

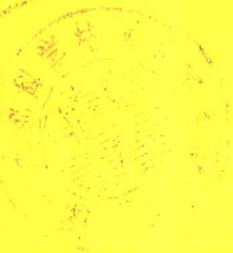
974293

TH7
1206E2

高等学校教学用书

过程分析仪器

(第二版)



GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU

SHU

冶金工业出版社

高等学校教学用书

过程分析仪器

(第二版)

东北大学 张宏勋 编

冶金工业出版社

(京)新登字 036 号

高等学校教学用书
过程分析仪器
(第二版)

东北大学 张宏勋 编

*

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号)
新华书店科技发行所发行
航空工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 10.25 字数 242 千字

1984 年 11 月第一版

1994 年 5 月第二版 1994 年 5 月第三次印刷

印数 7,701~8,700 册

ISBN 7-5024-1418-5

TH·175 (课)定价 4.95 元

第二版前言

本书修订是根据冶金、有色高等院校“八五”教材出版规划进行的。本书和《热工测量仪表》、《过程机械量仪表》两本书构成了关于自动检测技术及仪器仪表方面的全面而系统的教材。

本书共分七章,将第一版的第二章分成五章,分别论述各种类型的检测器或检测系统,并增加了磁力检测器和快速失重检测系统的内容;第七章自动取样和试样预处理系统增加了转炉炉气的取样和预处理系统、带有过滤器的气体取样探头、带过筛的粉粒物料自动取样装置三节。

本世纪80年代以来,过程分析仪器的电气线路大量应用微处理器,过去的电气线路多数已经过时。随着微处理器和其他电子器件的不断发展,过程分析仪器的电气线路也不断改进和更新。为了适应这种情况,本书删去了第一版的过程分析仪器的电气线路一章,而在检测器或检测系统的各章里增加了过程分析仪器对电气线路的要求,以及实现这些要求的途径。

本书的核心是检测器和检测系统,自动取样和试样预处理系统虽然也占有相当的篇幅,但学时不需太多。由于自动取样和试样预处理系统的专用性很强,学习这一章应从具体例子入手,从中受到启发,然后找出规律性的东西。

由于编者水平有限,本书的修订工作也难免有不妥之处,欢迎读者批评指正。

编 者

1993年6月

前 言

本书是根据冶金部 1982 年制订的高等院校教材编写、出版规划编写的。

全书共分四章,其核心是第二章检测器及其原理。这一章对目前国内外在工业流程上应用较多的过程分析仪器的检测原理及检测器的结构进行了研究,并适当地联系一些实际的仪器。

自动取样和试样预处理系统是过程分析仪器区别于实验室分析仪器的主要特征,因此专门作为一章进行研究。由于自动取样和试样预处理系统的专用性很强,在本书中先通过一些具体例子来研究它们,然后从中找到一些规律。

过程分析仪器的电气线路复杂程度不一,目前我国生产的大部分过程分析仪器仍以模拟电路为主体。同时由于学时的限制,在本书中仅研究与检测原理紧密相连的几种模拟电气线路,作为示例。

讲授本书需 50 学时左右。通过本书的学习,虽然不能完全了解各种过程分析仪器,但是学生毕业后参考仪表制造厂提供的仪器使用说明书会很快独立掌握仪器的正确使用与维修。培养学生设计与研制某些专用的过程分析仪器及其自动取样和试样预处理系统,也是学习本课程的任务之一,在本书的取材里也注意到了这一点。

由于编者水平有限,书中难免有错误,欢迎批评指正。

书中引用的图表和数据有一些是来自国内仪器仪表工作者近年来发表的论文及资料,谨在此对他们的辛勤劳动表示敬意。

编 者

1983 年 6 月

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 过程分析仪器的概念、分类及应用	(1)
第二节 过程分析仪器发展的概况及方向.....	(2)
第三节 过程分析仪器的组成.....	(2)
第四节 过程分析仪器的技术性能指标.....	(3)
第二章 电化学式检测器	(6)
第一节 概述.....	(6)
第二节 电极电位检测器.....	(6)
第三节 浓差电动势检测器	(16)
第四节 电导检测器	(20)
第五节 电位滴定检测系统	(26)
第三章 热学与磁学式检测器	(30)
第一节 热导检测器	(30)
第二节 热磁检测器	(35)
第三节 磁力检测器	(39)
第四章 光学、电子光学及离子光学式检测系统	(42)
第一节 吸收光谱检测系统	(42)
第二节 质谱检测系统	(61)
第五章 传质式检测系统	(66)
第一节 气相色谱检测系统	(66)
第二节 压电吸附检测器	(72)
第三节 快速失重检测系统	(78)
第六章 射线式检测系统	(83)
第一节 X 射线荧光光谱检测系统	(83)
第二节 核辐射检测系统	(97)
第七章 自动取样和试样预处理系统	(120)
第一节 概述.....	(120)
第二节 简易的气体试样预处理系统.....	(121)
第三节 能吸收干扰组分的气体试样预处理系统.....	(121)
第四节 烟道气体的取样和预处理系统.....	(122)
第五节 采用矿物油为洗涤液的气体试样预处理系统.....	(125)
第六节 高炉炉气分析的取样探杆.....	(126)
第七节 高炉炉气的取样和预处理系统.....	(127)
第八节 转炉炉气的取样和预处理系统.....	(133)
第九节 裂解炉炉气的取样和预处理系统.....	(137)

第十节	带有过滤器的气体取样探头·····	(141)
第十一节	气体取样和预处理小结·····	(142)
第十二节	简易的液体试样预处理系统·····	(143)
第十三节	带有抽吸装置的间歇式液体取样系统·····	(143)
第十四节	反吹清洗连续液体试样过滤装置·····	(146)
第十五节	蒸汽加温连续液体试样过滤装置·····	(147)
第十六节	间歇式液体试样过滤装置·····	(148)
第十七节	矿浆取样系统·····	(150)
第十八节	熔融金属取样装置·····	(151)
第十九节	固体散状物料的自动取样装置·····	(152)
第二十节	带过筛的粉粒物料自动取样装置·····	(153)
第二十一节	自动取样和预处理系统的技术性能指标·····	(154)
参考文献	·····	(157)

第一章 概 述

第一节 过程分析仪器的概念、分类及应用

过程分析仪器是在工业流程中自动地测量物质的成分和性质的仪器仪表。它是分析仪器的一类,也是过程检测仪表的一个分支。前面冠以“过程”二字,表示用于工业流程之意。过去有称“流程分析仪器”的,也有称“在线分析仪器”的。1979年,在中国仪器仪表学会分析仪器学会成立大会上,决定采用“过程分析仪器”这一名称。

过程分析仪器一般可按测量原理分为八类:(1)电化学式;(2)热学式;(3)磁学式;(4)光学式;(5)射线式;(6)电子光学及离子光学式;(7)传质式;(8)其他。

过程分析仪器是伴随生产过程自动化而出现的。从国际上看,大致从本世纪30年代开始把分析仪器直接用于工业生产流程上。最早是把分析仪器用于钢铁工业、化学工业和火力发电工业上的。目前过程分析仪器已广泛应用于生产的各个部门。过程分析仪器的应用,提高和保证了产品的质量,降低了原材料的消耗,减轻了工人的体力劳动,提高了劳动生产率,促进了生产的发展。现在不少生产过程离开过程分析仪器就无法进行。图1-1是过程分析仪器在合成氨生产流程上应用的示意图。合成氨的生产是利用空气、水和煤或焦炭为原料,在高温、高压以及触媒的作用下进行的。合成氨生产的主要产品是碳酸氢铵和氨水。它的主要生产流程包括造气脱硫、变换、氨水碳化、精炼和合成等过程。过程分析仪器在各工序中的作

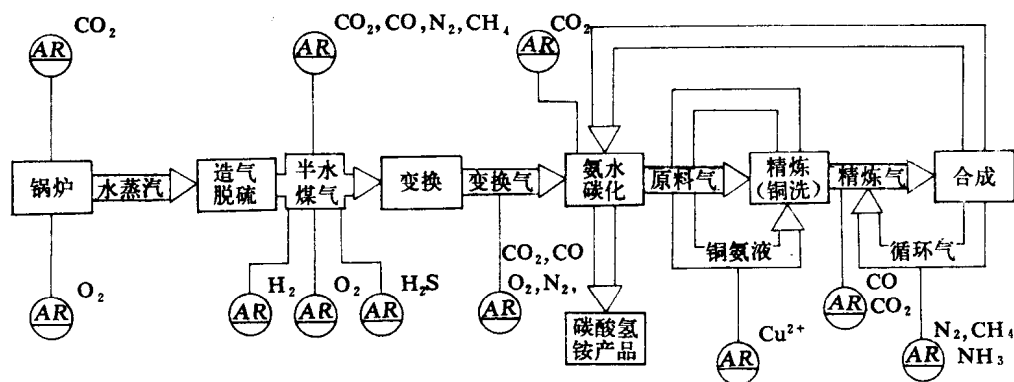


图 1-1 过程分析仪器在合成氨生产流程上应用的示意图

用如下。用 CO_2 分析器与 O_2 分析器对锅炉燃烧效率进行监测。用气相色谱仪、 H_2 分析器、 O_2 分析器和 H_2S 分析器分析半水煤气的成分,其中 O_2 分析可监测和防止爆炸, H_2S 分析可监测和防止设备腐蚀和触媒中毒。用气相色谱仪分析变换气的成分,可监测变换效率。在碳化工序中用 CO_2 分析器对炭化质量进行监测。用 Cu^{2+} 分析器分析铜洗液中 Cu^{2+} 的浓度,可监

测气体净化效率。用微量 CO、CO₂ 分析器分析精炼气中的 CO 和 CO₂,可监测防止触媒中毒。用气相色谱仪分析循环气的成分,可监测合成效率。这里所用的过程分析仪器除 Cu²⁺ 分析器是液体分析器外,其他都是气体分析器。由此可看出,合成氨生产离开过程分析仪器是很难进行的。

第二节 过程分析仪器发展的概况及方向

本世纪 30 年代,德国和英国开始把分析仪器用于工业生产过程。美国和苏联大致在 40 年代开始发展分析仪器。日本较晚,在第二次世界大战后,50 年代初期才开始发展分析仪器。目前发展分析仪器在世界上处于领先地位的是美国,其次是日本,再其次是欧洲的一些国家。

我国从 1958 年开始发展分析仪器,当时在北京、上海、南京等地建立了几个分析仪器制造厂。经过 30 年,到 1988 年全国共有分析仪器制造厂 120 多家。目前我国已可生产各类分析仪器。

过程分析仪器与实验室分析仪器相比较,它应具有三个特点,换句话说,它应满足以下三项要求:第一,过程分析仪器必须有自动取样和试样预处理系统;第二,过程分析仪器必须是完全自动化的;第三,过程分析仪器的精度可以低些,但是长时间使用其稳定性必须好。

从第一项要求出发,为了发展成过程分析仪器,必须加强自动取样和试样预处理系统的研制工作。这项研制工作十分辛苦,同时又往往不被人们所重视。为了发展它,必须鼓励这方面的研制工作。

满足第二项要求,使过程分析仪器完全自动化,主要是靠应用计算机。今后没有计算机的过程分析仪器,将要丧失竞争能力。

根据第三项要求,应从实验室里选择分析原理与方法比较成熟可靠而且性能又稳定的分析仪器,有步骤地发展成过程分析仪器。可从两方面入手,一方面解决它所需要的自动取样和试样预处理问题,另一方面要提高主机的自动化程度,使其达到全自动化。简单地说,所谓过程分析仪器,就是全自动化的主机加上自动取样和预处理系统。当然,还应寻找新的原理和方法,研制新的仪器。

第三节 过程分析仪器的组成

图 1-2 为过程分析仪器的组成方框图,它一般包括以下六个部分。

- (1)自动取样装置 它的任务是快速地把被分析试样取到仪表主机处。
- (2)试样预处理系统 它的任务是对气体和液体试样进行过滤、稳压、冷却、干燥、定容、稀释、分离等操作,对固体试样进行切割、研磨、粉碎、缩分、加工成形等操作。
- (3)检测器 它的任务是根据某种物理或化学原理把被测的成分信息转换成电信息。
- (4)信息处理系统 它的任务是对检测器给出的微弱电信息进行放大、对数转换、模数转换、数学运算、线性补偿等信息处理工作。
- (5)显示器 它的任务是用模拟表头、各种数字显示器或屏幕显示器显示出被测成分量的数值。
- (6)整机自动控制系统 它的任务是控制各个部分自动而协调地工作;每次测量时自动调零、校准;有故障时显示报警或自动处理故障。

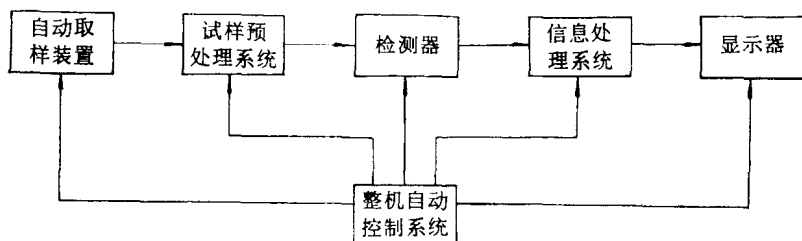


图 1-2 过程分析仪器的组成方框图

以上六个部分是指较大型的过程分析仪器而言。有些过程分析仪器并不一定都包括以上六个部分。比如,有的过程分析仪器检测器直接放入试样中,不需要自动取样和试样预处理系统;也有的需要相当复杂的自动取样和试样预处理系统。

信息处理系统、显示器和整机自动控制系统都是靠电气线路与装置来完成(包括微处理机),因此常把它们总称为仪器的电气线路。

根据过程分析仪器的组成情况,本书的主要研究内容是:(1)检测器及其原理;(2)自动取样和试样预处理系统。至于过程分析仪器的电气线路,一般由电子线路和微型计算机组成,本书不作具体研究,仅在有关内容中提出仪器对电气线路的要求。

第四节 过程分析仪器的技术性能指标

过程分析仪器是用来检测生产工艺流程中经常变化的各种成分量的仪器。用户使用它是为了监视和控制生产过程,使生产高效率地正常进行。过程分析仪器的技术性能指标,应当面向生产需要来制定。

一、测量范围

测量范围主要有量程和最小检测量两个性能指标。工业生产流程为过程分析仪器提供的试样量较多,一般不存在问题,因此没有必要规定有关试样量的性能指标,或者说都是属于常量范围。这样,测量范围主要指被测组分占全部试样量的百分数,并且规定仪器能检测的上、下限范围叫量程,比如 10%~30%。一般规定含量为 1% 以上的叫常量范围,1% 以下为微量范围。也有进一步细分为 0.01% 以下为痕量范围。

有时仅有量程还不够,还需规定最小检测量。最小检测量指仪器能准确检测出被测组分的最小含量,比如 0.01%。最小检测量主要决定于仪器的噪音。噪音是指仪器的输入成分量为零时,仪器显示仪表指示值围绕零点抖动的宽度。一般噪音用显示仪表的输入量表示,比如多少毫伏。噪音用实验求得。当把噪音归算为被测成分量时,最小检测量常取噪音的 2 到 5 倍。

二、精确度

精确度又称精度,它是表征仪器测量误差大小的性能指标。过程分析仪器精度的规定与电工仪表精度的规定一样,采用相对额定误差来划分仪器的精度等级。相对额定误差的表示式为:

$$\text{相对额定误差} = \frac{\text{绝对误差的最大值}}{\text{仪器量程范围}} \times 100\% \quad (1-1)$$

绝对误差在仪器量程范围内各点不同,因此取仪器量程范围内绝对误差的最大值来定义相对额定误差。仪器量程范围指仪器测量范围上、下限之差,比如量程为 10%~30%,则仪器量程范围为 20%。把相对额定误差的 % 号去掉就是仪表精度等级。例如相对额定误差为 ±2.5%,则精度等级为 2.5 级。过程分析仪器的精度等级较低,一般为 5 级,也有为 10 级的。

仪器的精度主要决定于仪器的检测原理与结构(包括光、机、电等仪器的全部结构)。另外,仪器周围环境的变化也会影响仪器的精度。仪器精度是表征仪器测量准确性的主要性能指标。为了进一步表征仪器测量的准确性,还规定有灵敏度、分辨率、重复性、稳定性等性能指标。

灵敏度:是指仪器的输出量与输入量之比。输入量是分量,而输出量一般指显示仪表的指示值,也有时指检测器的输出量。灵敏度的定义为:

$$S = \frac{dy}{dx} \quad (1-2)$$

式中 S ——灵敏度;

y ——输出量;

x ——输入量。

当输出量与输入量之间是线性关系的,灵敏度为常量;如果是非线性关系的,则为变量。

分辨率:仅对那些分离仪器才规定这项指标,比如色谱仪、质谱仪等。它是表征仪器对不同组分物质分辨能力的指标。

重复性:指输入量不变,在短时间内仪器多次重复测量,各次测量值之间的误差。它也采用相对额定误差表示。

稳定性:对过程分析仪器主要是指长时稳定性,比如 24 小时或 48 小时内的稳定性。稳定性可定义为:仪器的输入量为零时,在某段时间内,仪器的指示值偏离零点的误差。它也采用相对额定误差表示。

从上述灵敏度、分辨率、重复性、稳定性等指标的定义可看出,它们都直接影响仪器的精度,特别是后两个指标更是精度指标在特定条件下的具体化。事实上,后两个指标已被包括在精度指标之内。

三、响应时间

响应时间是动态性能指标,而以前讨论的性能指标都是静态指标。响应时间是表征仪器测量速度快慢的。这项性能指标对过程分析仪器十分重要,特别是做为自动控制生产过程的过程分析仪器,一般都要求测量速度快。响应时间的定义不统一,从原则上讲应定义为:从试样进入仪器开始到显示仪表显示出被测组分含量值为止的一段时间。分析仪器一般可看成为一个惯性环节,理论上讲显示仪表显示出被测组分含量值需无限大时间。但一般认为,显示值达到与最终值相差为相对额定误差时就认为达到了最终值。这样,响应时间可定义为:从测量开始到显示值与最终值相差为相对额定误差时的一段时间。例如,相对额定误差为 ±5%,这样,响应时间就是达到最终值的 95% 时所需的时间。也有时把响应时间定义为达到最终值 90% 时所需的时间。为了明确起见,表示响应时间时应注明距最终值的差,比如: 7s(±10%)、10s(±5%)等。

对于间歇式的过程分析仪器,响应时间实际上是一个纯滞后。这样,也可用测量滞后时

间做为表征测量速度快慢的性能指标。

过程分析仪器都有自动取样和试样预处理系统,试样经过它们的时间往往比仪器主机的响应时间要长得多,因此一般都把它们响应时间与仪器主机的响应时间分别标出。

四、平均无故障时间

对过程分析仪器来说,平均无故障时间也应该是一个很重要的指标,但目前还没有被人们所注意。目前使用在生产工艺流程上的过程分析仪器故障率较高。当然,产生故障的原因较多,但其中很主要的是由于仪器的质量不高。为了表征仪器的全面质量,应规定平均无故障时间。它可定义为在一段时间(比如一年或几年)内发生故障停机的次数去除那一段时间。

最后应当指出,目前关于过程分析仪器的各项技术性能指标,各个制造厂家还没完全统一,有关书籍中关于各项指标的定义也略有差别。

思 考 题

1. 过程分析仪器与实验室分析仪器的区别?
2. 检测器和传感器是否有区别?
3. 相对额定误差与相对误差的区别?
4. 一台仪器的重复性为 1.5%,而精确度为 1%,是否可能?
5. 过程分析仪器技术性能指标的实际意义是什么?

第二章 电化学式检测器

第一节 概 述

过程分析仪器的检测器或检测系统,是能自动把成分信息转换成电信息的装置。成分信息是指各种气体、液体和固体物质的组成及性质的信息;电信息是指电压、电流、电阻、电容、电感、频率等电的信息。检测器的任务是把成分信息转换成电信息,电信息再经过电气线路处理,就可以显示出被测的成分量来。检测器是分析仪器的核心部件,它所依据的原理非常广泛,涉及物理与化学的各个学科。过程分析仪器的检测原理与实验室分析仪器的检测原理相同,但目前并不是所有应用于实验室分析仪器的检测原理,都已用于过程分析仪器。只有那些成熟可靠、所需操作简单和便于实现自动化的检测原理,才能用于过程分析仪器。

本书仅讨论那些已成功应用于过程分析仪器的检测器及其原理。这些检测器虽然已涉及了分析仪器的各类,但就总体来讲,它们仅是能用于成分分析的检测器中的一部分。本章将讨论的检测器有:电极电位检测器、浓差电势检测器、电导检测器及电位滴定检测系统。

第二节 电极电位检测器

电极电位检测器目前应用最多的是在工业酸度计中,用来分析液体试样的 pH 值,也就是检测氢离子浓度。这种检测器还可检测液体试样的其他离子浓度。但由于检测其他离子浓度时要求条件较苛,选择性不太好,受干扰比较严重,在工业生产流程上的应用受到一定限制,目前还处于试验阶段。

一、电极反应与电极电位

如果把一块铜片插入硫酸铜溶液中,如图 2-1 所示,则铜片的铜晶格中有些铜离子 Cu^{2+} 就进入溶液,而把自由电子 e 留在金属中。另一方面,溶液中的铜离子 Cu^{2+} 也有些会得到电子而进入铜晶格。这两种反应都有,它们是可逆的,即:



但最后总会达到平衡。从电的角度来看,其结果是铜片表面有多余的负电荷,而紧靠铜片表面溶液的界面上有多余的正电荷,称这个在固、液两相界面正、负电荷层为双电层。显

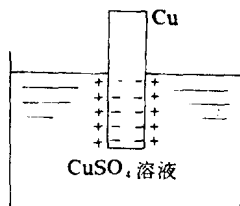
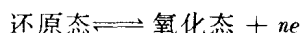


图 2-1 电极电位示意图

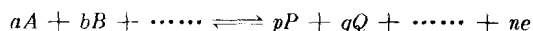
然,双电层形成电位差。称上述现象为电极反应,而双电层的电位差就形成了电极电位。电位是个相对的量,必须指明电位参考点才有意义。后边将要说明电极电位和双电层的电位差仅差一个常数。

一般说来,当某种金属浸入含有它的离子的溶液中时,这种金属就成为一个电极,出现电极反应。这种反应是一方面金属晶格中的离子进入溶液,而把自由电子留在金属中;另一方面,溶液中的金属离子也会得到电子而进入金属晶格。从电子得失来看,这是一个可逆的氧化与还原反应,即:



式中 n 为电子得失的个数。这种反应是在电极与溶液的界面上进行,反应达到平衡后,在两相界面上形成正、负电荷的双电层。这个界面上双电层的电位差就形成了电极电位。

显然,电极电位是电极反应的结果,因此不同的电极反应产生的电极电位也会不同。另外,参与电极反应的物质浓度不同,电极电位也会不同。在一般情形下,电极反应为:



根据电化学原理,电极电位可由能斯特(Nernst)方程式表示,即:

$$V = V^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_P^p c_Q^q \cdots}{c_A^a c_B^b \cdots} \quad (2-1)$$

式中 V ——平衡时电极电位;

V^0 ——电极体系的标准电极电位;

R ——气体常数,为 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

F ——法拉第常数,为 $96485\text{C}/\text{mol}$;

T ——绝对温度;

n ——电极反应中电子转移数;

c_A^a ——其中 c_A 表示 A 物质的物质的量浓度,单位为 mol/L ,而幂指数 a 为反应方程式中 A 物质的系数。如果参与电极反应的物质为固体或液态金属,则浓度取 1;如果参与电极反应的物质为气体,则浓度可用气体的分压表示。

在前边铜电极的例子中,电极电位表示式为:

$$V = 0.337 + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{2+}} \quad (2-2)$$

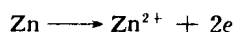
式中 $c_{\text{Cu}^{2+}}$ 的单位为 mol/L 。

二、原电池

图 2-2 为原电池示意图。把两种不同金属片分别插入具有相应的同名离子的溶液中,比如把锌片和铜片分别插入硫酸锌溶液和硫酸铜溶液中,并且把两溶液用一个薄膜隔开。这个薄膜的作用是只让离子通过,而不让分子通过。这时如用导线把两个金属片连接起来,就会发现导线中有电流流通。当两种溶液浓度相同,比如都是 1mol/L 时,电流的方向是由铜片流向锌片。这就是由铜和锌两种电极组成的原电池。

由前边分析知道,在这种情形下,锌与硫酸锌溶液产生电极反应,在两相界面出现双电层;铜与硫酸铜溶液也产生电极反应,也在两相界面出现双电层。但由于两种电极不同,双电层的电位差不同。在两种溶液浓度相同,例如都为 1mol/L 时,锌电极双电层的电位差比铜电极大。如忽略两种溶液界面上的电位差,把溶液做为电位参考点,很易看出,铜片的电位高于

锌片的电位。因此,在外电路中形成电流,由铜片流向锌片。这时在溶液中,锌离子不断进入溶液,把电子留在锌极板上,产生氧化反应,即:



而电子通过导线跑到铜极板上。铜离子从铜极板上取得电子,而在铜极板上析出,产生还原反应,即:

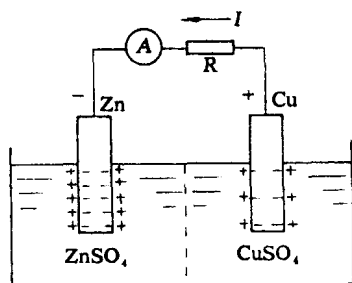
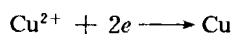


图 2-2 原电池示意图

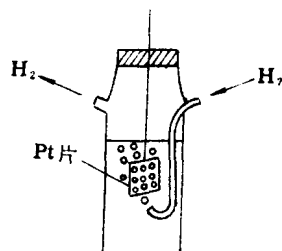
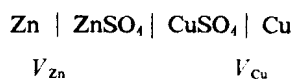


图 2-3 氢电极示意图

这时锌离子浓度加大,通过薄膜渗透到硫酸铜溶液侧,把正电荷携带过来。这样,在回路中形成闭合电流。

按电化学的规定,产生氧化反应的电极称为阳极,产生还原反应的电极称为阴极。按这种规定,在上述原电池中,锌片称为阳极,铜片称为阴极。这种规定是为了把原电池和电解池两种情况统一起来。电解池是由外部电源供电,外部电源的正极接阳极,负极接阴极,与电工上的规定相同。但对于原电池,电化学上的规定与电工上的规定恰相反,这一点应当注意。在上述原电池中,电工上规定,铜片为正极,锌片为负极。对上述情况还可做如下理解。产生电极反应的电极是阳极还是阴极,可根据反应性质决定,即产生氧化反应的为阳极,还原反应的为阴极。至于电极在电路中是正极还是负极,可按电工上规定决定:做为电池时,电流流出端为正极,流入端为负极;做为负载时,电流流入端为正极,流出端为负极。

通常把原电池用下列符号表示,即:



其中 V_{Cu} 与 V_{Zn} 分别为铜电极与锌电极的电极电位。显然,这个原电池的电动势为:

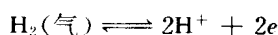
$$E = V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}}$$

三、氢电极与标准电极电位

图 2-3 为氢电极的构造示意图。把一个镀有铂黑的铂电极浸入具有氢离子的溶液中,并在溶液中插入一个小管对着铂电极不断吹入纯净的氢气。这时氢气一部分被吸附在铂电极上,剩余的跑出液面,由玻璃瓶的另一个小孔逸出。铂黑是通过电解的方法在铂电极表面上沉积一层粗糙的铂层,它可以加大极板的有效面积,增加吸附氢气的作用。被氢气包围的铂电极这时成了氢电极,是一种气体电极,而铂电极仅做为惰性导体,起引线作用。

当溶液温度为 25°C , 溶液中氢离子浓度 $c_{\text{H}^{+}} = 1\text{mol/L}$, 吹入的氢气压力为一个大气压,这时的氢电极叫标准氢电极,而氢电极的电极电位,叫标准氢电极电位。氢电极的电极反应

方程为：



由能斯特方程式可得氢电极的电极电位表示式，为：

$$V = V_{\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}^+}$$

对于标准氢电极，由于 $c_{\text{H}^+} = 1\text{mol/L}$ ，则：

$$V = V_{\text{H}_2}^0$$

$V_{\text{H}_2}^0$ 就是标准氢电极电位。国际上人为地规定标准氢电极电位为零，即：

$$V_{\text{H}_2}^0 = 0$$

这样做的目的是把标准氢电极电位选为参考电位，用它和其他的电极相比较，来确定其他电极的标准电极电位。在这里应该指出，氢电极与溶液的界面上有双电层，双电层有电位差，而这个电位差并不为零。这和我们规定标准氢电极电位为零并不矛盾。至于双电层电位差的绝对值是多少，到目前还不能用实验的方法求出。

对于其他各种金属电极，在溶液的离子浓度为 1mol/L ，温度为 25°C 时，把这种电极和标准氢电极一起组成一个原电池，这时它对氢电极的电位差就是它的标准电极电位。所谓金属电极，是指金属-金属离子电极。前边提到的铜电极、锌电极与氢电极都属这一类。除此以外，还有金属-难溶盐电极、惰性金属电极等。其他类电极的标准电极电位，是指在 25°C 时，并使氧化态与还原态物质的量浓度的比值等于 1 的条件下，也就是使能斯特方程式(2-1)的第二项为零的条件下，把该种电极和标准氢电极相比较所得的电位差。表 2-1 给出了一些常见的标准电极电位。

表 2-1 常见的标准电极电位

电 极 反 应 方 程	电 极 电 位 (V)
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_2(\text{液}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_2(\text{固}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.337
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045

四、电极电位检测器

从能斯特方程式可看出，电极电位与溶液的离子浓度有关。这样，可通过测量电极电位

来检测溶液的离子浓度。但单独一个电极的电极电位无法测量,只有再用一个电极,一起组成原电池才可以。这后一个电极的电极电位要已知,且不随待测离子浓度改变而改变。这个与被测离子浓度无关的电极叫参比电极,而与待测离子浓度有关的电极叫测量电极或工作电极。

由测量电极和参比电极组成一个原电池系统,用来测量溶液中离子浓度,这个系统就构成了电极电位检测器,如图 2-4 所示。显然,对参比电极的要求,主要是电极电位固定并与被测溶液组分变化无关。最常用的参比电极是甘汞电极,其次是银-氯化银电极。对测量电极的最基本要求是选择性好,即仅对溶液中某一种离子敏感,而对其他离子基本上没有反应。这就是所谓离子选择电极。目前在工业生产流程上得到广泛应用的测量电极是玻璃电极,它主要用来测量溶液中的氢离子浓度。

玻璃电极在本世纪初就已出现,而其他种离子选择电极是从本世纪 60 年代才发展起来。1966 年 Frant 和 Ross 研制成功氟离子选择电极,推动了其他离子选择电极的研究工作。我国从 60 年代末期也开始发展离子选择电极。目前我国,离子选择电极除了测氢离子的玻璃电极应用于工业生产流程外,其他电极主要应用在临床分析和水质污染监测等方面。离子选择电极在工业生产流程中的应用受到一些限制,主要有以下原因:工业上溶液组分复杂,干扰严重;溶液中某些组分或固体悬浮物在表面结垢,使电极无法测量;溶液对电极有腐蚀性,无法保证电极长期的稳定性。克服这些就可以使离子选择电极在工业上得到更广泛的应用。

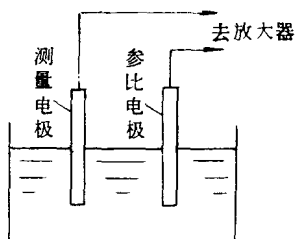


图 2-4 电极电位检测器

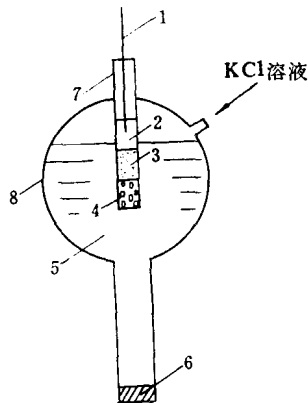


图 2-5 甘汞电极结构示意图

1—Pt 丝; 2—Hg; 3— Hg_2Cl_2 的糊状物; 4—棉花;
5—KCl 溶液; 6—多孔陶瓷膜; 7—玻璃管; 8—玻璃泡

五、甘汞电极

甘汞电极是最常用的参比电极,它是属于金属-难溶盐电极,它的结构如图 2-5 所示。在一个球形玻璃泡上有一个小孔,从孔往里注入氯化钾(KCl)溶液。玻璃泡的下部塞有多孔陶瓷膜,通过它可以使氯化钾溶液缓慢渗入被测溶液中,构成电的通路,通常称它为盐桥。玻璃泡的上部封入一个玻璃管,管的上部放入很少量的汞(Hg),其中插入一条铂丝做为电极的引线。汞的下部是甘汞(Hg_2Cl_2)的糊状物,再下部塞以棉花,防止糊状物下落,但溶液可以通