

酸度计的修理

李超鹏 刘明慧 编著

计量器具修理丛书



中国计量出版社

计量器具修理丛书

酸度计的修理

主 编 潘承沅

副主编 程云志 马维伦 于殿林

李超鹏 刘明慧 编著

中国环境出版社

一九九三年六月二十四日

新登（京）字024号

内 容 提 要

本书主要介绍了酸度计的结构原理、修理必备条件，并着重叙述了酸度计的修理步骤、方法，常见故障排除和维护保养及正确使用等。

本书主要供工、农、医和科研工作从事化学分析的初、中级科技人员和仪器修理人员阅读使用。

计量器具修理丛书

酸度计的修理

李超鹏 刘明慧 编著

责任编辑 刘宝兰

—♦—

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲2号

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

—♦—

开本 787×1092/32 印张 4 字数 89 千字

1993 年 1 月第 1 版 1993 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—5 000

ISBN 7-5026-0552-5/TH·2

定价 2.90 元

~~~~~ 出版前言 ~~~~~

为满足广大基层计量工作者的实际需要，我社组织了以传授修理经验为特点的《计量器具修理丛书》。

本丛书主要针对使用面宽的各种工作计量器具（包括强制检定与非强制检定的工作计量器具）的修理技术，介绍该计量器具修理用的必备工具、检修步骤和方法、故障排除等。能为基层的计量检定修理人员、工矿企业计量人员提供指导。

哈尔滨市计量检定测试所对这套丛书给予了热忱支持，主动承担了一部分计量器具修理书的撰稿任务，他们组织所内技术骨干及有丰富实践经验的同志在总结经验基础上进行编写。他们这种实事求是的风格和为后人传授知识、经验的精神，值得人们称道。

我社欢迎广大基层计量工作者对本丛书提出建议与意见，更欢迎把您们多年来的经验总结后也能撰写成稿，传授给广大计量工作者。

本社编辑部

~~~~~ 编 者 的 话 ~~~~~

酸度计是一种电化学分析仪器。主要用于测量水溶液的 pH 值，因此，酸度计也称之为 pH 计。它还可以用来测量电极电位（毫伏值），作为一个高输入阻抗毫伏计使用。

酸度计广泛用于工、农、医、科研工作，是化学分析仪器。但目前有关酸度计方面的书籍，特别是介绍修理和维护保养、正确使用等知识的书籍较少，该书就是为从事这方面工作的人员提供有关技术资料、修理实践而编写的。

本书较系统介绍了酸度计的结构原理、修理必备条件，并着重叙述了酸度计的修理步骤、方法，常见故障排除和维护保养、正确使用等方面的知识。

本书可供从事化学分析的科技人员和仪器修理人员阅读使用。

本书在哈尔滨市技术监督局王源灿局长关怀、支持、领导下，经副局长王铁华高级工程师审阅指导，由高级工程师潘承沅任主编，程云志、马维伦工程师，于殿林高级工程师任副主编。张蕴冬、马春兰、孙文琪、穆明等同志协助做了许多具体工作。

由于时间紧，水平有限，书中难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

1991 年 2 月

目 录

第一章 酸度计的结构和原理	(1)
第一节 酸度计的结构	(1)
第二节 酸度计的工作原理	(10)
第三节 几种具有代表性的酸度计的工作原理	(32)
第二章 检修条件及必备工具	(43)
第一节 对检修人员的要求	(43)
第二节 对检修环境与电源的要求	(43)
第三节 所需物质条件	(44)
第三章 常见故障及排除方法	(45)
第一节 25型酸度计的常见故障及排除方法	(47)
第二节 pHs-29A 型酸度计的常见故障及排除方法	(49)
第三节 pHs-2型酸度计的常见故障及排除方法	(55)
第四章 检修方法和步骤	(59)
第一节 检修方法	(59)
第二节 检修步骤	(70)
第三节 具体故障的检修步骤及实例	(74)
第五章 校验和调整	(97)
第一节 25型酸度计的校验和调整	(97)
第二节 pHs-29A 型酸度计的校验和调整	(103)
第三节 pHs-2型酸度计的校验和调整	(105)
第六章 维护保养及正确使用	(111)

第一节 维护和保养	(111)
第二节 正确使用	(114)
附录 标准溶液的配制和保存	(117)
参考文献	(122)

第一章 酸度计的结构和原理

酸度计是一种电化学式分析仪器。主要用来测量水溶液的 pH 值，因此，酸度计也称为 pH 计。它还可以用来测量电极电位（毫伏值），作为一个高输入阻抗毫伏计使用。

用酸度计测量水溶液的 pH 值的显著特点是速度快和准确度高。

现在，我国能生产制造许多种类型、不同准确度等级的酸度计。

论其结构，简单地分，酸度计是由原电池系统和电计系统共同组成的。这二部分是各自独立的，所以可以称为两个系统。

论其原理，简言之，是根据电位分析法，由电计系统（实质为一台高输入阻抗的直流毫伏计）对原电池系统的电动势进行测量，并进行转换处理，就能够获得溶液的 pH 值。

下面分别进行详细介绍。

第一节 酸度计的结构

一 原电池系统

原电池系统由指示电极（亦称工作电极）、参比电极和

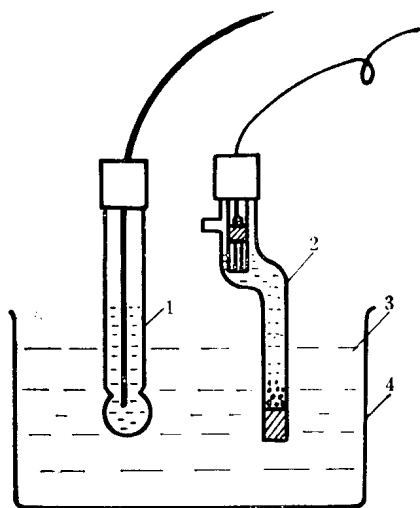


图 1-1 原电池系统

1. 玻璃电极；2. 甘汞电极；3. 被测溶液；4. 玻璃容器

被测溶液三部分组成。如图 1-1 所示。

(一) 指示电极

指示电极是整个酸度计的一个关键部件，其实质上是一个传感器。指示电极的种类有许多，除玻璃电极以外，还有氢电极、氢醌电极、铈电极等。就实用价值而论，玻璃电极是最重要的指示电极。目前，在各类酸度计上配备的指示电极几乎全部是玻璃电极。玻璃电极的构造如图 1-2 所示。

玻璃电极最重要的部位在其下端，此端是由特殊成分的玻璃和采用精细的工艺制成的球状薄膜（薄膜的几何厚度约为 0.1 mm 左右），称为 pH 敏感球膜。这个 pH 敏感球膜连结在高阻玻璃管上，高阻玻璃管又连接在绝缘固定端上，于

是，形成了一个密闭的空间。玻璃电极内部有一支 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极，它叫内参比电极。玻璃电极内部的密闭空间里除了这个内参比电极外，还充装有适量的具有固定 pH 值的缓冲溶液，并且该缓冲溶液要浸没内参比电极的一部分，内参比电极和信号电缆接通，并通过信号电缆和电极输出插头接通。信号电缆带有金属屏蔽层，电极输出插头部绝缘物是高度绝缘的。玻璃电极的 pH 敏感球膜的几何形状还可以被制成圆柱体形、毛细管形等。玻璃电极还有和外参比电极合成一体制成的，这种电极称为复合电极，使用更加简便。对于复合电极，仅在这里提一下，不再专门介绍。

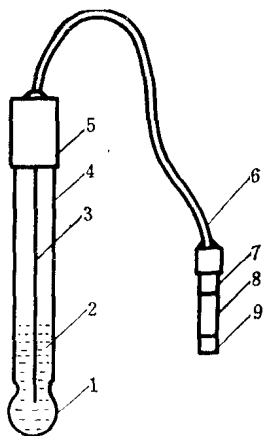


图 1-2 玻璃电极构造

1. pH敏感球膜；2. 内部缓冲溶液；3. $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 内参比电极；4. 高阻玻璃管；5. 绝缘固定端；6. 信号电缆（带屏蔽层）；7. 输出插头尾部；8. 高绝缘物；9. 输出插头顶端

（二）参比电极

这里指外参比电极。最常采用的参比电极是饱和的甘汞电极，其构造如图 1-3 所示。

自饱和甘汞电极上端看：有电极引线，工作时这条引线和电计输入端接通；有绝缘固定端；绝缘固定端下部连接着外玻璃管；在其内部的上部分有一小内玻璃管；小内玻璃里面，自上而下依次是铂丝、纯汞、甘汞糊状物和棉花；外玻璃管内充有适量的饱和 KCl 溶液；该溶液内存有少许 KCl 晶体；下端塞有一小段多微孔隙的陶瓷物体；在外玻璃管的上

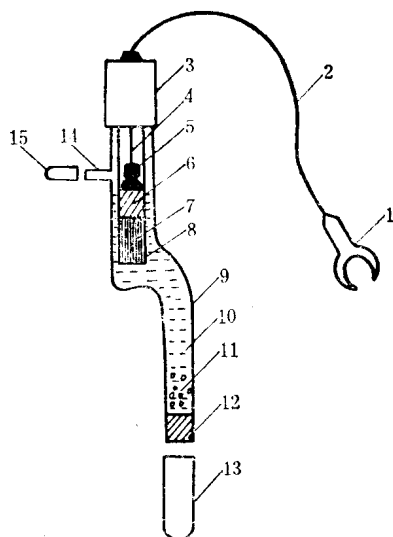


图 1-3 饱和甘汞电极构造

1. 金属焊片；2. 电极引线；3. 绝缘固定端；
4. 铂丝；5. 纯汞；6. 甘汞糊状物；7. 棉花；
8. 内玻璃管；9. 外玻璃管；10. 饱和 KCl 溶液；
11. KCl 晶体；12. 多微孔物质；13. 橡皮帽；
14. 上端开口；15. 橡皮帽

部有一开口，可以向内充装溶液（指饱和 KCl 溶液），这个开口和电极下端各自备有一个橡皮帽，不工作时，要各自套上；以上自上而下的几个部分在电气上是连通的。

有的外参比电极和指示电极做成一体，制成所谓前述的复合电极，应该指出，在这种复合电极中的外参比电极的结构更加简化。

（三）被测溶液

只有当指示电极和参比电极同时插入到被测溶液中时，才能形成所谓原电池，也就是前面我们所说的原电池系统。

同时被测溶液自身就起到测量系统的源的作用，所以，有理由破例地将被测溶液视作酸度计整体测量系统的一个组成部分。

采用酸度计测量 pH，被测溶液主要是水溶液。溶液可以是混浊的、有颜色的、含有蛋白质、由盐类形成的溶液等，并可以具有一定的粘度。

二 电 计 系 统

电计系统主要由电子线路构成，其结构较之电极系统要复杂许多。由于侧重不同的设计目的和采用不同的电子线路，电计的种类可谓繁多，尤其近年来，酸度计的生产厂家推出了许多新型酸度计。各类型酸度计的不同点主要表现在电计方面，其次才是电极方面，电极方面的变化比较小，有时多种酸度计配用的电极是一样的，当然，有的酸度计必须配备指定配套的电极才行。

酸度计的分类方法有多种。若按具体用途及精度等级分，大体可以分为：

研究型：主要特征是酸度计的准确度高，目前可以达到的水平是 0.001 级。如 pHSJ-4 型。

实验室型：有较高准确度的，如 0.02 级。也有较低准确度的，如 0.1 级。这两种又分别称作精密级酸度计和普及型酸度计，如 pHS-2 型和 25 型。

便携式：这种酸度计一般准确度不高，为 0.1 级。它实际上也属于实验室型，只不过更适合在野外和现场作业中测定 pH 值，如 pHS-29 A 型。

工业用型：一般准确度不高，为 0.1 级，如我国生产的 pHG-21 B 型。

若按采用的电子线路原理分。可以分为：直接直流放大

式和调制式直流放大器式这两类。每一类里面还有区别，上述前一类里就有称作直接耦合式的和不是直接耦合式的，而后一类里面的区别主要表现在采用的调制器不同，有采用机械振动子的；有采用场效应管的；还有采用变容二极管的。这样一细分，就出现了五种，这五种的实例分别有 25 型、pHS-29 A 型、pHS-1 型（早期）、pHS-2 A 型（成仪）和 pHS-2 型（上海雷磁仪）。

若按读数方式分：有直读式，如 25 型和 pHS-25 C 型等；有补偿式，如 19 型、20 型和 22 型；有组合式，如 pHS-2 型等；有数字式，如 pHS-3 和 pHS-3 C 型等。

虽然酸度计的种类很多，但是电计部分的功能都是测量原电池系统送出的电位信号并进行处理后转换成 pH 值显示出来。所以，各类电计的功能结构块应该是基本相同的。按照这一观点，电计系统的结构应该按如下所述划分。

（一）电源电路

电源电路对于电计是必不可少的。除一部分便携式酸度计是由于电池直接获得直流电源外，一般的电计都是由单相交流电源（市电）供电。这种 220 V、50 Hz 的交流电源是不能直接供电计的测量线路使用的。需要将它转变成稳定的直流电后才能应用。这就决定了电源电路是由以下几部分组成的。

1 变电压部分

这部分主要由一台电源变压器组成。变压器是一种传送电能的静止电器。变压器能把交变电压或电流的交流电能转变成不同的另一电压或电流的交流电能，且保持其频率不变。通常把接到电源的绕组称为原绕组（或原边、初级）；而把接到负载的绕组称为副绕组（或副边、次级）。当变压器副边电压高于原边时，称为升压变压器；反之，就称为降压变压

器。这两种变压器在电计的电路设计上都有应用。一般实际应用中的变压器都有多组副绕组，以便提供多组不同需要的电源。

2 整流部分

这部分结构的功能是将交流电压和电流转变成直流电压和电流。现在普遍使用的整流电路是全波桥式电路，但在酸度计电计电路的设计上，全波和半波两种形式的整流电路都有采用。半波整流比全波整流的效率低。

3 滤波部分

整流后输出的电压和电流是脉动的，还需要进行平滑处理，大多数电计是采用 RC 电路组成简单的滤波网络来处理的。

4 稳压部分

经过上述三个环节后，虽然交流电被转变成了比较平稳的直流电，但是，为了测量工作的需要，还必须进一步稳定电压。所以，各类电计的电源电路都有稳压部分。现在普遍采用的是稳压管稳压电路和简单串联型稳压电路。

（二）输入端电路

酸度计工作时，电极系统送来的电位信号首先到达这里。这部分的电路特点是输入阻抗高，一般要求达到电极内阻的 10^3 倍。直接直流放大式电计在这一部分的设计上，一般都采用了差动式电路；调制式直流放大器式的电计在设计上则采用了不同的调制器，有采用振动物子或场效应管进行调制的，也有采用参量振荡器进行调制的。

（三）信号放大与整理电路

这部分电路的结构形式是根据输入端电路的情况而选择的。但都是高质量的放大器电路或者加有相敏检波电路。总之，主要由直流放大器或交流放大器组成。

(四) 输出与显示电路

这部分主要由磁电式表头或者数字式表头构成。例如，25 型酸度计就是采用磁电式表头进行显示的，实际上是一块电流表，表盘读数是以 pH 值进行刻度的。数字式表头是将模拟量转换成数字量进行直观显示。

(五) 功能调节器与控制开关

1 零点调节器 (指电气零点调节器)

此调节器由一只可调电位器构成，一般地设置在仪器面板上。其功能是在未接入被测信号时，对电计进行调零。

2 定位调节器

此调节器由一只可调电位器构成，位于仪器面板之上。在使用 pH 标准缓冲溶液对仪器进行校准时需要使用此调节器，使仪器指示 pH 标准缓冲溶液的 pH 值。

3 温度补偿调节器

此调节器由一只可调电位器构成，位于仪器面板上。温度的变化，将会使得 pH 测量产生误差，其中的原理将在后面原理部分讲到。为了使酸度计能在不同的温度条件下测量 pH 值，所以全都设有此调节器，使用时，应将调节器指示在实际被测溶液的温度上。

4 斜率调节器

由于指示电极的电化转换系数，即斜率在实际应用中，因具体元件的不同而具有分散性，即使同一元件也能由于使用环境等因素的刺激作用及自身变化而造成电化转换系数的改变。所以，近年新研制的较精密的酸度计设有此调节器，用以在校准酸度计的过程中，及时、正确地补偿由于玻璃电极电化转换系数的改变而给测量带来的误差。此调节器由电位器构成。

5 读数补偿器或范围选择器

此读数器能控制仪器，由内部提供与 pH 值对应的标准毫伏直流电位信号，用以抵消一部分测量信号。这样，仪器再将剩余的小数量的测量信号在有限的表头上展宽显示，以达到缩小分度值，提高测量准确度的目的。补偿量的大小由读数器根据测量的 pH 实际值控制，读数器周围刻有 pH 指示刻度，其本身由波段开关构成。

较低准确度的仪器一般设置了范围选择器，此选择器利用了折叠法原理，将 14 pH 分为 7—0 pH 和 7—14 pH 两个量程，这样，每个量程的测量准确度提高一倍。此范围选择器由波段开关构成。

6 校正调节器

有一部分酸度计带有校正调节器，设置在仪器面板上，由一只电位器构成。使用此调节器时，由仪器内部提供标准 pH 或 mV 信号，由校正电位器调节仪器的输出，使仪器的输出显示值与上述标准信号量值相符合，于是仪器实现标准化。

7 零点粗调节器

一般的酸度计，在其内部都设置有零点粗调节器，当使用外部零点调节器无法实现电计调零时（外部零点调节器也称为零点细调节器，它调节的范围小。），使用此调节器做进一步的调整零点。此调节器也由电位器构成。

8 +mV 调节器、-mV 调节器

这两个调节器是在仪器进行 mV 测量时，当仪器的零点调不到时，使用它们进一步调整零点。

9 mV 准确度调节器

此调节器一般设置在仪器内部，由一只可调电位器构成。当仪器用于 mV 测量时，使用此调节器对其灵敏度进行校准。

10 工作点调节器

有些仪器在其内部还设置有工作点调节器，用来实现对电路静态工作点的调整。一般由电位器构成。

第二节 酸度计的工作原理

测量溶液的 pH 值的方法有两类：一类称为“比色法”。这种方法发展得较早，虽然测量很简便，但是测量的准确度低，并且适用的范围小。还有一类称为“电位法”。酸度计就是应用“电位法”来测量溶液的 pH 值的。利用酸度计实现的应用“电位法”测量溶液的 pH 值，刚好能补充应用“比色法”测量之不足。

为使对酸度计的工作原理的叙述方便起见，下面将先介绍一部分有关概念。之后，叙述酸度计的工作原理。

一 有关概念介绍

(一) 溶 液

一种物质以分子或离子状态均匀地分布在另一种物质中所得到的均匀、稳定的体系叫溶液。溶液由溶质和溶剂组成。一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量叫溶液的浓度。

(二) 溶液中电解质的活度

“活度”是指有效浓度。对于遵守范特——荷南方程式的理想溶液而言，浓度量与活度量相同。当溶液浓度增加时，其性质开始与理想状态发生偏差，因此浓度量 c 与活度量 a 之间亦发生差别。

这种差别的程度决定于活度系数 f_a 的大小

$$f_a = a/c, \quad a = c \times f_a$$

在满足溶液无限冲淡条件时， $f_a = 1$ 。