

738579

5083

1136

高等学校教学用书

过程分析仪器



成都科学技术大学图书馆
基本藏书

83

36

冶金工业出版社

高等学校教学用书

过程分析仪器

东北工学院 张宏勋 编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

过程分析仪器

东北工学院 张宏勋 编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 10 1/2 字数 243 千字

1984年 11 月第一版 1984年 11 月第一次印刷

印数00,001~5,000册

统一书号: 15062·4214 定价1.65元

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。

讲授本书约需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 过程分析仪器发展概况.....	2
第三节 对我国过程分析仪器发展的几点看法.....	3
第四节 过程分析仪器的组成.....	4
第二章 检测器及其原理	5
第一节 概述.....	5
第二节 电极电位检测器.....	5
第三节 浓差电势检测器.....	14
第四节 电导检测器.....	18
第五节 热导检测器.....	22
第六节 热磁检测器.....	27
第七节 吸收光谱检测系统.....	32
第八节 气相色谱检测系统.....	51
第九节 压电吸附检测器.....	57
第十节 X射线荧光光谱检测系统.....	63
第十一节 核辐射检测系统.....	78
第十二节 电位滴定检测系统.....	97
第十三节 质谱检测系统.....	100
第十四节 过程分析仪器的技术性能指标.....	105
第三章 自动取样和试样预处理系统	107
第一节 概述.....	107
第二节 简易的气体试样预处理系统.....	108
第三节 能吸收干扰组分的气体试样预处理系统.....	108
第四节 烟道气体的取样和预处理系统.....	109
第五节 采用矿物油为洗涤液的气体试样预处理系统.....	112
第六节 高炉炉气分析的取样探杆.....	113
第七节 高炉炉气的取样和预处理系统.....	114
第八节 裂解炉炉气的取样和预处理系统.....	121
第九节 气体取样和预处理小结.....	124
第十节 简易的液体试样预处理系统.....	125
第十一节 带有抽吸装置的间歇式液体取样系统.....	126
第十二节 反吹清洗连续液体试样过滤装置.....	128
第十三节 蒸汽加温连续液体试样过滤装置.....	128

第十四节	间歇式液体试样过滤装置·····	129
第十五节	矿浆取样系统·····	130
第十六节	熔融金属取样装置·····	131
第十七节	固体散状物料的自动取样装置·····	133
第十八节	自动取样和预处理系统的技术性能指标·····	134
第四章	过程分析仪器的电气线路·····	136
第一节	概述·····	136
第二节	脉冲幅度分析电路·····	136
第三节	对数转换电路·····	139
第四节	曲线校直电路·····	145
第五节	自动调零电路·····	150
第六节	分布电容补偿电路·····	153
第七节	程序控制电路·····	155
主要参考文献·····		159

第一章 概 述

第一节 过程分析仪器的概念、分类及应用

过程分析仪器是指用在工业流程中对物质的成分及性质完全自动分析与测量的仪器仪表。过去的名称不一，有的叫“工业分析仪器”，有的叫“流程分析仪器”，也有的叫“在线分析仪器”。1979年11月在中国仪器仪表学会分析仪器学会成立大会上，经过“过程分析仪器专业学组”的讨论，大家认为今后应当选用“过程分析仪器”的提法。例如，“工业气相色谱仪”应改为“过程气相色谱仪”。选用“过程”两个字，是为了和国际上惯用的“Process”相一致，这样会带来一些方便。

过程分析仪器的分类与分析仪器的分类一样，只是仪器名称前面加上“过程”二字。在分析仪器学会成立大会上，对分析仪器的分类进行了讨论。虽然有几种分类方法，比如按测量的内容、按测量的原理、按测量的方法等，但经过讨论，大家认为，还是主要按测量原理分类较好，并且认为目前可以分为以下八类：（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）色谱仪器；（8）其他分析仪器。

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，大致从本世纪三十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。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，这就大大地促进了生产的发展。现在不少生产过程离开过程分析仪器就无法进行。下面是过程分析仪器在我国工业生产上的应用实例。

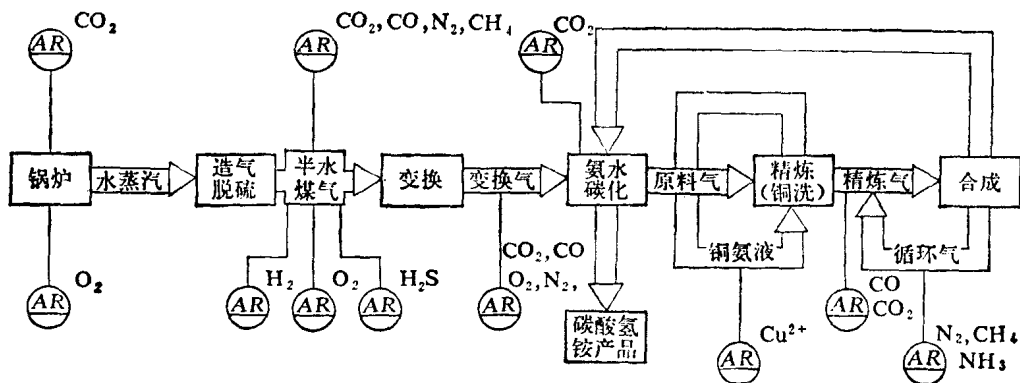


图 1-1 过程分析仪器在合成氨生产流程上应用的示意图

第一个例子是过程分析仪器在化肥工业的合成氨生产流程上的应用。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 分析器对半水煤气的成分进行分析，其中对 O_2 分析可监测防止爆炸，对 H_2S 分析可监测防止设备腐蚀和触媒中毒。用气相色谱仪对变换气的成分进行分析，可监测变换效率。在碳化工序用 CO_2 分析器对碳化质量进行监测。用 Cu^{2+} 分析器对铜洗液中 Cu^{2+} 的浓度分析，可监测气体净化效率。用微量 CO 、 CO_2 分析器对精炼气中 CO 、 CO_2 进行分析，可监测防止触媒中毒。用气相色谱仪对循环气的成分进行分析，可监测合成效率。这里所用的过程分析仪器除 Cu^{2+} 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。

第二个例子是在湿法冶金生产中过程分析仪器的应用。图1-2是过程分析仪器在湿法炼锌生产中浸出工序流程上应用的示意图。这里的过程分析仪器都是液体分析器。浸出工

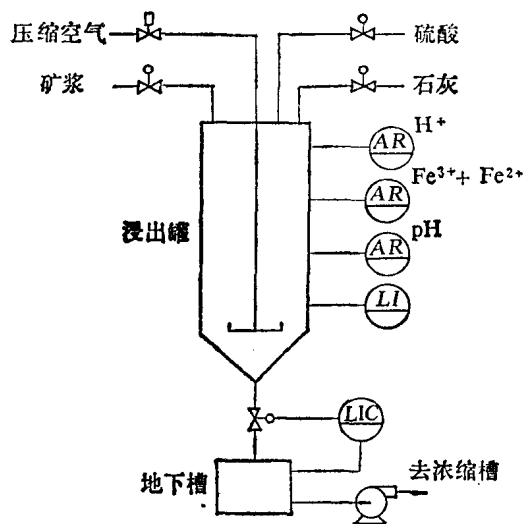


图 1-2 过程分析仪器在湿法炼锌浸出工序流程上应用的示意图

序（间断式）的工艺过程大致如下。在冶金浸出罐中先放入含硫酸100克/升左右的水溶液，然后注入含有氧化锌的矿浆进行中和反应。当反应接近中性，pH 值达到 5.2~5.4 为止，这时就制成了硫酸锌的水溶液。这个溶液再经过净化就可做为锌电解用的电解液。在浸出过程中，为了除去杂质砷和锑，需要事先加入一定的铁。这样，在浸出前为了配铁，需要对溶液中的全铁（ Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的和）含量进行测量。此处采用光电比色法，用分光光度仪对溶液中全铁的含量进行测量。为了得到较好的浸出率，浸出前要对溶液进行配酸。同时，为了准确掌握浸出反应进程，需要不断地测量酸度的变化情况。此处采用电位滴定法，用过程滴定仪对溶液的酸度进行测量。对 pH 值的测量采用电极

电位式的工业酸度计，它对控制浸出终点和保证产品质量，是不可缺少的。

上述两例中所应用的各种过程分析仪器都是我国自己生产或自己研制的。由此可看出，我国在过程分析仪器的生产和研制方面还是有相当基础的。但是，总的来看我国由于工业发展起步较迟，目前对过程分析仪器的要求还不十分迫切。不过可以预言，随着我国四个现代化的进展，过程分析仪器今后在我国必将有较大的发展。

第二节 过程分析仪器发展概况

本世纪三十年代左右，德国和英国开始把分析仪器用于工业生产过程。美国和苏联大致在四十年代左右开始发展分析仪器。日本发展较晚，在第二次世界大战后，五十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仍然是美国，但日本发展速度也很快，有赶上美国的势头。

我国生产分析仪器是从1958年开始，当时在北京、上海、南京等地建立了几个分析仪器制造厂。到1965年已经有二十多个厂生产分析仪器，到1975年又增加到三十多个厂。这

时绝大多数产品已脱离仿制阶段，而由我国自己独立进行设计。近几年来又有很大发展。1981年我国生产各类分析仪器5万台，其中有相当数量是过程分析仪器。

目前我国生产的过程分析仪器

表 1-1

类 别	品 种	类 别	品 种
电 化 学 式	电导式硫酸浓度计 电导式硝酸浓度计 电导式微量CO、CO ₂ 分析器 电导式盐量计 电化学式微量氧分析器 电化学式水中氧分析器 极谱式二氧化硫分析器 电导式电导仪 电极电位式酸度计 浓差电势式氧量计	磁 学 式	热磁式氧分析器
		光 学 式	红外线气体分析器 比色式硅酸根分析仪 比色式磷酸根分析仪 比色式Cu ²⁺ 分析器 干涉式CO ₂ 分析器
		射 线 式	γ射线浓度计
		色 谱 仪	气相色谱仪
		其 他	粘 度 计 浊 度 计 微量水分仪 氯化锂露点仪
热 学 式	热导式气体分析器 热化学式氧分析器		

表1-1给出了目前我国生产的过程分析仪器（据不完全统计）。从表中可看出，每类品种都不多，特别是还有一类——电子光学及离子光学式是空白。这说明我国在过程分析仪器的生产方面，还需要加倍努力。

第三节 对我国过程分析仪器发展的几点看法

过程分析仪器与实验室分析仪器相比较，它有三个特点：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，但是长时稳定性必须好。

从第一个特点可以看出，为了发展过程分析仪器，必须加强自动取样和试样预处理系统的研制工作。这项研制工作往往是十分辛苦的，同时又不被人们重视。国外对自动取样是十分重视的。为了发展过程分析仪器，我国的有关部门应采取措施，鼓励这方面的研制工作。

根据第二个特点，过程分析仪器必须是全自动化的。今后自动化的方向主要是用微处理机武装分析仪器。从每年三月份在美国克利夫兰举行的匹兹堡分析化学和应用光谱学会议及其展品的资料报导来看，当前国际上正处于用微处理机改造分析仪器的时期。用微处理机武装分析仪器的趋势是从1977年第28届匹兹堡会议开始的。今后没有微处理机的分析仪器，在国际上将要丧失竞争能力。用微处理机全面改造分析仪器，不会是很久的的事了。我国从1979年起已开始生产微处理机。这样，就使我国科技工作者可以参加国际上这场用微处理机改造分析仪器的的工作。

根据第三个特点，凡是实验室里分析原理与方法成熟可靠而且性能又稳定的分析仪器，都应有步骤地改造成过程式的分析仪器。这个改造可以从两方面入手，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。简单地讲，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，研制新仪器。

为了加快发展过程分析仪器，应当实行科研单位（包括高等院校）、仪表制造厂和仪表使用厂三结合的研制体系。一般来说，对过程分析仪器的研制，常是希望实现生产过程自动化的工厂先提出要求。他们多数是大企业，经费比较充足，但缺乏技术力量和加工能力。科研院所和高等院校技术力量较强，但经费不足，加工能力也不强。仪表制造厂有发展新产品的要求，不过他们不大熟悉用户的需要，经费也不充足，但是他们一般有较强的加工能力。总起来说，把使用厂的经费、科研单位的技术力量和制造厂的加工能力三者结合起来，一定会更快为我国四个现代化创造出更多、更好的过程分析仪器来。

第四节 过程分析仪器的组成

图1-3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。

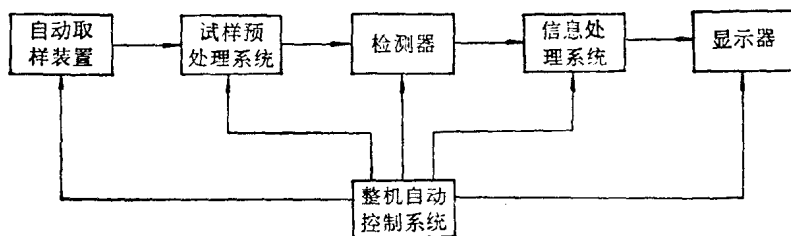


图 1-3 过程分析仪器的组成方框图

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。

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；（3）过程分析仪器的电气线路。

第二章 检测器及其原理

第一节 概 述

过程分析仪器的检测器，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成分及性质的信息；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。

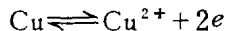
本章仅讨论那些已成功应用于过程分析仪器的检测器及其原理。这些检测器虽然已涉及了分析仪器的各类，但就总体来讲，它们仅是能用于成分分析的检测器中的一部分。本章将讨论的检测器有：电极电位、浓差电势、电导、热导、热磁、吸收光谱、气相色谱、压电吸附、X射线荧光光谱，核辐射、电位滴定、质谱等检测器或检测系统。

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、液两相界面上的正、负电荷层为双电层。显然，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

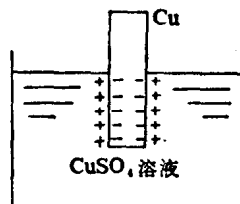


图 2-1 电极电位示意图

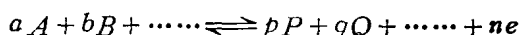
电位。电位是个相对的量，必须指明电位参考点才有意义。后边将要说明电极电位和双电层的电位差仅差一个常数。

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：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[P]^p [Q]^q \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots} \quad (2-1)$$

式中 E ——平衡时电极电位；

E^0 ——电极体系的标准电极电位；

R ——气体常数，为8.314焦耳/度·摩尔；

F ——法拉第常数，为96487库仑；

T ——绝对温度；

n ——电极反应中电子转移数；

$[A]^a$ ——其中 $[A]$ 表示 A 物质的浓度，单位为摩尔/升，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：

$$E = 0.337 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] \quad (2-2)$$

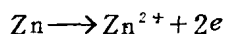
式中 $[\text{Cu}^{2+}]$ 的单位为摩尔/升，也就是克离子/升，或用符号 M 表示。

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1M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1M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：

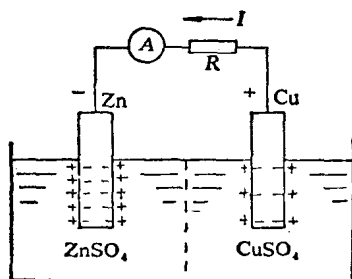
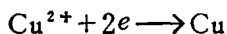


图 2-2 原电池示意图

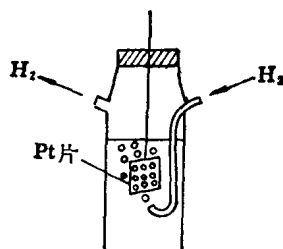
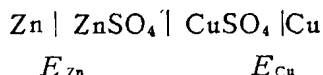


图 2-3 氢电极示意图

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 E_{Cu} 与 E_{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：

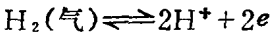
$$e = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

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 H^+ 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 H_2 。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 $[\text{H}^+]$ 为 1M ，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:

$$E = E_{\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+]$$

对于标准氢电极, 由于 $[\text{H}^+] = 1M$, 则:

$$E = E_{\text{H}_2}^0$$

$E_{\text{H}_2}^0$ 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:

$$E_{\text{H}_2}^0 = 0 \text{伏}$$

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 $1M$, 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]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。

常见的标准电极电位 表 2-1

电 极 反 应 方 程	电 极 电 位 (伏)
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+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六十年代才发展起来。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。目前国外已发展了二十多个品种的离子选择电极。我国从六十年代末期也开始发展离子选择电极, 到目前已制成近十种, 如 Na^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 Cu^{2+} 等。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应用受到一些限制, 主要有以下几点原因: 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。

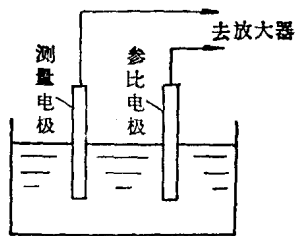


图 2-4 电极电位检测器

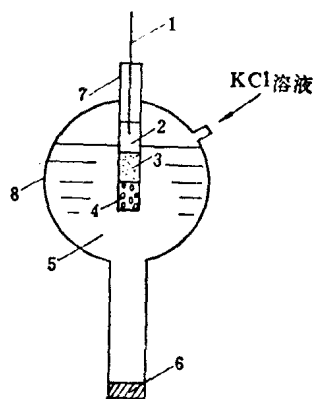


图 2-5 甘汞电极结构示意图

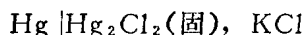
1—Pt丝; 2—Hg; 3— Hg_2Cl_2 的糊状物; 4—棉花;
5—KCl溶液; 6—多孔陶瓷膜; 7—玻璃管; 8—玻璃泡

五、甘汞电极

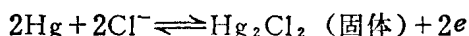
甘汞电极是最常用的参比电极, 它是属于金属-难溶盐电极, 它的结构如图2-5所示。在一个球形玻璃泡上有一个小孔, 从孔往里注入氯化钾(KCl)溶液。玻璃泡的下部塞有多孔陶瓷膜, 通过它可以使氯化钾溶液缓慢渗入被测溶液中, 构成电的通路, 通常称它为

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（Hg₂Cl₂）的糊状物，再下部塞以棉花，防止糊状物下落，但溶液可以通入。

甘汞电极的电极反应发生在汞、甘汞与氯化钾的三种物质界面上，这个半电池用符号表示为：



它的反应方程式是：



由能斯特方程式，可得甘汞电极的电极电位表示式为：

$$E = E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]}{[\text{Hg}]^2 [\text{Cl}^-]^2}$$

式中金属汞的[Hg]与甘汞的[Hg_2Cl_2]按规定都取1，这样上式变为：

$$E = E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

也就是：

$$E = E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \quad (2-3)$$

从此式可看出，当温度一定时，甘汞电极的电极电位仅决定于氯化钾溶液中氯离子的浓度[Cl^-]，而与盐桥下面的被测溶液无关。这样，如果能保证氯离子浓度[Cl^-]一定，则电极电位就一定。从上述分析可看出，这种金属-难溶盐电极参与电极反应的是阴离子，比如 Cl^- ；而前边研究的金属-金属离子电极参与电极反应的则是阳离子，比如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 H^+ 等。最常用的是饱和KCl溶液的甘汞电极，在25℃时，由上式可算出它的电极电位为 $E = +0.242$ 伏。

常用的参比电极，除了甘汞电极外，还有银-氯化银电极。它也属于金属-难溶盐电极，它的构造与甘汞电极类似。它的特点是在温度较高时电极电位仍较稳定，一般可用在250℃以下。

六、玻璃电极

玻璃电极可做成许多种离子选择电极，如氢离子、钠离子、钾离子等。这里仅以氢离子玻璃电极为例来研究这种电极。

氢离子玻璃电极是在工业上得到广泛应用的一种测量电极，它被用来测量溶液中浓度较低的氢离子，即所谓pH值。图2-6为它的结构示意图。厚玻璃管下部是一个玻璃球泡，球泡底部为厚度在0.03~0.1毫米之间的薄膜。这个玻璃薄膜是由特殊玻璃制成。在球泡里放入含有氯离子 Cl^- 和氢离子 H^+ 的溶液，一般由HCl与KCl等配成。它的 Cl^- 与 H^+ 的浓度都是一定的，称这种溶液为内参比液。在内参比液里插入一支银-氯化银电极做内参比电极，温度一定时它的电极电位是固定的。内参比电极也可用甘汞电极。

如果把氢离子玻璃电极插入含有氢离子的溶液中，它的电极电位就会随氢离子浓度[H^+]不同而改变，即对氢离子有选择作用。它和氢电极一样，可用来测量溶液中的氢离子浓度。玻璃电极内的内参比电极的电极电位是固定的，它仅与内参比液有关，在这里实际上仅起引线作用。对氢离子的选择作用靠玻璃膜来实现。当玻璃膜两侧都浸入含有氢离

子 H^+ 的溶液以后, 由于水化作用, 在玻璃膜表面形成约 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 毫米厚的水化层, 如图2-7所示。这时溶液里的氢离子 H^+ 和玻璃膜中的碱金属离子 M^+ (比如 Na^+) 在水化层表面发生离子交换, 并相互扩散。离子交换达到平衡后, 膜相和液相两相中原来的电荷分布发生变化, 玻璃膜两侧都出现电位差。实验和理论分析都指出, 玻璃膜两侧总的电位差, 即

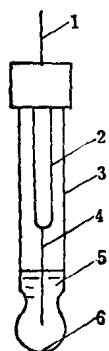


图 2-6 玻璃电极结构示意图

1—引线; 2—Ag-AgCl 电极; 3—厚玻璃管; 4—涂以 AgCl 的 Ag 丝; 5—内参比液; 6—玻璃薄膜

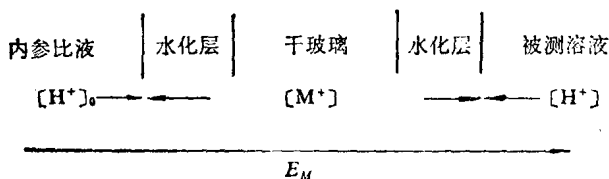


图 2-7 膜电位示意图

所谓膜电位, 用 E_M 表示, 它符合能斯特方程式:

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{[H^+]_0} \quad (2-4)$$

即:

$$E_M = -\frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{F} \ln [H^+]_0$$

式中 $[H^+]_0$ ——内参比液中的氢离子浓度;

$[H^+]$ ——被测溶液中的氢离子浓度。

当内参比液固定时, 式中第二项是常量, 这时膜电位仅与被测溶液的氢离子浓度有关。被测溶液的氢离子浓度 $[H^+]$ 愈高, 膜电位 E_M 愈大。这种情况可粗略理解为, 当氢离子浓度 $[H^+]$ 愈高, 由被测溶液进入水化层的带正电荷的氢离子愈多, 因此在它们的界面处形成的电位差愈大。

除了膜电位外, 再考虑内参比电极的电极电位 $E_{Ag, AgCl}$, 即得氢离子玻璃电极的电极电位:

$$E = E_{Ag, AgCl} - \frac{RT}{F} \ln [H^+]_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (2-5)$$

由于内参比液中氢离子浓度 $[H^+]_0$ 和氯离子浓度 $[Cl^-]$ 都是固定的, 因此在温度一定条件下公式 (2-5) 中头两项都是常量, 可把它们用一个温度的函数 $k(T)$ 表示, 即:

$$E = k(T) + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (2-6)$$

式中 $k(T)$ 在一定的温度下为常数。

从此式可看出, 氢离子玻璃电极的电极电位, 在温度一定的条件下仅与被测溶液中的