

电化学测量

概述

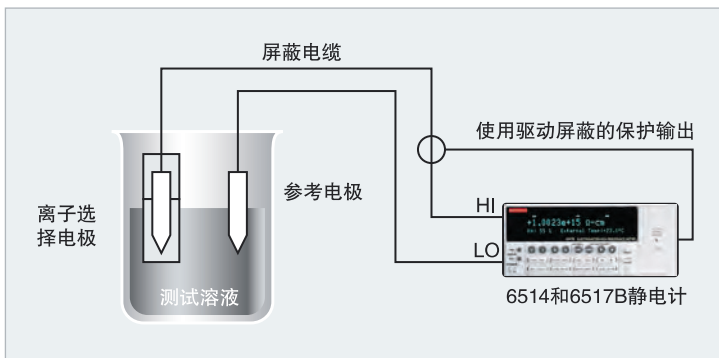
当确定电化学电极或电池的电势的时候，为了保证测量的准确度，测量必须在不从电池吸取任何可察觉电流的情况下进行。否则，从电池电极吸取的电流将会在电极的内阻上产生电压降并可能使电池极化。所以需要使用具有高输入电阻的电压表，例如静电计。

通常使用静电计来进行 pH 值的测量和其它离子选择电极的工作以确定特定离子的浓度。静电计还常常用来测量液体的电导率。本章将讨论与这些应用有关的一些基本测量原理。要记住，这些测量工作通常需要严格的恒温控制。

用离子选择电极测量

在需要连续测量离子的活动性时，这种测量特别有用。这种监测工作对于避免珍贵材料的损失或者检测工业过程的污水中可能存在的污染物质都是很重要的。

图 1. 离子选择电极的测量

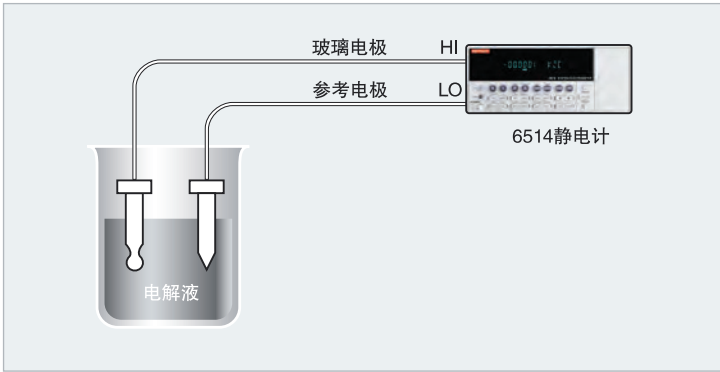


离子选择电极的电池电位直接随着离子活性的对数而变化。在室温之下，当等效离子的活动性改变 10 倍时，大多数离子选择电极的电位改变 57mV。这种对数响应在高达 8 个数量级的离子活性动态范围内保持恒定的精度。图 1 示出其典型电路。注意，离子选择电极的阻抗通常比参考电极要高，因此应当用屏蔽电缆将其连到静电计的输入高端 HI。可以用保护（前置放大器）输出来驱动屏蔽端，以提高响应速度。使用 6517B 或 6514 型静电计时，可以采用在外部连接到前置放大器的输出（如图所示）或者使用前面板上的电压保护功能来实现。

PH 值测量

任何 pH 电极系统（图 2）都可以看成是一个高值的电阻器（从 $1\text{M}\Omega$ 到 1Ω ）与一个电压源相串联。这个电阻是离子选择电极壁（通常为玻璃）和电解液（具有低活动性）的电阻之和。这个系统中的电位不能用普通数字多用表来测量。

图 2. pH 电极系统



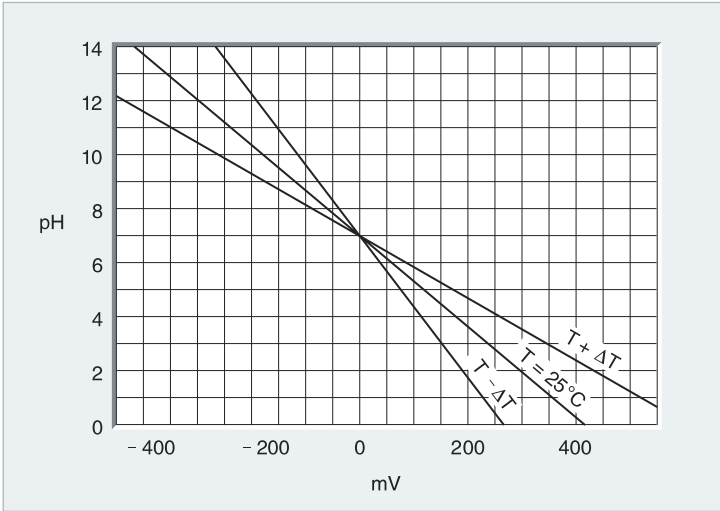
如果有电流流过，电极就会被极化。所以必须使用静电计来测量电极的电位，这时静电计从电极吸取的电流可以忽略。在与玻璃电极相连时，不对静电计进行零点检查。因为在进行零点检查时，仪器通常接近无穷大的输入电阻会降至 $10\text{M}\Omega$ ，这时产生的电流会使电极发生极化。

如果已知被测 pH 值的近似值，那么应当对电极进行标准化处理。使用两种缓冲溶液对系统进行定标。为了获得最好的准确度，这一步是必要的。例如，为了测量 6.5pH （在 25°C 时 29.6mV ）到 1pH （在 25°C 时 355mV ）之间的 pH 值，最好用一个 pH 值为 6、另一个 pH 值为 1 的两种缓冲溶液来进行校准。

电极放在缓冲溶液中时，静电计的电压读数可能和理论值相差几百微伏。此电压还与温度密切相关。在给定电池、给定温度的情况下，pH 值和电压的关系是线性的。例如，使用氯化亚汞电池作为参考电极，pH 值为 4.0 的理论电压在 25°C 时为 177.5mV 。其它的参考电极，例如银氯化银电池，将会给出略有不同的电压。参考电极不随 pH 值改变，

所以可以采用测量已知缓冲溶液的方法来对其测量结果进行修正。使用适当的变换数据可以将测量到的电极电压变换为 pH 值。图 3 是典型的毫伏电压差与 pH 值的关系曲线。

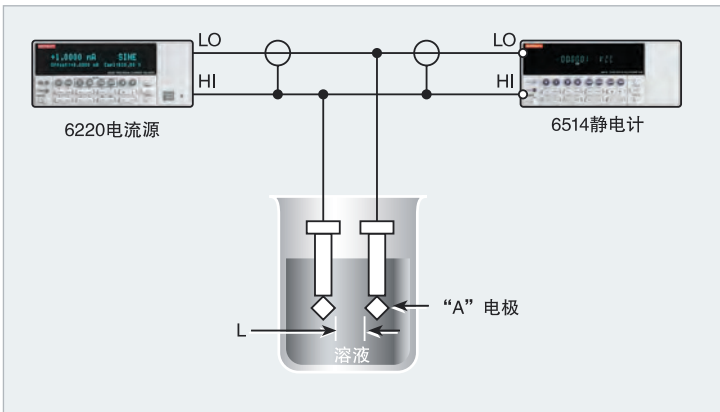
图 3. 不同 pH 值下的电极输出电压



电导率单元 (Conductivity cell)

如果离子浓度非常低，测量许多化学溶液的电导率是很困难的。在这种情况下，可以使用静电计电压表和电流源来进行测量。图 4 示出了典型的配置情况。

图 4. 电导率单元的测量



溶液的电导率对杂质的存在是很敏感的。这就意味着电导率的数值随存在杂质的不同而异，而不只是一个特征常数。所以不需要高的准确度，测试设备也不需要很精细。

与 pH 值测量的情况一样，应当使电流尽可能地低。还可以交替变化其极性以避免电极的极化。

必须牢固地安装单元的电极，以避免其振动和移动而产生噪声和干扰。此外，将引线屏蔽也有助于降低干扰。

每个单元都有其特定的常数，该常数是电极之间导电溶液的体积的函数。当电极面积非常小而溶液的电导率非常低时，静电计是非常有用的。要进行可靠的测量，温度控制是非常重要的。

电导率可以由已知的电流值 (I)、电压读数 (V)、电极的面积及其之间的距离计算出来：

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{L}{A}$$

其中： σ = 电导率（西门子 / 厘米）

A = 电极的表面积（厘米²）

L = 电极间的距离（厘米）