抗氢离子干扰的钠功能玻璃电极的研究*

中国科学院南京土壤研究所附属工厂电极组

虽然早在 1934 年, Lengyel^[1] 已对钠功能玻璃电极进行了研究, 然而具有实用价值的钠功能电极的出现, 则是六十年代的事. 在这一段时间内 Eisenman, Шыльц 等进行了一系列的研究, 并且已做了总结^[2,3], 但是已有的工作很少涉及如何提高其抗氢离子干扰的性能问题.

本文报道抗氢离子干扰的钠功能玻璃电极的初步研究结果, 着重介绍我们减小钠功能玻璃电极残余氢功能所采用的方法, 并初步阐述了残余氢功能的产生机理.

一、实验方法

取试剂级的 SiO_2 , Al_2O_3 , GeO_2 , Na_2CO_3 等研细并烘干, 按配方需要的数量称出, 熔制成玻璃, 用不锈钢棒拉成直径约 3 毫米的玻璃棒, 按常法吹成球泡, 装配成电极, 并按分别溶液法测定其 K_{NaH} ; 将电极玻璃研碎测定其吸湿性; 用 CuK_α 辐射在 X 射线衍射仪上进行 X 射线分析.

二、实验结果

1. 玻璃组分的影响 由表 1 可见, (1) 钠功能玻璃电极抗氢性能大体上随玻璃组分中 Al_2O_3 含量的增加而增加. 当 Al_2O_3 由 5% 增至 12% 时, K_{NaH} 由 52.5 减小至 5.8 左右. (2) 玻璃组分中 ZrO_2 , Tl_2O_3 , B_2O_3 , BeO 等的含量也对 K_{NaH} 有所影响, 在这些氧化物中, BeO 能增大 K_{NaH} 的数值, 而 ZrO_2 , Tl_2O_3 则使 K_{NaH} 的数值变小.

2. 热处理的影响 由表 2 可见, 未经

表 1 玻璃组分对 K_{NaH} 的影响

玻 璃 组 分	K_{NaH}
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(12\%) \sim \text{B}_2\text{O}_3 \sim \text{ZrO}_2$	2.67
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(12\%) \sim \text{GeO}_2 \sim \text{Tl}_2\text{O}_3$	5.27
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(12\%) \sim \text{B}_2\text{O}_3 \sim \text{Tl}_2\text{O}_3 \sim \text{GeO}_2$	9.42
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(10\%) \sim \text{GeO}_2 \sim \text{Tl}_2\text{O}_3$	2.6—13.8
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(10\%) \sim \text{B}_2\text{O}_3$	5.13
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(10\%) \sim \text{La}_2\text{O}_3$	8.17
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(10\%) \sim \text{BeO}$	20.03
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(8\%) \sim \text{BaO}$	28.2
$\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \sim \text{Al}_2\text{O}_3(5\%) \sim \text{ThO}_2$	52.5

水化的三种组分的钠电极经热处理后, K_{NaH} 都变小. 其中一种玻璃组分(7012)经热处理后, 其 K_{NaH} 甚至可减至 0.76, 表明该电极对钠的选择性可以超过对氢的选择性. 而目前市售的钠玻璃电极一般均是对 H^+ 的选择性大于钠^[4-6]. 但是, 这种好的影响可因氢氟酸的处理而消失.

表 2 热处理对 K_{NaH} 的影响

组 成 编 号	K_{NaH}	
	未 处 理	热 处 理 后
7012	2.67	0.76
7042	15.6	2.5—5.6
7022	18.6	1.89—5.13

由差重分析看, 热处理后的干玻璃粉料其失重量显著减少(从对照的 5.94 毫克/克降为 0 毫克/克), 表明热处理后干玻璃表层性质的变化又与玻璃表层的失重有关. 考虑到热处理后, 电极的内阻一般要增大 3—4

本文 1973 年 9 月 15 日收到.

* 文中 X 光和差热分析由本所物理化学室进行.

倍,如果把这些现象联系起来,似乎热处理的作用是失重导致干玻璃表面形成一层致密层之故。这种设想还可从图 1 得到验证。

图 1 热处理对 pNa 玻璃粉末差热曲线的影响

由图 1 看,热处理后的玻璃粉末,在 100°C 左右与 300—400°C 间的吸热反应均趋消失,这表明热处理后玻璃表面的性质确已发生变化。

3. 富硅层水化的影响

表 3 热处理和浸泡对浸沥过的钠功能玻璃电极的 K_{NaH} 的影响*

组成编号	K_{NaH}		
	浸沥后热处理 (未浸泡)	浸沥后热处理 (浸泡二个月后)	未处理 (浸泡二个月后)
1	1.89	100.0	13.8—18.6
2	2.61	72.4	24.0
3	2.03	102.3	18.6
4	4.76	707.9	18.6

* 浸沥一词,系指用酸淋失玻璃表面的碱金属离子,浸沥后在玻璃表面即形成一层水化的二氧化硅层。

由表 3 可见,浸沥后退火的玻璃电极由于脱水和烧结与未处理者相比,其 K_{NaH} 是变小的,但在浸泡二个月以后,由于富硅层的水化,电极的抗氢性能显著变劣。这可能由于在水化玻璃表面发生了如下的反应:

因而在富硅层中形成了高浓度的羟基之故。

但是,当用 128# 甲基多羟基硅油来处理以减少电极表面的羟基时,虽然这确能使 K_{NaH} 变小,但这种变化没有上述的富硅层遭

受水解时引起 K_{NaH} 的改变那样明显。

三、讨 论

1. K_{NaH} 与玻璃结构的关系 为了解释玻璃组分对 K_{NaH} 的影响,我们对图 2 中的三种玻璃进行了 X 射线衍射分析。结果表明,三种玻璃的化学组成不同时,其 X 射线衍射图谱也各不相同(图 2),但 X 射线法只能区分 pH 玻璃与 pNa 玻璃结构的不同,例如由图中看,二者不仅衍射峰的平缓程度不同,而且 pNa 玻璃的衍射峰与 pH 玻璃相比时有向低角度偏移的趋势,却不能区分同一类铝硅酸盐 pNa 玻璃结构的差异,例如对于 K_{NaH} 分别为 18.6, 13.8, 5.6 的三种电极玻璃,其 X 射线衍射图谱几乎完全重叠,这说明 K_{NaH} 差别较大时可能主要由于玻璃本体结构的不同,所以 X 射线法能区分出来,而 K_{NaH} 差别较小时仅由于玻璃表面性质的不同,所以 X 射线法区分不出来。因此还需寻求其它方法来探索这个问题。由图 1 看热分析方法,能在一定程度上反映出 K_{NaH} 的较小差别,所以这是一种值得注意的方法。

图 2 pH 玻璃、pNa 玻璃和石英玻璃的 X 射线衍射图谱

2. K_{NaH} 与干玻璃表面性质的关系 在第二节中我们曾指出, K_{NaH} 的大小与干玻璃表面性质有关,但其本质是属于对离子代换过程的影响,还是对离子扩散过程的影响,则仍是一个有待明确的问题。我们考虑到 pNa

电极的响应时间长短主要决定于水化层的厚度、凝胶层/干玻璃界面的性质,对于同一支电极,水化层的厚度是相同的,而 H^+ 在玻璃水化层中的淌度又比 Na^+ 为大^[2],如电极在 H^+ 的溶液中响应时间更长,则只能是水合 H^+ 在凝胶层/干玻璃这个内相界面发生阻碍所致,因此我们测定了pNa电极在 H^+ 、 Na^+ 溶液中的响应时间特性。结果如预期那样,由于水合 H^+ 的迁移受干玻璃表面性质的制约,因此钠玻璃电极在0.1M HCl中(设想为 H^+ 对 Na^+ 的代换)建立稳恒电位的时间较在0.1M NaCl中的平衡时间确长得多(图3)。由此看来,当干玻璃表层变致密时,对水合 H^+ 迁移的阻碍较对 Na^+ 的阻碍必更为显著,所以其本质可能是通过改变 D_H/D_{Na} 的比值而影响 K_{NaH} 的大小。

图3 pNa电极在 H^+ 、 Na^+ 离子溶液中的响应时间特性

3. K_{NaH} 与玻璃水化层的关系 除了第二节中指出的以外, K_{NaH} 与pNa玻璃的吸湿性及水化层厚度的关系,还可从表4得到进一步的肯定。但 K_{NaH} 为什么与水化层的厚度有关呢?其本质是厚度(几何因素),还

表4 pNa敏感玻璃的吸湿性及水化膨胀层厚度与 K_{NaH} 的关系

电极号	K_{NaH}	吸湿性 (毫克/克)	水化膨胀层厚度* (微米)
7042	15.6	1.40	0.02
7042(热)	5.6	0.55	0.01

* 水化膨胀层的厚度系由江苏省计量研究所用干涉法测得,为浸水一天后的厚度。

是水化产物的质与量呢,至今尚未见有人解释过。我们认为,主要是后者而不是前者。因为从富硅层的水化试验看,羟基的增多能增大 K_{NaH} ,反之羟基的减少(例如硅油掩蔽试验与玻璃电极水化后再经热处理的试验)也能减小 K_{NaH} ,这些都支持 K_{NaH} 或许与水化层中的羟基(即水化产物)的含量有关。但羟基的存在为什么又能对 K_{NaH} 的大小发生影响呢?我们做了一些辅助试验,观察到 K_{NaH} 较小的电极清洗水的pH效应较小,而清洗水的pH效应主要是残留到玻璃表面的一些 H^+ 所引起,鉴于羟基从本质上看也属于玻璃表面所键合的 H^+ ,所以设想羟基的作用可能因影响 H^+ 对 Na^+ 的代换而影响 K_{NaH} 的大小。

四、结 论

根据X射线分析,玻璃本体结构对 K_{NaH} 有显著的影响;从热处理的结果与电极的响应时间特性看,pNa玻璃的抗 H^+ 性能与干玻璃表层与水化膨胀层的性质均有关系。水化膨胀层愈薄,则干玻璃层的影响愈大。水化膨胀层中的羟基含量对 K_{NaH} 有明显的影晌,而当干玻璃表面的结构由于热处理而变得致密时,则能提高电极的抗 H^+ 性能。

从现有试验看,在玻璃组分中适当增加 Al_2O_3 的含量并添加 ZrO_2 及 Ti_2O_3 等,再结合进行热处理,是获得抗 H^+ 性能较好的钠功能玻璃电极的一个可行的方法。

参 考 文 献

- [1] Lengyel, B. et al., *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 461.
- [2] Eisenman, G., *The Glass Electrode*, 1966, John Wiley & Sons, N. Y.
- [3] Шульц, М. М., *Вестник ЛГУ*, 1963, 4, 174.
- [4] Moore, E. W. et al., *J. Clin. Invest.*, **42** (1963), 293.
- [5] Phang, S. & Steel, B. J., *Anal. Chem.*, **44** (1973), 2230.
- [6] 秋元直茂、穗積啓一郎,分析化学(日), **21** (1972), 11, 1490.
- [7] Wikby, A., *J. Electroanal. Chem.*, **33** (1969), 145.