

# 电化学复用仪的设计及应用

于天仁 方建安

(中国科学院南京土壤研究所)

## (一) 目 的

电化学分析方法是利用在电极—介质界面上进行的电化学反应分析介质的化学组成的一种方法。电化学方法已有一百多年的历史,但是它的广泛应用则是本世纪四十年代以后的事。在现在,它已发展成为电化学和分析化学相结合的一个学科分支,并已在自然科学的许多领域包括生物、医学、农学、地学和环境科学等中得到广泛的应用。

电化学分析中的主要工具有二。一为电极,这是进行电化学反应的场所。有关的物质在电极上进行反应,并从而产生一个电讯号。另一为测量仪器,用以测量电极上的电讯号。根据电讯号的性质的不同,设计出了电导(电阻)仪、电位仪、伏安(极谱)仪等。

这些电化学测量仪器尽管因为使用的目的不同,因而测量电路各异,但是它们之间也有许多通用的东西,例如高阻抗直流放大器、测量结果显示器、电源和机壳等,这些部件往往占了仪器的相当大的部分。如果能有一台通用的仪器,将几种仪器组合起来,达到一仪多用的目的,显然能够大大地节约材料。

这种通用的仪器(复用仪)在各种现场测定中具有特殊重要的意义。各种天然体系例如水、土壤、生物等的一个重要特点是其性质易变。在自然条件下,它们是处于一种动态平衡。当取样后携至实验室进行分析时,由于环境条件发生了变化,许多性质也随之而变,所以测得的结果往往不能代表其原有的自然状况。因此,近年来发展了许多进行现场测定的电化学方法,其中也包括利用先进的电子技术设计的各种携带式和袖珍式测量仪器。但是,由于对许多天然体系需要测定多个项目,因此需要携带两三件仪器。如果能有一个携带式的复用仪,显然要方便得多。至今,国外还没有这种类型的仪器。

中国科学院南京土壤研究所在六十年代初设计了一种用电子管直流放大器为基本元件的携带式复用仪<sup>[1]</sup>,这个仪器配用一个附加装置后还可作比色之用。在以后以及七十年代,有的研究单位和工厂根据这个设计思想,制造了以静电计管直流放大器为基本元件的复用仪。近年来有两个情况使有必要和可能设计一种更为新型的仪器。电化学方法的发展使测定的项目扩大,精密度提高<sup>[2]</sup>。高阻抗的结型场效应管、大规模集成电路和液晶数字显示器元件等的普及化,使有可能制成更轻便而精度更高的测量仪器。这就是现在重新设计一种新型电化学复用仪的基本原因。

## (二) 内 容

注:ECM—1型袖珍式电化学复用仪已由江苏金坛分析仪器厂生产。

### (1) 毫伏计

待测介质的各种性质经过有关的电极转换成电位、电流或电导讯号。其中,电位是基本的,也是应用得最多的,而且电流和电导也是通过电位的测量进行测量。所以,电化学复用仪的核心是高输入阻抗的毫伏计。

各种离子选择性电极都有很高的内阻。其中,最常使用的玻璃pH电极的内阻常达 $10^8$ 欧姆的数量级。这样,为了使测量误差不大于0.1—0.2%,毫伏计的输入阻抗需要保持在 $10^{11}$ 欧姆以上。此外,在许多电位法分析中需要区分出0.1毫伏的电位差异,这也是在设计时需要考虑到的。

### (2) 伏安计

在环境检测中,水的化学需氧量(COD)是一个经常测定的项目。化学需氧量的传统的、经典的标准测定方法是化学法。原理是使水与过量的氧化剂如高锰酸钾或重铬酸钾在一定的温度下反应一定的时间,然后测定剩余的氧化剂。近年来发展了许多自动化的测定方法,但是这些方法其中包括所谓库伦法所根据的基本原理仍然没有变。这些方法在实际应用时的缺点是在采样和运输时水的性质易于发生变化。在理论上,因为方法是基于水中的还原性物质与强氧化剂在高温下起反应,这时的氧化条件与溶于水中的大气中的氧比较起来要强得多,所以测得的所谓化学需氧量比在自然条件下能够实际消耗的氧量要高得多。

化学需氧量实际上就是还原性物质的含量。所以测定原理与土壤中还原性物质的测定相同。在所设计的复用仪及其有关的方法中,将固体的石墨电极或玻璃碳电极直接插入土壤或水中,在电极上加一适当(0.35伏或0.7伏)的正电压,使还原性物质在电极上进行氧化,从而产生一扩散电流。根据伏安法的原理,电流强度与还原性物质的浓度成正比,即与化学需氧量成正比。

这个方法的原理与溶解氧的测定原理相同,不过在后一情况下是氧在铂电极上进行还原。在土壤研究和水质检测中,溶解氧也是一个经常测定的项目,所以设计仪器时也考虑了这个需要。

伏安计中所需要的电压是由一个用场效应管组成的恒流源供给。调节流经标准电阻上的电流,可以得到不同的电压。扩散电流通过标准电阻时产生的电压降由毫伏计检测。配用不同的标准电阻,可以适应不同的电流灵敏度的需要。

### (3) 电导计

现有的电导仪都是交流式的。使用交流电导法的目的,是为了避免直流电流使电极发生极化而引起的测量误差。但是实际上各种直读式电导仪中所产生的交流电源都含有或多或少的直流成份。而且,在测量电路中以及在电极表面上还有一些电容。这些,都可引起测量误差。

四电极直流电导法的原理在化学上是早已知道的。其原理是,在两支外电极之间加一电压,使通过测量回路产生一电流,这个电流在两支内电极之间产生一个电位降,其值与内电极之间的溶液电阻成正比。因此,很易根据欧姆定律算出电阻(电导)值。

这个方法中的主要问题,是外电极上的极化作用。极化的结果产生一个极化电阻和一个极化电动势。前者改变了测量回路的电阻,后者使原来加到电极上的电压发生了改变。因为极化作用需要很长的时间才能达到动态平衡,所以在测量时需要很长的时间才能得到稳定的读数。如果想克服这些问题,需要在电极、电流和测量回路方面进行许多考虑。这是长期以来这个方法未能得到广泛应用的基本原因。

在所设计的电化学复用仪中,外电极间的电流是由场效应管组成的恒流源供给。这时电流不因电极极化而变,因此可以立即得到稳定的读数。配用所设计的电导池后,可以根据电流读数和内电极之间的电位降读数,很方便地计算待测溶液的电阻。因为测定中所根据的是简单的欧姆定律,所以大大地减少了误差来源,其精密度主要决定于两次电位读数的精密度和两支内电极之间的“不对称电位”读数(其值一般很小)的精度。这样,很易达到1%的测量精度,这是一般的交流电导仪不能达到的。

### (三) 要 求

因为所设计的复用仪既在实验室使用,又能携带到现场使用,所以体积小、重量轻、耗电少就成为首要考虑的问题。因此,必须采用低功耗的运算放大器、CMOS 双积分 A/D 转换器和液晶显示器等器件。此外,因为在野外使用时环境的温度、湿度、灰尘等的影响较实验室内者大得多,而且进行修理的条件也较差,所以必须充分考虑牢固耐用问题。

在毫伏计部分,对于上节所提到的 $10^{11}$ 欧姆的输入阻抗和0.1毫伏的分辨力,根据现有的元件情况,从原理上说不难做到。但是在实际上,却需要对元件的挑选和制作工艺给予充分的注意。

在伏安计部分,主要的问题是测定结果与待测物质的实际浓度之间是否成线性关系。这是由于待测体系的特点所决定的。根据伏安法的原理,如果待测物质的伏安曲线上有一个“坪”区,则当选用一个适宜的外加电压时,即使测量回路的电流在标准电阻上产生的电位降引起工作电极电位的改变,也不致对扩散电流有明显的影响。溶解氧的测定基本上属于这种情况。但是当测定土壤中的还原性物质或天然水的化学需氧量时,因为土壤和水中的各种还原性物质的组成甚为复杂,所以其伏安曲线上没有明显的坪区。这样,当标准电阻上的电位降不同时,因为加到工作电极上的实际电位也有所不同,所以同一浓度的还原性物质所产生的扩散电流也随之不同。这在测量时的具体表现是,如果所用的“灵敏度”档不同,则测出的扩散电流的数值可以不同,或者用同一灵敏度档所测出的电流不与待测物质的浓度成直线比例关系。对于结构简单的便携式伏安计,这种影响是难以克服的。为了尽量减小这种影响所造成的不便和测量误差,要求电流读数不超过20~30,即标准电阻上的电位降不超过20~30毫伏。这样,要求读数能区分出0.1毫伏,以使读数误差在3~5%以内。

在电导部分,主要的问题是恒流源所能提供的电流的大小。各种天然水的电导的差异很大。如果水的电导很高,例如海水,则需要有较大的电流,或者电导池中内电极之间的距离较大,才能得到足够大的内电极间电位降读数。如果水的电导很低,例如雨水,则需要情况相反。在电导池的设计中能够变动的范围有限,而且一种电导池既经制成就难以再变动。所以为了适应各种天然水的测定的需要,以使恒电流的可调范围尽可能地广为宜。挑选适当的场效应管,电流可以大到约3毫安。调节恒流回路中的电阻,可使电流小到20~30微安。

### (四) 应 用

本仪器既可在野外使用,也可在实验室使用。现在电化学分析已经成为分析化学中的一个重要分枝。随着方法的发展,能够用电化学复用仪测定的项目愈来愈多。关于一般的电化学分析,可参阅文献<sup>[3]</sup>。适用于土壤和水等天然体系的可参阅文献<sup>[2]</sup>。以下举几个例子。

在电位法方面,近年来离子选择性电极的迅速发展为电分析化学开辟了广阔的前景。这种方法对于现场测定具有特殊的意义。因为在许多情况下,仅需将电极直接插入待测体系,即可得到测定结果。关于离子选择性电极在土壤科学中的应用,已有文献评述<sup>[4]</sup>。

在伏安法方面,除了前述的溶解氧、还原性物质和化学需氧量以外,看来电流滴定法有广泛应用的价值。例如,氯离子和硫酸根都可用电流滴定法精密地测定,而这两种离子是在许多天然体系中普遍存在的。

在直流电导法方面,除了作为一种分析方法以外,还可以利用 Wenner 法的原理,用改变插入地面的四支电极间的距离的办法,测量不同深度的土层的电导率,而不必挖坑后分层采样<sup>[2]</sup>。这对于野外调查来说显然是很方便的。

综上所述,尽管随着科学技术的发展,电化学复用仪的具体结构将会不断改进,但是这种一仪多用的基本原则,似乎具有很大的意义。而且,其应用的方面也将会随着电分析化学的进展而不断扩大。

#### 参 考 文 献

- [1] 于天仁等,土壤的电化学性质及其研究法,第7章,科学出版社,1965。
- [2] 于天仁、张效年等,电化学方法及其在土壤研究中的应用,第14章,科学出版社,1980。
- [3] B. H. Vassos and G. W. Ewing, *Electroanalytical Chemistry*. Chap. 13, John Wiley, N.Y. 1983.
- [4] T. R. Yu, Application of ion-selective electrodes in soil science. *Ion-selective Electrode Review*, 7:165-202, 1985.

## 土壤自动灌溉控制装置

赖自炎

(南京农业大学)

一些菜园地和设施栽培中,需要进行自动灌溉。某些实验,需要保持土壤一定湿度,有了自动灌溉控制装置,便可实现。这里介绍一种装置电路,元件不多、装置不太复杂,易于安装,可供自动灌溉和模拟科学实验应用。

电路和自动灌溉工作原理。根据土壤湿度大,电阻小导电能力强,反之就弱的原理,可以做到自动灌溉和土壤湿度的控制目的。装置电路见图1,主要由电源变压器(B)、稳压电路、传感器(A、B)、射极输出器、施密特触发器、指示表头(M)、高灵敏度继电器(J<sub>1</sub>)、交流继电器(J<sub>2</sub>)和电动机(D)、水泵(S)等组成。W<sub>1</sub>是调零电位器, W<sub>2</sub>是自动灌溉或者湿度控制电位器,其上配置经校正后绘制的湿度刻度盘。K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>分别为湿度测定和湿度控制开关,1位为湿度测量位置,2位为湿度控制位置。A、B为传感器,A、B之间距离应固定。当要进行自动灌溉时,开关K<sub>1</sub>、K<sub>2</sub>均在2位。如果土壤水分低于预定值(通过调节W<sub>2</sub>)时,土壤电阻大,BG<sub>1</sub>基极电流很小,不足驱动BG<sub>1</sub>导通,BG<sub>1</sub>处于截止时,BG<sub>2</sub>、BG<sub>3</sub>也截止。但BG<sub>4</sub>通过R<sub>3</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>分压使BG<sub>4</sub>基极获得足够电流进入饱和导通,BG<sub>4</sub>集电极有电流流过