离子控制规范的建立[C]. 2010中国核电产业科技创新与发展论坛,2010.
- [5] 安泰莹,文庆珍,朱金华. 氯离子测定方法研究进展[J]. 河南化工,2013,30(Z2):8-11,24.
- [6] 郝志宁. 水中氯离子的测定方法及其研究进展[J]. 环境科学与管理,2016,41(5):162-164.
- [7] 俞凌云,朱娟,张新申. 氯离子测定方法及其应用研

究[J]. 西部皮革,2009,31(15):32-36,42.

- [8] 张飞,李华玲,韩翠杰. 离子色谱法同时测定透析用水中痕量氟、氯、硫酸根和硝酸根[J]. 净水技术,2015,34(3):26-29.
- [9] 李雅卓. 基于伏安型两电极体系的新型检测仪器研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.
- [10] 李雅卓,王广伟,金建余,等. 基于两电极体系脉冲计时电流法的离子选择性检测[J]. 传感技术学报,2014,27(1):12-16.
- [11] 张雨泽,陈娟. 水环境重金属检测系统的硬件研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2014,41(1):90-95.
- [12] 曾永权,陈娟. 便携式余氯检测仪的研究[J]. 国外电子测量技术,2015,34(5):56-60.
- [13] 严雪飞,朱长青,赵月飞,等. 电子负载直流侧电压分析及滤波技术研究[J]. 国外电子测量技术,2014,33(11):21-24.
- [14] 吕志立,王荣杰,周海峰. DC/DC变换器滤波电容老化预测方法[J]. 电子测量与仪器学报,2016,30(7):1068-1075.
- [15] 行鸿彦,赵晨,余炳莹,等. JFET高精度可变电阻器的设计及其应用[J]. 仪器仪表学报,2015,36(8):1884-1891.

作者简介

孙奎,硕士研究生,研究方向为基于电化学技术的工业水中氯离子浓度的智能检测方法研究。

E-mail:sun_dada@126.com

陈娟(通讯作者),博士、教授、博士生导师,研究流域为基于电化学技术和超声波信号的智能检测和检测方法,包括水质检测技术的研究。

E-mail:jchen@mail.buct.edu.cn