

Ag/AgCl 固体参比电极的研究

周海晖 陈范才 张小华 赵常就

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 研制了结构简单、性能稳定、温度系数较小的 Ag/AgCl 固体参比电极,并制备了固体三电极体系探头.在 5% NaCl 溶液中及气相环境中考核该探头.结果表明,该固体参比电极完全能适用于高阻及低阻介质.

关键词 固体参比电极 隔膜 腐蚀测量

中图分类号 TH17;TG174.3⁺7 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)04-0234-02

RESEARCH ON Ag/AgCl SOLID REFERENCE ELECTRODE

ZHOU Haihui, CHEN Fancai, ZHANG Xiaohua, ZHAO Changjiu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University., Changsha 410082)

ABSTRACT A Ag/AgCl solid reference electrode was studied, which was characterised by simple structure, stable electrode potential and low temperature coefficient. A probe based on the solid reference electrode was also prepared. The suitability of the probe was investigated in 5% NaCl solution and vapour environment. The results showed that the solid reference electrode could fit the electrochemical measurements in both high resistance and low resistance media.

KEY WORDS solid reference electrode, membrane, corrosion measurement

常规的参比电极由于电极内参比液和被研究体系溶液的组成不同,因而会形成液接电势^[1],而且在气相、土壤和石油测井等特殊环境的电化学测量中无法使用^[2].为了克服这些困难,国外 G. P. Bound 等人研制了固体参比电极^[3~5],我国翁永基等人也提出了多孔薄板式气体腐蚀测量探头^[6].但是这些参比电极的可靠性、准确性以及稳定性都需要进一步提高,因此研制一种能适用于工业现场监测,且电极性能稳定、寿命较长的固体参比电极是很有意义的.

1 实验方法

本实验中采用稳定性高、可逆性好、温度系数低的 Ag/AgCl 作为界面电对,其制备采用直接氯化法.隔膜材料一方面要求是一种均匀稳定的网状结构,另一方面又要求电极表面有一定的亲水性能,因此必须选用合适的组成固体隔膜的骨架材料和亲水性材料,并合理地配置两者的比例.本实验中选用

Al₂O₃ 和聚四氟乙烯(PTFE)作为骨架材料, KCl 作为亲水性材料.将 PTFE、Al₂O₃ 和 KCl 粉末按照一定比例在研钵中充分研磨后放在模子中压成约 1mm 厚的薄层,在薄膜上均匀铺入另一比例的粉末,并插入 Ag/AgCl 电极,然后在模子中加压成型,最终在高温炉中烧结并自然冷却.

为考察固体参比电极的性能,作者测试了固体参比电极的温度系数及其在 0.1 mol/L KCl 溶液和蒸馏水中的电极电位随时间的变化情况,并将固体参比电极与研究、辅助电极一起制成三电极组合探头,应用于 5% NaCl 溶液中及气相环境.

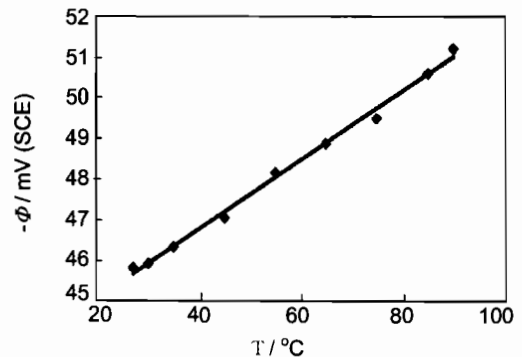


Fig.1 ϕ -T curve of solid reference electrode

收到初稿:2000-08-09;收到修改稿:2000-11-20

作者简介:周海晖,女,1970年生,硕士,讲师.

Tel:0731-8830070 E-mail:zhouhaihuiemial@163.net

Table 1 Relationship between time and potential of solid reference electrode in 0.1 mol/L KCl

time h	potential mV, vs·SCE	time h	potential mV, vs·SCE	time h	potential mV, vs·SCE
0	-45.5	36	-45.9	122	-46.0
1	-45.1	48	-46.0	146	-46.2
2	-45.3	60	-46.1	171	-46.8
8	-45.8	73	-46.3	194	-46.9
15	-45.8	87	-46.4	244	-47.2
24	-45.9	100	-46.6	300	-47.0

Table 2 Relationship between time and potential of solid reference electrode in distilled water

time h	potential mV, vs·SCE	time h	potential mV, vs·SCE	time h	potential mV, vs·SCE
0	-44.6	36	-44.4	124	-45.0
1	-44.3	48	-44.5	145	-44.8
2	-43.9	61	-44.4	170	-44.5
7	-44.4	72	-44.5	205	-44.7
16	-44.4	84	-44.5	253	-44.6
24	-44.4	100	-44.4	301	-44.7

Table 3 Results of coulstatic measurements for two kinds of electrode system in 5% NaCl solution

Electrochemical parametre	$C_s/\mu F$	U_s/V	T/s	A_m	S/cm^2	$R_p/\Omega \cdot cm^2$	$C_d/\mu F \cdot cm^{-2}$
Solid reference electrode composite system	0.5	5.88	0.4	20	0.52	620.24	123.19
Common three-electrode system	0.5	5.88	0.4	20	0.52	624.53	112.22

2 结果与讨论

固体参比电极的电极电位随温度变化见图 1。

用最小二乘法可求得温度系数为 0.0831 mV/°C, 说明此固体参比电极的电极电位随温度变化的波动小, 可应用于环境温度变化较大的现场腐蚀监测。

固体参比电极在 0.1 mol/L KCl 溶液中及蒸馏水中的电极电位随时间的变化情况分别列于表 1、表 2。由该数据可以看出, 固体参比电极浸泡在 0.1 N KCl 溶液中以及蒸馏水中在较长的时间内电极电位均较稳定。在 0.1 N KCl 溶液中, 电极在 300 h 内其电极电位基本稳定在 -47.2 ~ -45.1 mV 之间, 在蒸馏水中, 电极在 300 h 内其电极电位基本稳定在 -45.0 ~ -43.9 mV 之间, 说明此固体参比电极性能稳定, 电极寿命较长。这是由于电极内部由 PTFE 和 Al₂O₃ 构成的微孔含有微量的束缚水, 和 KCl 组成特殊的溶液构成固体电极的内参比液, 从而使 Ag/AgCl 活化。由于水含量很少且被束缚, 不能形成液流, 因而有利于电极的稳定。

对该电极的实用性考核是将其放在 5% NaCl 溶液中与常规三电极比较, 测试结果见表 3。由表上

数据可计算出相对误差 $\delta_{R_p} = 0.69\%$, $\delta_{C_d} = 8.9\%$, 用固体参比电极组成的探头与常规电极体系相比, 测量结果吻合较好, 说明了固体参比电极的可靠性。

利用恒电量腐蚀监测仪与自制的固体三电极体系, 测量了几种气相缓蚀剂对 45 碳钢的缓蚀作用, 并用失重法进行了比较。由测量结果(表 4)可知, 恒电量法测得的 3 种气相缓蚀剂的缓蚀效率与失重法测试结果相吻合, 对于 45 碳钢, 实验中选用的气相缓蚀剂的缓蚀效果为: CHC > NaNO₂ + CO(NH₂)₂ + C₆H₅COONa > (NH₄)₂CO₃, 由此验证了固体参比电极的实用性。气相环境是一高阻介质, 用常规的三电极体系无法构成回路, 而自制的固体参比电极具有微孔结构, 且组合的三电极探头中参比与研究电极、参比与辅助电极之间均靠得很近, 可通过电极表面很薄的一层液膜来使电极之间互相导通, 构成测量回路, 使测量顺利进行。

3 结论

Ag/AgCl 固体参比电极制作工艺简单, 维护方便, 电极性能稳定, 温度系数较低; 其组合的三电极探头对低阻和高阻介质均适用。

参考文献:

- (1) 周伟勋. 电化学测量, 上海: 上海科技出版社, 1985. 186
- (2) 赵叔希, 胡宁. 中国科学技术大学学报, 1988, 18(3): 312
- (3) Bound G P. J. Sci. Fd. Agric, 1977, 28: 431
- (4) Agrawal A K, Staehle R W. Corrosion, 1977, 33(11): 418
- (5) Robinson M J, Strutt J E. Materials Performance, 1984, 23(5): 146
- (6) 翁永基, 李相怡. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(2): 145

Table 4 Results of coulstatic and weight loss measurements for solid three-electrode probe in vapour phase environment

Vapour phase inhibitor	(NH ₄) ₂ CO ₃	NaNO ₂ + CO(NH ₂) ₂ + C ₆ H ₅ COONa	CHC
Coulstatic measurements(η/%)	73.8	95.1	98.2
Weight loss measurements(η/%)	74.2	94.6	99.0