



工业pH计电极
使用中常见问题分析与处理
陶维

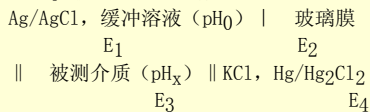
字体:[大][中][小]

编者：本文简要介绍了 pH计电极测量的电化学原理，针对南京东方化工有限公司在线检测pH计电极使用中的常见问题，分析了温度、微渗压、介质酸碱度、敏感玻璃膜活性、信号电缆对地阻抗、环境磁场等影响因素，总结了常见问题的处理方法及日常应用中的注意事项。

在化工生产中，大多数反应在液相中进行，其中间产物和最终产品的酸碱度往往是影响生产过程质量的重要因素。因此，介质酸碱度的在线监控对稳定工艺过程、提高产品质量、降低原料消耗、减少设备腐蚀等起着重要作用。工业酸度计作为连续检测溶液酸碱度的仪器，其发信部分——电极（工作电极与参比电极）的应用是仪器能否获得正确参数的关键。以下针对南京东方化工有限公司在线检测pH计电极使用中的常见问题和处理方法进行分析。

1、电极测量的电化学原理

pH玻璃电极（工作电极）、参比电极（以甘汞电极为例）和被测介质构成一个化学原电池，其电势表达式为：



式中：E₁——玻璃电极内电极电位；

E₂——玻璃膜内边界电位；

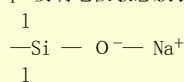
E₃——玻璃膜外边界电位；

E₄——参比电极电位。

原电池电动势：

$$E = (E_1 - E_4) + (E_2 - E_3)$$

pH玻璃电极敏感膜表面结构为：



浸在水溶液中一段时间后，Na⁺将与溶液中的H⁺发生离子交换，形成一层很薄（约10⁻⁴mm）的硅酸水化层（H⁺G1⁻）。膜电位（E₂-E₃）由缓冲溶液和介质溶液以及水化层中的H⁺活度决定，其关系符合能斯特方程式：

$$E_M = K + X \text{pH}$$

由此，原电池电动势可表示为：

$$E = E_0 + \dots \times \text{pH}$$

可见，单位pH值的改变会引起原电池电动势的改变，这一转换关系称为特性互异。

2、影响电极使用的原因分析

2.1温度因素

2.1.1温度对玻璃电极的影响

1. 由原电池电动势表达式可以看出，电极电位与溶液温度成正比。在电极标定使用温度范围内，一般可以通过温度电极（pt100或pt1000）在转换器反馈电路中以加补偿。

2. 玻璃电极有很高的内阻（工业用玻璃电极电阻一般小于500MΩ），其大小不仅与玻璃膜的成分和厚度有关，同时与温度有关（成指数关系，温度每降低10℃，阻值约增大1倍）。

3. 高温下会促使敏感玻璃膜表面水化层中的可溶部分溶解，影响电极电位，导致电极老化。其老化周期取决于介质成分及温度，相同介质中，假设25℃下活性周期为100%，80℃下则为20%，而120℃下仅有5%。

2.1.2温度对参比电极的影响

1. 在环境温度较高的情况下，流式可充式参比电极内部（充满饱和KCl溶液）常会有KCl结晶析出，造成参比电极液接电位不稳定；同时，结晶可能堵塞电极底部陶瓷塞，致使电解液不能渗出到测量溶液中而阻断电通路。

2. 甘汞电极易受温度变化影响，应避免应用于高温或温度波动较大的介质，而银-氯化银电极工作温度可以高得多，具有较高的稳定性。

2.2流式参比电极微渗压的影响

参比电极底部的陶瓷塞在电路上产生一个中间阻抗，当此阻抗大于0.1MΩ时，会导致参比电极电位不稳定或漂移。非常污浊的介质污染电极表面，会阻塞陶瓷塞。

对于流式参比电极，电通道的形成依靠电极内电解液的微渗压，使电解液渗入测量溶液。当介质压力或浓度较高以及补液通道不畅，或有气泡存在等情况时，都可能阻碍电解液的外渗，增大电通路中间阻抗，如果介质反渗入电极，则污染盐桥，甚至可能与电解液或内电极发生化学反应（例如：AgCl+硫化物→Ag₂S）而使电极中毒。

2.3溶液酸碱度对电极的影响

玻璃电极在pH2~pH9以外不具备良好的线性关系，在强酸性溶液中易形成大量水合氢离子H₃⁺O，使到达电极表面的H⁺数目相对减少，pH值增大。在强碱介质中的Na⁺也会参加溶液中的H⁺与电极水化层上的H⁺的交换过程，导致玻璃电极电位升高，pH值偏低。

另外，在强氧化性介质中，敏感玻璃膜中碱性物质（主要为一价阳离子）损失，使水化层受到破坏，会引起电极中毒。可选用抗酸性电极，其制造过程中采用的特殊工艺措施（特别的添加离子配方），增强了玻璃膜抗酸中毒能力，同时其电极零电位对应pH₀=2，从而使酸性范围内的线性得到校正。

2.4敏感玻璃膜的活性

当玻璃电极内溶液pH值与外溶液pH值相等时，玻璃膜两边电位差应为零，但实际上存在一不对称电位E_a，其大小与玻璃的组成、厚度及制作条件

有关。将玻璃电极在蒸馏水或酸性溶液（0.1N稀盐酸）中浸泡24h后，玻璃膜表面会形成一层水化层，从而使Ea大大降低，此时电极处于活性状态。相对应的，称Ea较大时为电极老化。为了使测量准确，玻璃电极使用前应活化，使用中也必须定期活化。

2.5信号电缆对地阻抗

由于电极产生的电动势E范围很小（每个pH对应60mV），要想保证测量精度，就必须使测量系统内阻远远大于原电池内阻。玻璃电极内阻在20℃时高达100MΩ，转换器输入阻抗可达10¹²Ω，连接电极与测量系统的同轴电缆也是高阻抗的（大于10⁷Ω）。若电缆连接插头上被污染或进水、电缆被腐蚀或破损导致阻抗降低，将使信号在传递过程中被短路，从而不能正确测量。

2.6环境磁场干扰

由于玻璃电极的电阻特别大，微小的电磁感应都会造成一个电压降而附加到E上，造成测量误差。

3、常见故障的处理方法

3.1玻璃电极老化

现象：响应滞后；灵敏度下降；零漂。

处理：1. 定期进行电极校正。

2. 电极活化：老化的电极可浸泡在1M醋酸和1M氯化钾的混合溶液（1:1）中，活化10min后取出清洗干净。老化情况不严重的电极，可浸泡在蒸馏水或0.1N稀盐酸溶液中活化24h。

3.2玻璃电极污染

现象：灵敏度下降；测量偏差。

处理：1. 电极上碱性沉淀物可在稀盐酸溶液中清洗去，然后用蒸馏水清洗干净电极。

2. 附着在电极上的油脂可用热水及家用洗涤剂清洗，或用纱布擦洗。

3. 胶质污物可用强盐酸溶液清洗，洗后注意用蒸馏水将电极清洗干净。

4. 当用酸、碱性溶剂或有机溶剂进行清洗后，应将电极在蒸馏水中浸泡一段时间，以便使被破坏的水化层恢复。

3.3参比电极污染（陶瓷塞堵塞）

现象：测量值偏高；指示不稳定。

处理：可用热水和家用洗涤剂清洗；油性或碱性污物可用有机溶剂（如酒精）或稀盐酸溶液清洗；若污染较重，可用软毛刷刷洗或用滤纸条擦拭。对于非流式电极，可将电极置于80℃电解液中，直至电解液变凉。

3.4参比电极中毒

现象：错误指示；指示不稳定；无法校正。

处理：若仅是参比电极内电解液污染，则更换电解液；非流式电极或内电极中毒，则需更换电极。

3.5信号电缆对地阻抗降低（ $<10^7\Omega$ ）

现象：指示不稳定、跳变；显示超范围，无法测量。

处理：更换电缆，用电吹风烘干电缆插头或接线盒。

4、电极实际应用中的经验

4.1迅速判断电极是否良好

1. 玻璃电极：与一支已知良好的参比电极配套与转换器连接，以两种标准缓冲液测试，分别读出mV和pH，检验是否为60mV/pH。

2. 参比电极：与另一支已知良好的参比电极配套与转换器连接，待测电极接工作电极端子（注意两电极必须为同类参比系统），将两电极同时浸入一种缓冲溶液，通过“调零”操作，转换器上应能读出稳定的0mV（pH7）。

4.2电极保护

1. 定期校正：电极在使用过程中应定期校正，以确保测量值的准确，同时通过状态检查可及时发现故障，校正周期视应用情况而定。玻璃电极不完全是能斯特响应，用于校正的标准溶液pHS应尽量靠近测量介质pH_x。

2. 定期活化：电极使用一段时期后，应主动拆下进行活化，同时更换另一套电极使用，如此轮换使用可延长寿命，更换周期应低于老化周期1~2个月。

3. 长期浸泡会由于玻璃膜中可溶部分溶解而导致玻璃膜氢功能减退，因此如果玻璃电极长期不用，以洗净后干燥保存为好。

4. 对于已老化或中毒后经活化处理的电极，最好不要再用于介质环境较差、检测要求较高的工艺条件，可改用于水介质的pH检测，这样能使电极得到充分利用并延长其使用寿命。当电极灵敏度低于25mV/pH时，则不宜继续使用。