

pHS-3C型精密pH/mV计 与自动电位滴定计的研制

方建安 杨坤玺

陈国铭 潘江生 孟法林

(中国科学院南京土壤研究所)

(南京第三分析仪器厂)

摘 要

本文介绍了一种研制的pHS-3C型精密pH/mV计与自动电位滴定计,并叙述了它的特点、组成及与设计有关的问题;还重点介绍了在测定电极电位后,利用可存计算公式的计算器计算溶液中的pH值与离子浓度值的方法。

pH/mV计在科学研究、大专院校、环境保护、医药卫生、工业和农业等国民经济中都得到了广泛的应用。目前实验室常用的精密pH/mV计一般虽具有较高的pH测量精度(精度为 $0.01\text{pH} \pm 1$ 个字),但mV档最小读数为1mV,在与各种离子选择性电极配套测定溶液中相应的离子浓度时,电位误差1mV,对一价离子电极而言,产生3.9%的活度误差;对二价离子电极将产生7.8%的活度误差。新研制的pH/mV计能保证离子选择性电极测定活度(或浓度)的相对误差在1%以内,要求mV档的测量精度能达到0.1mV。这样,此仪器除了作溶液的pH精密测定外,还可以与离子选择性电极配套,采用二点校正法、标准曲线法、标准添加法和Gran作图法等测试技术,测定溶液中的离子含量,成为一台精密离子计。

我们所设计的新型pH/mV计,既是精密pH计(0.01级),又是精密的离子计,还能与DAB-1型数字自动滴定管配套作预设终点的电位自动滴定。仪器还提供mV信号输出,供记录仪记录完整的滴定曲线。具有一机多用的功能。

一、仪器的原理、组成及与设计有关的问题

pHS-3C型精密pH/mV计由测量电池(电极与溶液)、高阻抗直流放大器、斜率校正器、定位调节器、滴定终点预设电路、滴定终点控制电路、四位半数字电压表和电源等部分组成。如图1所示。

(一)测量电池与测量原理

测量电池由指示电极(玻璃pH电极)与参比电极(甘汞电极或Ag—AgCl电极)浸入溶液(标准溶液或试液)中组成。指示电极的电位是随溶液中氢离子浓度(pH)的变化而变化,而参比电极的电位与氢离子浓度(pH)

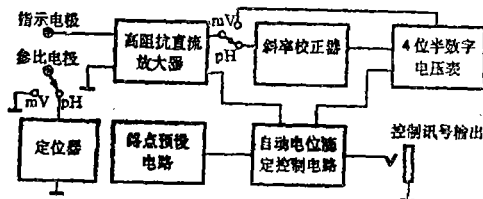


图1 仪器组成原理框图

的变化无关。则测量电池的电动势 E 为:

$$E = E^\circ + (2.3026RT/F) \lg a_{H^+} = E^\circ - s \text{pH}$$

式中: E (mV) 为起始电位, 在一定温度和测量条件下可认为是一个常数; $R = 8.315$ 焦耳/克分子度, 为气体克分子常数; $F = 96496$ 库仑/克当量, 为法拉第常数; $T = 273 + t^\circ\text{C}$ 为绝对温度; a_{H^+} 为氢离子活度。

如果要使仪器直接显示溶液的pH值时, 首先用标准溶液 pH_s 进行定位(在斜率校正的基础上), 抵消Nerst公式中的 E° , 使仪器的显示值与标准溶液的实际pH值相同。这时电极在标准溶液中电位(E_s)为:

$$E_s = (-2.3026RT/F) \lg a_{H^+} = -s \text{pH}_s, \quad \text{则 } \text{pH}_s = -E_s/s$$

在测定样品溶液pH时, 仪器读数为: $\text{pH} = \text{pH}_s - (E - E_s)/s$

现有的各种pH计都是根据这个原理设计制作而成的。

(二)高阻抗直流放大器

1. 输入阻抗与输入电流指标的确定

仪器与高内阻pH测量电池进行测量时, 由于输入级参数带来的测量误差主要来自两个方面, 即电极的高内阻与仪器输入阻抗的分压产生的测量误差和输入电流在高内阻电极上产生压降所造成的测量误差。因此要求放大器具有高的输入阻抗和小的输入电流。只有当输入阻抗远大于电极内阻时, 加到仪器输入端的电动势才近似等于测量电池上的电动势, 否则产生测量误差 N , 其值取决于输入阻抗 R_i 与测量电池内阻 r_i 的比值: $N = 1/(1 + R_i/r_i) \times 100\%$ 所以当 $R_i/r_i = 10^3$ 时, $N \approx 0.1\%$, 故仪器的输入阻抗必须大于电极内阻的 10^3 倍。如果以玻璃电极的最大内阻 10^9 欧来考虑, 则仪器输入阻抗必须大于 10^{12} 欧。输入电流应控制在 10^{-12} A数量级。因此, 采用金属封装的DG3140(CA3140)高阻抗运算放大器组成高阻抗输入直流放大器。由于pH玻璃电极的内阻很高, 易接受交变电磁场的干扰, 引起仪器读数不稳定, 故将整个输入级用金属屏蔽罩加以屏蔽, 运放的输入端通过聚四氟乙烯做成的焊盘与电极连接, 并要清洗干净, 保证有高的输入阻抗。

2. 闭环放大倍数的确定

仪器在测量pH时, 要使数字电压表直接显示其pH值, 必须对pH电极的斜率 $\Delta E/\Delta \text{pH}$ 整量化。例如在 25°C 时, pH电极的斜率 s 为 59.16 mV/pH , 要使数字表直接显示1.00, 必须靠调节闭环放大倍数来实现, 25°C 时, 放大倍数约为1.69倍。考虑到最低温度 0°C (s 为 54.2 mV/pH), 电极系数为98%理论值时放大器有足够的灵敏度, 则闭环放大倍数 A_f 为:

$$A_f = 100/(s \times 98\%) = 100/(54.2 \times 98\%) \approx 1.88(\text{倍})$$

因此放大器接成2倍的同相输入比例放大器。仪器在测量mV时, 电压不需要放大, 要 $A_f = 1$, 利用功能开关将放大器接成电压跟随器。

(三)数字电压表的选择与改接

为了使pHS-3C精密pH/mV计除了作精密pH值测定外, 又成为一台精密离子计, 则要求测定mV时最小读数为 0.1 mV 。因此选用了四位半双积分式数字电压表, 选用时要注意基准稳压管的温度系数要小, 否则数字表的灵敏度受温度影响较大。

在作pH测定时, 四位半数字电压表上显示最小读数为 0.001 pH , 由于pH电极和标准缓冲溶液本身的精度只能达到 0.01 pH , 所以这里的最小读数为 0.001 pH 无实际意义, 同时任何一种数字电压表, 其A/D转换的允许误差为最小读数再正负一个字, 所以把最后一位消隐掉, 这样既保证了 0.01 pH 的测定精度, 且读数显示又格外稳定, 消除了A/D转换误差对测量结

果的影响。并分别设置pH档和mV档的小数点位置, 依靠功能开关来进行转换。

(四)自动电位滴定控制电路与终点设置

为了与 DAB-1 型数字自动滴定管配套实现自动电位滴定, 仪器设置了滴定控制电路和终点预置电路。滴定部分由加法器、检零器、反相器、终点预设、继电器和极性开关等组成, 如图 2 所示。

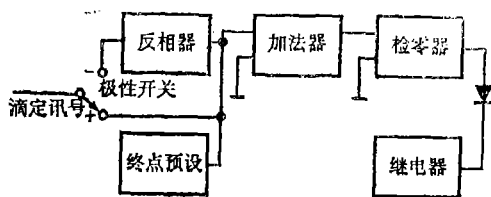


图 2 自动电位滴定部分框图

测量电池的信号电压经高阻抗直流放大器后输入到加法器的一个反相输入端, 另一个反相输入端连接到一个与滴定终点电位相等, 极性相反的终点预设电位上。在电位滴定到达等当点时, 加法器输出一个过零的小信号, 检零器的输出状态发生突变, 继电器工作, 产生一个短路信号, 使数字滴定管停止滴定或产生一个开路信号使具有阀开关的滴定管停止滴定。在检零器与继电器之间加入一个定向二极管, 其作用是保证在检零器输出为正的情况下才能工作。

由于化学反应的性质不同, 滴定的曲线也各不相同, 但归纳起来有图 3 所示的 4 种情况。图中 1、2 为正突跃曲线, 预设终点电位值与实际的终点电位值大小相等, 且方向相反, 极性开关在“+”的位置, 反相器不参与工作。保证滴定前和滴定过程中, 加法器的输出为正, 检零器的输出为负, 继电器不工作; 当滴定到终点时, 检零器输出为正, 继电器工作, 输出一个短路信号, 使滴定管停止滴定。图中 3、4 为负突跃曲线, 预设的终点电位值与实际的终点电位值大小相等、方向相同, 极性开关处于“-”位置, 反相器参与工作。测量电池的信号经反相器后变成了正突跃曲线。其工作过程与上相同。

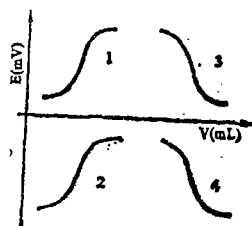


图 3 4 种电位滴定曲线示意图

为了防止过滴, 在滴定输入的加法电阻 R_1 上并联一个无极性电容 C , 保证在等当点附近停止滴定。

二、使用 方 法

(一)二点校正法测定 pH(酸度)值

pH 值测定可以用直读法或算法法进行。

1. 直读法测定 pH 值

仪器功能选择开关在 pH 档, 先用两种 pH 标准缓冲溶液对仪器进行校正, 然后就可对试样进行 pH 值测定:

- (1) 仪器通电后, 在没有插入电极时, 数字电压表显示为 6.86 (可以 ± 2 个字);
- (2) pH 电极与参比电极插入第一种标准溶液 (pH 6.86) 中, 待指示值稳定后调节“定位”调节器使仪器显示 6.86;
- (3) 电极清洗后插入第二种标准溶液 (pH 4.01) 中, 待显示值稳定后调节“斜率”调节器, 使仪器显示在 4.01;
- (4) 电极清洗后插入样品溶液中就可测定 pH 值。

若测量碱性溶液时, 应用 pH 6.86 和 9.18 两种标准溶液校正仪器。

2. 计算法测定pH值

仪器功能开关在mV档,用电极分别测定两种标准溶液的电位,用可存计算公式的计算器(这里以SHARP EL-5100S为例)进行计算。具体方法为:

(1) 计算器功能开关先在AER(存入计算公式)状态,存入pH值计算公式:

原理公式为: $\text{pH} = \text{pH}_{s1} + (E_x - E_{s1}) / ((E_{s2} - E_{s1}) + (\text{pH}_{s2} - \text{pH}_{s1}))$

存入公式为: $A + (E - C) + ((D - C) + (B - A))$

式中: A、B、C、D、E为存入原理公式相对应数据的寄存器。

(2) 将计算功能开关开至COMP(计算)状态,将两个标准溶液的pH标称值存入计算器如:

4.01 STO A, 6.86 STO B

(3) 将电极先插入第一种标准溶液中,待读数稳定后,将读数存入计算器如:

178 STO C

(4) 将电极清洗后插入第二种标准溶液中,待读数稳定后,将读数存入计算器如:

10 STO D

(5) 将电极清洗后插入样品溶液中,测定pH值,待读数稳定后,将读数输入计算器计算结果如 119 STO E COMP 显示5.01(pH)。

(二)二点校正法测定浓度

仪器功能选择开关在mV档,用电极分别测定两种标准溶液的电位,用可存计算公式的计算器进行计算,具体方法如下:

(1) 计算器功能开关在AER状态,存入浓度C的计算公式:

原理公式为: $C = C_{s1} \times 10^{((E_{s1} - E_x) + ((E_{s2} - E_{s1}) + (\lg C_{s1} - \lg C_{s2})))}$

存入公式为: $A \times 10^{((C - E) + ((D - C) + (\lg A - \lg B)))}$

(2) 将计算器功能开关开至COMP状态,将二个标准溶液浓度的标称值存入计算器如:

0.0001 STO A, 0.1 STO B

(3) 将电极清洗后插入第一种标准溶液中,待读数稳定后,将读数存入计算器如:

(-) 178 STO C

(4) 将电极清洗后插入第二种标准溶液中,待读数稳定后,将读数存入计算器如:

(-) 10 STO D

(5) 将电极清洗后插入样品溶液中,待读数稳定后,将读数输入计算器,计算浓度C值如:

(-) 119 STO E COMP 显示0.0011(molL⁻¹)。

(三)标准曲线法测定浓度

标准曲线法是离子分析中最实用的一种方法,它适用于大批试样的分析,而且也是检查离子选择性电极功能与线性好坏的一个主要方法。离子选择性电极与参比电极放入一系列的标准溶液中(从稀到浓),在仪器上读取相应的电位,在直角坐标纸上以E对 $-\lg a_i$ 作图,可得一条直线,其斜率决定于离子的价数和电极特性。然后根据在样品溶液中测得的电位,在校正曲线上查得其活度。但这种作图法精度较差,计算也较麻烦,如果用可存计算公式的计算器来进行数据处理,既方便精度又高。具体方法如下:

(1) 仪器功能开关在“mV”档,计算器功能开关在AER状态,存入浓度C计算公式:

原理公式为: $C = 10 - ((E - E_0)/s)$ 存入公式为: $10 - ((E - A) + B)$

(2) 计算器功能开关在STAT(统计)状态,进行下列操作,如:

(一) 2ndF log 0.0001 X,Y 205 Data

(一) 2ndF log 0.001 X,Y 155 Data

(一) 2ndF log 0.01 X,Y 105 Data

(一) 2ndF log 0.1 X,Y 59 Data

TAB 8

2ndF r 显示相关系数。如0.9998

2ndF a 显示截距。如9

2ndF b 显示斜率。如48.8

(3) 计算器功能键在COMP状态, 将截距a和斜率b存入计算器: 9 STO A ;
48.8 STO B

(4) 将电极放入样品试液中, 待仪器读数稳定后, 将读数输入计算器, 求出离子浓度C, 如: 155 STO E COMP 显示0.001(molL⁻¹)

存入计算器的计算公式和数据, 在计算器关机后, 仍保存在计算器内, 在下次做同样测定项目时, 不要重新存入计算公式。

(四)标准添加法

如果要测定游离离子总浓度, 必须用标准添加法。只要先测得添加前与添加后的两个电位值, 然后按标准添加法公式计算即可。具体操作方法如下:

(1) 计算器功能开关在AER档, 存入标准添加法计算公式:

原理公式为: $C_x = C_s(V_s/V_x)/(10^{(E_2-E_1)/s} - 1)$

存入公式为: $A \div (10^{(E-C) \div B} - 1)$ 式中: V_x 为试液体积; C_s 为滴定剂的浓度。

(2) 计算器功能开关在COMP状态, 将 $C_s(V_s/V_x)$ 值存入计算器, 如0.001(molL⁻¹) STO A, 这里 $C_s = 0.1\text{molL}^{-1}$, 添加值 $V_s = 0.5\text{ml}$, 样品体积 $V_x = 50\text{ml}$;

(3) 将实测斜率S值存入计算器如53 STO B

(4) 仪器功能开关在mV档, 测定添加前电极电位 E_1 , 并存入计算器, 如 (一) 104 STO C, 添加0.5ml标准溶液, 待读数稳定后, 将读数存入计算器, 并计算结果:

(一) 70 STO E COMP 显示0.000296(molL⁻¹)

三、预设终点电位自动滴定

(1) 将仪器后面的“滴定控制”插头和DAB-1型数字自动滴定管上的自动终点输入插座连接起来。

(2) 仪器功能开关置于“预设位置”, 极性开关根据滴定曲线的性质选定正或负。调节后盖板上的终点电位调节器, 使数字表显示其终点电位值;

(3) 然后仪器功能开关置于“滴定位置”, 按动DAB-1数字自动滴定管上的“启动”键, 滴定开始, 当滴定到终点时, 数字自动滴定管自动停止滴定。从数字自动滴定管上读取等当点时的滴定剂耗用量 V_{ep} 。按下式计算被测溶液的浓度 C_x :

$$C_x = C_s \cdot V_{ep} / V_x$$

用0.01molL⁻¹AgNO₃滴定0.05molL⁻¹HCl重复9次, V_{ep} 的平均值为5.83mV, 标准偏差为0.017, 相对标准偏差CV = 0.29%。

参 考 文 献

[1] 方建安, 夏权编著, 电化学分析仪器, 东南大学出版社, 1992。