

DMP—1型袖珍式数字pH/mV计

谢 广 源

(中国科学院南京土壤研究所)

一、概 述

在土壤学的研究中pH是土壤中影响范围极为广泛的一个化学指标。它与土壤的形成过程和土壤中各种养分的有效性的关系很大,有助于预测土壤的化学性质和微生物学性质,是土壤常规分析中的一个重要项目。土壤pH的测定在电测法中一般有两种方法^[1],即土壤pH的室内测定和土壤pH的野外测定。土壤pH的室内测定步骤一般是将风干土磨碎过筛按一定比例和蒸馏水配成土壤悬液,然后将pH电极放入悬液中,略加摇动后由pH计或离子计直接读出pH值。但是用风干土测得的结果和田间(或现场)实际情况有所不同,因为测量土壤pH是一个很复杂的问题,影响土壤pH测量的因素又很多,采用土壤pH的野外测定(田间或现场直接测量)就可以克服室内测定的不足。土壤pH的野外测定反映了土壤田间(或现场)的实际情况,为研究土壤中离子的动态变化提供了手段。过去,由于电子器件体积大、功耗高限制了小巧的便携式pH计的制作,较大的实验室pH计又给田间(或现场)测试带来了许多不便。随着电子技术的发展,高输入阻抗的元器件大量出现,低功耗的大规模集成电路与液晶显示器的广泛应用,制作袖珍式pH计已成为现实,为土壤pH的野外测定带来了方便。

为此,我们在1984年试制了精密级 DMP—1 型袖珍式 pH/mV 计。该仪器具有体积小(159×90×39毫米)、重量轻(420克)、功耗低(小于70毫瓦)、输入阻抗高(大于 1×10^{12} 欧姆)的特点,仪器外形如图1所示。它适用于田间(或现场)进行土壤pH的野外测定。

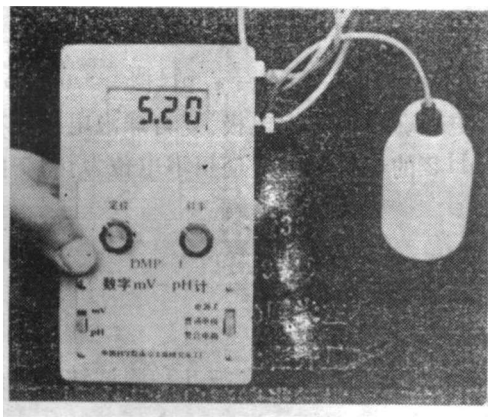


图1 仪器外型

二、仪器原理和特点

DMP—1 型袖珍式数字 pH/mV 计是由测量电池、高阻抗放大器和 $3\frac{1}{2}$ 位A/D转换器及LCD(液晶显示器)组成。

1. 测量电池 测量电池由指示电极、参比电极和溶液组成。指示电极的电位随溶液的pH值而变化,参比电极的电位是固定的。电池电动势E与离子活度之间的关系是:

$$E = E^{0'} + \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+}$$

式中 $E^{0'}$: 起始电位,它包括指示电极的零电位,参比电极的电位和液接界电位;

R : 气体常数 8.3143 焦耳/度·摩尔; T : 绝对温度 $273+t(^{\circ}\text{C})$

F : 法拉第常数 96487 库仑/克当量; a_{H^+} : 氢离子活度。

$\frac{2.303RT}{F}$: 称为电极的理论斜率, 一般用 S 表示。

溶液中氢离子活度的负对数表示 pH 时则公式写为: $E = E^{\circ'} - S \text{pH}$

由于国家计量部门已经用氢电极精确地确定了若干种标准缓冲溶液的 pH 值, 可以把它们视作“活度标尺”, 所以未知液的 pH 值与标准缓冲溶液相比较后即可求得。

2. 高阻抗放大器^[2] 由于 pH 玻璃电极的内阻很高(一般在 $10^7 \sim 10^9$ 欧姆数量级), 如果测量精度为 0.1% 则仪器输入阻抗必须大于 10^{12} 欧姆。因此, 为了保证仪器的测量精度, 必须采用高阻抗放大器与之配套。高阻抗放大器由结型场效应管、运算放大器、恒压源、恒流源组成。仪器框图如图2所示。

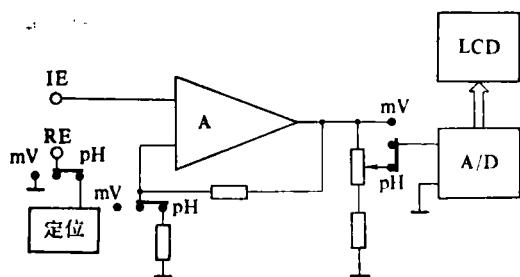


图2 仪器框图

场效应对管构成高阻抗输入的源极输出差动级, 由恒压、恒流源供电。其差动级做为运算放大器的输入端并进行深度的电压串联负反馈, 使仪器的稳定性和零点漂移等性能进一步得到了改善和提高。同时也起到了高阻抗输入低阻抗输出的变换。

在高阻抗放大器中设置了定位调节器和斜率调节器。使用 mV 测量时放大器的放大倍数是1倍, 使用 pH 测量时放大器的放大倍数是2倍, 经斜率调节器后符合指示电极的转换系数。

3. A/D 转换器和液晶显示器(LCD) 本仪器的A/D转换器是应用双积分原理来进行模数转换的。通过分别对被测溶液的信号电压和基准电压的二次积分, 将输入信号电压转换与其平均值精确成正比的时间间隔, 用计数器测出这个时间间隔内的脉冲数经译码和驱动电路可得到被测信号电压的数字值, 此过程均在集成电路7126内完成。它直接驱动 $3\frac{1}{2}$ 位液晶显示器显示。

本仪器的特点是袖珍式携带方便且精度高, mV 档: $\pm 1\text{mV} \pm 1$ 个字; pH 档: $\pm 0.01\text{pH} \pm 1$ 个字。能适应多种 pH 电极, 如平板电极、锥形电极、普通球泡电极、复合球泡电极等在同一台仪器中使用, 既能使用指示电极中零电位为 $\text{pH} 2$ 的电极, 也能使用零电位为 $\text{pH} 7$ 的电极, 这给使用者配置电极和工作带来了方便。

三、测试结果与讨论

1. DMP-1型袖珍式数字 pH/mV 计采用二点校正法标定, 现把几种测试结果举例如下*。

(1) 在缓冲溶液中反复交错测定 I. 测定条件: $\text{pH} 4.01$ 和 6.86 缓冲溶液标定, 用上海

* 测试结果由我所电化研究室潘淑贞同志提供。

表1 I 条件下测定的 pH 值

溶 液 pH	测 定 次 数				平均值	误 差
	1	2	3	4		
4.01	4.01	4.01	4.02	4.01	4.01	0
A	5.20	5.21	5.21	5.20	5.21	
6.86	6.85	6.85	6.87	6.85	6.86	0

注：A为自配的溶液。

电光器件厂 231 型玻璃电极。测定结果列于表 1。I。测定条件：pH4.01和 6.86缓冲溶液标定，用江苏电分析仪器厂复合玻璃电极。测定结果列于表 2。

(2) 在土壤溶液中反复交错测定 测定条件：pH4.01和 6.86 缓冲溶液标定，用上海电光器件厂 231 型玻璃电极。测定结果列于表 3。

2. 讨论。以上测试结果表明仪器输入阻抗高，具有较高的精密度和好的稳定性。

仪器和其它离子选择电极配合经标定后可以直接测定一价离子的pX值。仪器可以进行氧化还原电位的测定，也可以用标准曲线法、标准添加法、已知减量法等方法测定溶液的浓度。因此，仪器除测定土壤pH、氧化还原电位以外，还适合于化工、环境保护、湖泊、医学等方面在实验室或现场测定被测物质的pH值或电位。仪器也可以做为一只满度为 2 V 的高阻抗直流数字式电压表使用。

参 考 文 献

- [1] 于天仁、张效年等编著：电化学方法及其在土壤研究中的应用，科学出版社，1980。
[2] 方建安、周国祥等编著：离子选择性电极测量仪器，江苏科学技术出版社，1984。

注：如需购买DMP—1型袖珍式数字pH/mV计，请与中国科学院南京土壤研究所开发公司联系。

(上接第147页)

关($p < 0.01$)。背景区则二者相关性很差。被污染的河流、沿海底泥也能使T₃菌发光度降低而显示其生物毒性。

参 考 文 献

- [1] 顾宗藻等，用生物发光光度计测定污染水体生物毒性，环境科学，4 (5):30,1983。
[2] A. A. Bulich and D. L. Isenerg, ISA Transactions 20(1): 30, 1981。
[3] Tchan.Y.T. et al., Soil Biol Biochem., 7:30, 1974。
[4] Tchan. Y. T. et al., Acta Phytopathologia Academide Scientiarum Hungarical, 12:3, 1977。

表2 II 条件下测定的pH值

溶 液 pH	测 定 次 数				平均值	误 差
	1	2	3	4		
4.01	4.02	4.01	4.02	4.02	4.02	+ 0.01
B	5.15	5.17	5.17	5.17	5.17	
6.86	6.87	6.86	6.87	6.86	6.87	+ 0.01

注：B为自配的溶液。

表3 土壤溶液的pH值

土样号	测 定 次 数				平均值
	1	2	3	4	
1	4.56	4.57	4.55	4.55	4.56
2	4.45	4.45	4.45	4.45	4.45
3	5.49	5.49	5.48	5.48	5.49
4	5.07	5.06	5.05	5.08	5.07
5	8.69	8.70	8.69	8.71	8.70
6	8.93	8.90	8.90	8.91	8.91
7	6.50	6.50	6.52	6.51	6.51
8	4.71	4.69	4.69	4.69	4.70