

## 分析测试

## 循环水中氯离子检测电极的制备及性能研究

张宇航<sup>1</sup>, 赵敏<sup>2</sup>, 鲍彦舟<sup>1</sup>, 胡杰<sup>3</sup>, 颜家保<sup>1\*</sup>

- (1. 武汉科技大学化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;  
2. 武汉科技大学信息科学与工程学院, 湖北 武汉 430081;  
3. 武汉轻工大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

**摘要:**以银盘电极为基底电极, 在 0.1 mol/L HCl 溶液中、沉积电流密度为 1 mA/cm<sup>2</sup>、沉积时间为 30 min 的条件下, 采用恒电流法制备了氯离子选择性电极, 并考察了该电极的电化学性能。结果表明, 该电极在 1×10<sup>-1</sup>~1×10<sup>-4</sup> mol/L 的氯化钠溶液中呈现良好的能斯特响应, 响应斜率为 59.01 mV/dec, 电极检测极限为 1.94×10<sup>-5</sup> mol/L (0.69 mg/L), 响应时间在 40 s 以内, 具有良好的重现性和抗干扰能力, 电极使用寿命超过 2 个月; 与摩尔法相比, 实际循环水样的检测结果误差为 4.26%, 满足循环水中氯离子快速检测要求。

**关键词:**氯离子; 离子选择性电极; 电极性能; 循环水

中图分类号: TQ150

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)09-0242-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.044

## Preparation and performance study of detection electrode for chloride ion in circulating water

ZHANG Yu-hang<sup>1</sup>, ZHAO Min<sup>2</sup>, BAO Yan-zhou<sup>1</sup>, HU Jie<sup>3</sup>, YAN Jia-bao<sup>1\*</sup>

- (1. Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;  
2. School of Information Science and Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**Abstract:** Using a silver disk electrode as the substrate, a chloride ion selective electrode is prepared via constant current deposition at a current density of 1 mA·cm<sup>-2</sup> for 30 minutes in a 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl solution. The electrochemical performance of the electrode is investigated. Results demonstrate that the electrode exhibits a good Nernst response in sodium chloride solution in the concentration range of 1×10<sup>-1</sup> to 1×10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>, with a response slope of 59.01 mV·dec<sup>-1</sup>, an electrode detection limit of 1.94×10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup> (0.69 mg·L<sup>-1</sup>), and a response time within 40 seconds. Additionally, the electrode displays good reproducibility and interference resistance, with a lifespan exceeding 2 months. The error in detecting actual circulating water samples is 4.26%, meeting the rapid detection requirement for chloride ions in circulating water.

**Key words:** chloride ion; ion-selective electrode; electrode performance; circulating water

氯离子具有离子半径小、穿透能力强的特点, 能够破坏碳钢、不锈钢和铝等金属或合金表面的钝化膜, 从而使金属设备更易被腐蚀<sup>[1]</sup>。工业上为控制循环水中微生物的生长会添加含氯杀菌剂, 导致循环冷却水中氯离子浓度升高, 当循环水中氯离子浓度过高时, 会引发不锈钢设备的应力开裂、晶间腐蚀

等问题, 严重时可能影响企业生产, 并带来巨大的经济损失, 为了减少氯离子带来的危害, 必须将循环水中氯离子浓度控制在合理范围内, 需对循环水中氯离子浓度进行实时监测<sup>[2-4]</sup>。

目前, 检测氯离子常用的方法有摩尔法、电位滴定法、分光光度法<sup>[5]</sup>、离子色谱法<sup>[6]</sup>和离子选择性

收稿日期: 2023-12-28; 修回日期: 2024-07-18

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目(2017ACA179); 武汉科技大学“十四五”湖北特色学科项目(2023B0501)

作者简介: 张宇航(1999-), 男, 硕士生; 颜家保(1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为废水强化、深度处理及在线检测, 通讯联系人, 972787445@qq.com。

电极法<sup>[7-9]</sup>。摩尔法和电位滴定法操作简单,结果准确可靠,但滴定过程需要使用大量试剂,滴定过程较为烦琐;分光光度法检测氯离子的灵敏度高,重现性好,操作简单,但需要使用硫氰酸汞等有毒药品,对操作人员的健康和环境危害较大;离子色谱法准确度高,适用于复杂水样中的氯离子测定,但设备较为昂贵,操作复杂,需要专业人员进行操作和维护;离子选择性电极法操作简单,检测成本低、速度快、准确度高,能够满足循环水中氯离子实时在线检测的要求<sup>[10]</sup>。

本文中以银盘电极作为基底电极,采用电沉积法制备出对氯离子具有良好响应特性的离子选择性电极作为工作电极,双盐桥饱和甘汞电极为参比电极,检测电极间的开路电位值,通过标准曲线即可快速获得循环水中氯离子的浓度,为实现循环水中氯离子的实时在线检测奠定了良好的基础。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

CHI760E型电化学工作站,上海辰华有限公司生产;ME204E分析天平,梅特勒-托利多国际有限公司生产;YL-100超纯水机,深圳科欣仪器有限公司生产;银盘电极、铂丝电极、R0302氯化银电极、R217饱和甘汞电极,上海越磁电子科技有限公司生产。

HCl、KCl、KHCO<sub>3</sub>、AgNO<sub>3</sub>均为AR,国药集团化学试剂有限公司生产;银丝、银片,昆山尚特新材料有限公司生产。实验用水均为去离子水。

### 1.2 氯离子选择性电极的制备

将直径为3 mm的银盘电极分别在1 000目和2 000目的砂纸上打磨平整,再将电极在铺有氧化铝抛光粉的麂皮上抛光,然后用硝酸溶液、无水乙醇和纯水清洗电极表面。

采用三电极体系,工作电极为银盘电极,对电极为铂丝电极,参比电极为饱和甘汞电极,放置于一定浓度的盐酸溶液中,通过恒电流法进行电沉积,再将沉积好的电极浸泡在0.1 mol/L NaCl溶液中活化24 h。

### 1.3 分析方法

室温下,采用两电极体系,以制备的氯离子选择性电极为工作电极,双盐桥饱和甘汞电极为参比电极,放置于待测溶液中,通过电化学工作站测定开路电位值。溶液中待测离子活度的对数与检测电位呈线性关系,符合能斯特方程,根据标准曲线换算成氯

离子浓度。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 电极基底材料的选择

分别以银盘电极、银丝和银片为制备氯离子选择性电极的基底材料,在0.1 mol/L HCl溶液中,采用恒电流法,恒定电流值为1 mA/cm<sup>2</sup>,沉积时间为30 min。不同基底材料在同一条件下重复制备4次,制备的氯离子选择性电极的响应斜率如表1所示。

表1 不同基底材料制得电极的响应斜率

基底电极	电极响应斜率/(mV·dec <sup>-1</sup> )					标准偏差/%
	1	2	3	4	平均斜率	
银片	55.76	53.64	54.95	58.02	55.64	2.86
银丝	59.97	60.11	58.65	58.48	59.36	1.25
银盘电极	59.86	59.87	58.61	58.89	59.36	0.96

由表1可知,以银片为工作电极的平均响应斜率为55.64 mV/dec,标准偏差为2.86%,以银丝和银盘电极为工作电极的平均响应斜率均为59.36 mV/dec,标准偏差分别为1.25%和0.96%。可能的原因是,相比于银片和银丝,银盘电极具有更小的接触面积,在电沉积过程中,电极表面电流分布更加均匀,制备的氯离子选择性电极性能更加稳定<sup>[11]</sup>。表明银盘电极作为基底电极,制备的氯离子选择性电极的性能最优。

### 2.2 电解液的选择

#### 2.2.1 电解液对电极响应斜率的影响

采用三电极体系,以银盘电极为工作电极,通过恒电流法,电流值为1 mA/cm<sup>2</sup>,分别在0.1、1.0、3.0 mol/L盐酸溶液和氯化钾溶液中沉积,沉积时间均为1 800 s,制得氯离子选择性电极的响应斜率如表2所示。

表2 不同浓度的HCl溶液和KCl溶液中制得电极的响应斜率

标号	溶质	溶液浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	响应斜率/(mV·dec <sup>-1</sup> )	响应范围/(mol·L <sup>-1</sup> )	线性相关度R <sup>2</sup>
1	HCl	0.1	58.85	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-4</sup>	0.9998
2	HCl	1.0	58.50	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-4</sup>	0.9997
3	HCl	3.0	58.38	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-4</sup>	0.9992
4	KCl	0.1	60.71	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-4</sup>	0.9995
5	KCl	1.0	60.64	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-4</sup>	0.9991
6	KCl	3.0	57.86	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-4</sup>	0.9995

由表 2 可知,在不同浓度的 HCl 溶液和 KCl 溶液中制得电极的线性范围均为  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$  mol/L,且均具有良好的线性响应。其中,以 0.1 mol/L HCl 为电解液制得的电极线性响应最好,响应斜率达到 58.85 mV/dec,最接近氯离子的理论响应斜率 (59.20 mV/dec)。

### 2.2.2 不同电解液中电极的微观形貌

氯离子选择性电极表面 AgCl 晶体膜越致密,长期稳定性越好,受干扰离子影响也会越小。在不同浓度的 HCl 溶液和 KCl 溶液中制得电极的 SEM 图像如图 1 所示。

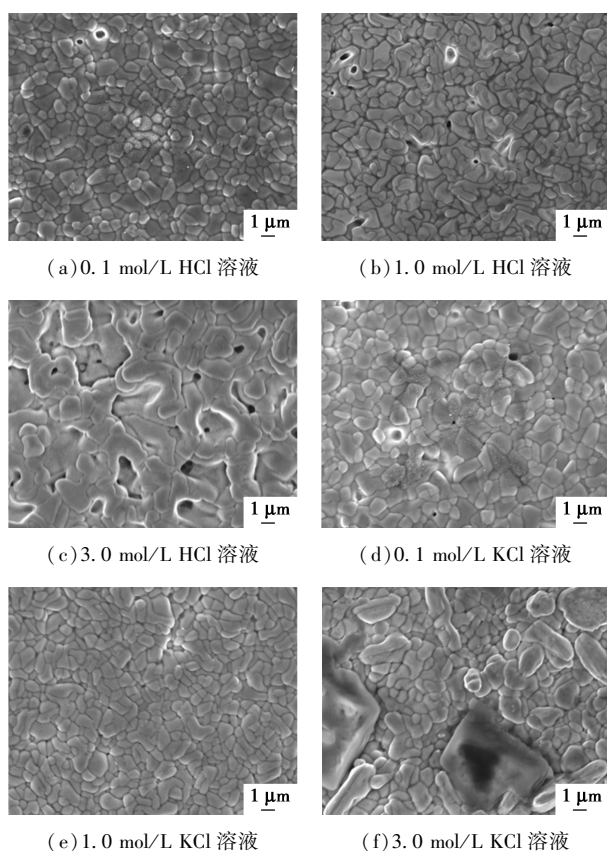


图 1 不同浓度 HCl 和 KCl 溶液中制得电极的 SEM 图像

由图 1 可知,在 0.1 mol/L HCl 溶液中制备的电极成膜更致密,表面的 AgCl 晶体粒径更小,且晶体分布均匀,电极的抗干扰性能更好。表明选择 0.1 mol/L HCl 溶液作为电解液,制备的氯离子选择性电极的性能最好。

## 2.3 电极性能测试

### 2.3.1 电极响应曲线及校准曲线

电极校准曲线表示电极响应与待测溶液浓度之间的关系。通过分析电极校准曲线,可以了解电极的灵敏度、线性范围和准确性,从而确保检测结果的

可靠性和准确性。在 0.1 mol/L HCl 溶液中,采用恒电流法沉积,沉积电流密度为  $1 \text{ mA/cm}^2$ ,沉积时间为 1 800 s 制备氯离子选择性电极。配制浓度分别为  $10^{-1}$ 、 $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-5}$ 、 $10^{-6}$  mol/L 的氯化钠溶液,电极在各溶液中检测时间为 300 s,得到的电极响应曲线及校准曲线如图 2 所示。

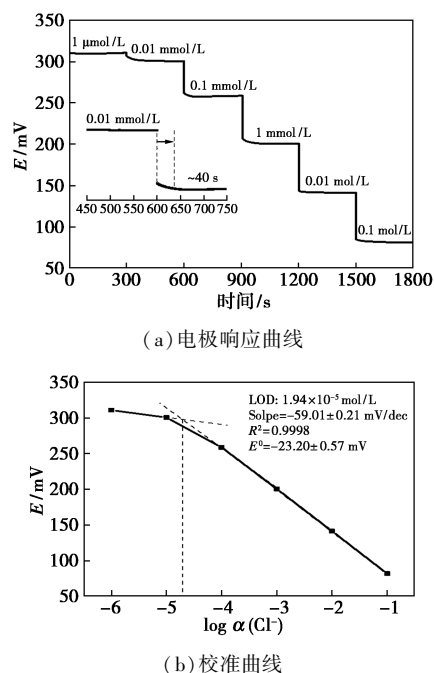


图 2 电极响应曲线及校准曲线

由图 2 可知,制备的电极在  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$  mol/L 氯离子浓度范围内具有良好的线性响应,响应斜率为 59.01 mV/dec,接近理论值 59.20 mV/dec,检测极限为  $1.94 \times 10^{-5}$  mol/L (0.69 mg/L),且电极在  $10^{-4}$  mol/L NaCl 溶液中 40 s 内可达到稳定的电位值,电极响应速度快,满足循环水中氯离子检测要求。

### 2.3.2 电极的重现性

电极的重现性也被称作“记忆响应”,是指电极在快速检测不同浓度的溶液时对同一溶液的电极电势是否会有较大的差异。为评估电极的重现性,将制备好的氯离子选择性电极在  $10^{-4}$  mol/L NaCl 溶液和  $10^{-1}$  mol/L NaCl 溶液中交替检测开路电位各 4 次,记录每一次检测的开路电位值。

如图 3 所示,在  $10^{-4}$  mol/L NaCl 溶液中检测的开路电位值为 251.6、252.1、250.8、251.9 mV,相对标准偏差为 0.23%;在  $10^{-1}$  mol/L NaCl 溶液中检测的开路电位值为 90.6、90.7、90.8、90.9 mV,相对标准偏差为 0.14%。同一浓度下,检测的开路电位值差值小,相对标准偏差均小于 0.5%,无信号漂移和

响应迟缓的情况,说明制备的氯离子选择性电极具有良好的重现性。

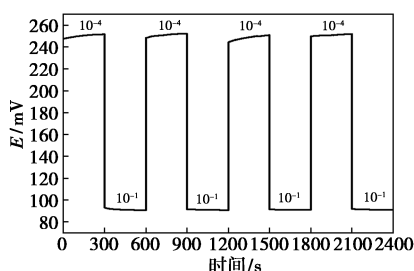


图3 电极的重现性

### 2.3.3 电极的稳定性

电极的稳定性是指电极在恒定温度条件下,在某一浓度待测溶液中连续测量一段时间内电位的波动范围。将制备的电极放置于  $10^{-1}$  mol/L NaCl 溶液中,于  $25^{\circ}\text{C}$  下连续测量开路电位 24 h,得到电极的开路电位随时间变化曲线如图 4 所示。

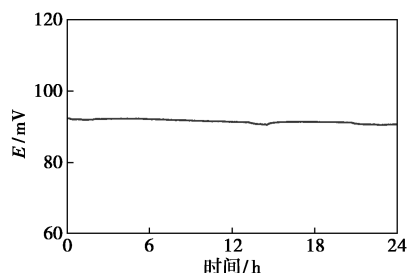


图4 电极的稳定性

由图 4 可知,电极连续检测开路电位 24 h,电位漂移值为  $0.064\text{ mV/h}$ ,电位漂移小,说明电极具有良好的稳定性。

### 2.3.4 电极的使用寿命

将电极放置在  $0.1\text{ mol/L}$  NaCl 溶液中保存,定期对电极进行标定,检测其响应斜率,结果如表 3 所示。

表3 电极的使用寿命

使用寿命/d	1	3	5	7	30	60
响应斜率/( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	59.01	58.52	60.19	60.14	58.72	58.38

由表 3 可知,在 2 个月的检测期间,电极符合能斯特响应,响应斜率变化小,电极性能稳定,说明电极使用寿命至少 2 个月。

### 2.3.5 pH 对电极的影响

选择  $10^{-2}$  mol/L 的 NaCl 溶液为检测液,调节溶液的 pH,检测不同 pH 下电极间的开路电位值,结果如图 5 所示。

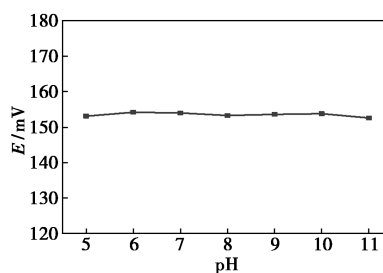


图5 pH 对电极的影响

由图 5 可知,电极在 pH 为 5~11 的范围内,检测的开路电位值分别为 153.1、154.2、154.0、153.3、153.6、153.6、152.6 mV,相对标准偏差为 0.33%,小于 0.5%,结果表明电极在溶液 pH 为 5~11 的范围内,开路电位值无明显变化。循环水 pH 大多在 7~9 之间,因此在检测循环水中氯离子时,无需调节水样的 pH,可直接检测。

### 2.3.6 温度对电极的影响

选择  $10^{-2}$  mol/L 的 NaCl 溶液为检测液,在不同温度条件下,检测电极间的开路电位值,结果如图 6 所示。

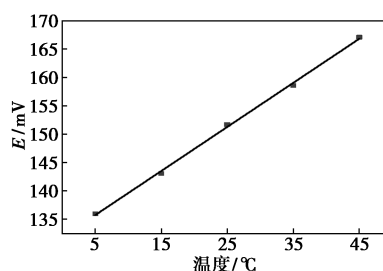


图6 温度对电极的影响

由图 6 可知,电极在 5、15、25、35、 $45^{\circ}\text{C}$  的温度条件下,检测的开路电位值分别为 136.0、143.1、151.7、158.6、167.1 mV,开路电位值随着温度的升高而增大,拟合得到电极的开路电位值随温度变化曲线,斜率为  $0.78\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ 。说明溶液温度变化对电极检测有一定影响,需进行温度校正。

### 2.3.7 电极的选择性

电极的选择性具有重要意义,因为它通常表示在干扰离子存在时电极对目标离子的相对响应。选择性系数是衡量电极抗干扰能力的性能参数,采用固定干扰法(FIM)来测定电极的选择性系数,固定干扰离子浓度均为  $10^{-2}$  mol/L,结果如表 4 所示。

表4 固定干扰法测定电极的选择性系数

干扰离子( $10^{-2}$ mol/L)	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{3-}$
$\lg K_{i,j}$	-2.97	—	-3.88	-4.23	-3.92

由表 4 可知,对于循环水中存在的常见离子,如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  等,得到的  $\lg K_{i,j}$  值均小于 -2,说明制备的电极对循环水中常见离子的抗干扰性良好。

## 2.4 实际水样检测

取武汉某石化循环水,采用电极法和国标法中的摩尔法,分别检测其中氯离子浓度,重复 3 次,检测结果如表 5 所示。

表 5 实际水样检测结果

检测方法	1	2	3	平均值
电极法	603.85	604.18	604.72	604.25
摩尔法	579.83	578.27	580.54	579.55
误差/%	4.14	4.48	4.17	4.26

由表 5 可知,电极法和摩尔法重复 3 次,测得循环水中氯离子平均浓度分别为 604.25、579.55 mg/L,误差为 4.26%,说明制备的离子选择性电极具有一定的应用前景。

## 3 结论

(1) 氯离子选择性电极制备的工艺条件为:以 0.1 mol/L HCl 溶液为电解液,采用恒电流法,沉积电流密度为 1 mA/cm<sup>2</sup>,沉积时间为 1 800 s。

(2) 制备的氯离子选择性电极在  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$  mol/L 氯化钠溶液中呈现良好的能斯特响应,响应斜率为 59.01 mV/dec,检测极限为  $1.94 \times 10^{-5}$  mol/L (0.69 mg/L),电极寿命至少为 2 个月。

(3) 制备的氯离子选择性电极的抗干扰能力、重现性及稳定性良好,受循环水中 pH 影响小,实际水样检测结果与摩尔法对比误差小,具有一定的应用前景。

## 参考文献

- [1] 吕国诚,许淳淳,程海东.304 不锈钢应力腐蚀的临界氯离子浓度[J].化工进展,2008,(8):1284-1287.
- [2] 潘旭东,王向明.循环水中氯离子控制及对不锈钢腐蚀机理探讨[J].工业水处理,2013,33(3):14-16.
- [3] GB/T 50050—2017.工业循环冷却水处理设计规范[S].
- [4] 刘艳飞,酆和生,谢文州,等.循环水中 304 不锈钢发生点蚀的 Cl<sup>-</sup> 浓度阈值研究[J].工业水处理,2012,32(8):75-78.
- [5] GB/T 15453—2018.工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定[S].
- [6] 潘志强.离子色谱法测定碳酸盐溶液中氯离子含量[J].分析仪器,2020,(6):37-39.
- [7] Ke X. Micro-fabricated electrochemical chloride ion sensors: From the present to the future[J]. Talanta, 2020, 211: 120734.
- [8] Bernardo P, Giuseppe A, Giuseppe D, et al. Electrochemical detection of chloride ions using Ag-based electrodes obtained from compact disc[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1190: 339215.
- [9] Karolina P, Klaudia M, Szymon M, et al. Chloride ion-selective electrode with solid-contact based on polyaniline nanofibers and multi-walled carbon nanotubes nanocomposite[J]. Membranes, 2022, 12(11): 1150.
- [10] 刘畅,陈玉石,邸雪梅,等.全固态磷酸氢根离子选择性电极的制备及性能研究[J].现代化工,2023,43(10):121-125.
- [11] 杨建明.电沉积分布均匀性改善技术的研究进展[J].材料保护,2010,43(4):38-42. ■

## 朗盛莱茵化学青岛生产基地投产 25 周年

9月2日,朗盛庆祝旗下莱茵化学青岛生产基地投产 25 周年。该生产基地成立于 1995 年,自 1999 年起开始生产 Rhenogran<sup>®</sup> 特殊聚合物结合型化学品,并在 2008 年推出了 Additin<sup>®</sup> 润滑油添加剂。

朗盛大中华区总裁罗高名 (Michael Rockel) 表示,“这一里程碑是一项重大成就。莱茵化学青岛生产基地作为青岛最早的外商投资项目之一,也是朗盛在中国市场不断取得成功的印证。青岛生产基地在把握未来新增长点方面占据了有利地位。”

“莱茵化学在推动中国轮胎行业的成功与发展方面发挥了重要作用,”朗盛莱茵化学业务部亚太区负责人张磊说,“我们率先推出了特殊聚合物结合型橡胶化学品,这些产品对现代轮胎工业的发展至关重要。我们将继续提供卓越的品质和技术服务,以满足客户对专业化、本土化产品及高附加值商品日益增长的需求。”

可持续发展对莱茵化学青岛生产基地至关重要。该

基地创新性地将废旧橡胶回收,并用于生产产品,进而形成一套独立开发的橡胶废料环保回收解决方案。该解决方案在 2021 年被认定为青岛企业技术创新重点项目。

此外,该生产基地还采用了环保型生产工艺,以确保生产基地内的废水排放量保持在环保状态。

莱茵化学业务部通过青岛生产基地为亚洲的橡胶加工行业提供一系列聚合物添加剂,其中包括聚合物结合型化学品、工艺流程促进剂、硫化和填料活性剂以及脱模剂。这些产品常用于轮胎、橡胶工业制品和运动鞋的生产。

与此同时,青岛生产基地也为润滑油添加剂业务部贡献生产力。其生产的润滑油添加剂用于金属加工液、防锈油、润滑脂和液压油、工业齿轮油、汽轮机油和压缩机油。这些产品作为高效的润滑解决方案,有助于减少诸如齿轮系统的磨损,防止腐蚀,并能提高油类产品在高压条件下的表现性能,防止润滑油在重负荷应用环境下过早老化。

(余婷)