



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102323316 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201110234100. 7

(22) 申请日 2011. 08. 16

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38 号

(72) 发明人 潘依雯 叶瑛

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公  
司 33200

代理人 张法高

(51) Int. Cl.

G01N 27/30(2006. 01)

G01N 27/416(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1707257 A, 2005. 12. 14, 说明书第 2 - 7  
页.

JP 昭 64-3553 A, 1989. 01. 09, 全文.

US 2002125133 A, 2002. 09. 12, 全文.

CN 201803984 U, 2011. 04. 20, 全文.

WO 03076694 A, 2004. 09. 30, 全文.

审查员 郑瑜

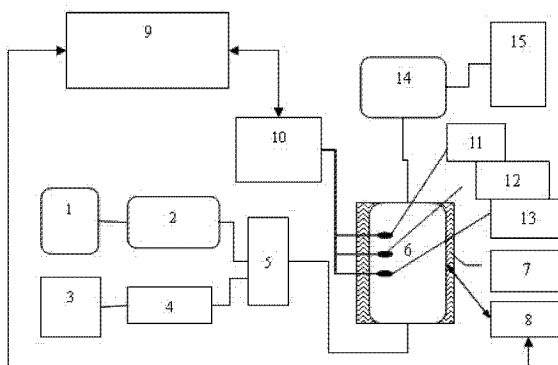
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种高温高压 pH 电极的标定装置及标定方  
法

(57) 摘要

本发明公开了一种高温高压 pH 电极的标定装置及标定方法,解决不存在商用标准溶液情况下,实现 pH 电极在高温高压下的标定。它的标定装置包括 pH 缓冲溶液瓶、高压水泵、高压氢气瓶、减压阀、切换阀、反应釜、加热系统、温度控制系统、计算机、高阻电压测量表、标准 Pt 电极、Ag/AgCl 电极、pH 电极、节流阀和废液瓶。标定时需稳定反应釜中压力、温度在设定值,同时溶液内有 1atm 氢气分压。标定流程包括以标准 Pt 电极为参比电极,以 pH 电极的响应性能初步判断电极能否正常工作。以 AgCl 电极为参比电极得到 pH 电极在三种溶液下的电势,以热力学软件计算出 pH 缓冲溶液的 pH 值,得到该温度压力下 pH 电极的标定曲线。



1. 一种高温高压 pH 电极的标定方法,其特征在于该标定方法所用的标定装置包括 pH 缓冲溶液瓶(1)、高压水泵(2)、高压氢气瓶(3)、减压阀(4)、切换阀(5)、反应釜(6)、加热系统(7)、温度控制系统(8)、计算机(9)、高阻电压测量表(10)、标准 Pt 电极(11)、Ag/AgCl 电极(12)、pH 电极(13)、节流阀(14)、废液瓶(15);pH 缓冲溶液瓶(1)经高压水泵(2)与切换阀(5)第一进口相连,高压氢气瓶(3)经减压阀(4)与切换阀(5)第二进口相连,切换阀(5)出口与反应釜(6)入口相连,反应釜(6)设有加热系统(7)、温度控制系统(8),计算机与温度控制系统(8)、高阻电压测量表(10)相连,高阻电压测量表(10)分别与放置在反应釜(6)内的标准 Pt 电极(11)、Ag/AgCl 电极(12)、pH 电极(13)相连,反应釜(6)出口经节流阀(14)与废液瓶(15)相连;

所述的温度控制系统(8)包括温度传感器、滤波放大系统、A/D 转换、单片机、D/A 转换,通过温度传感器实时测到温度信号,经滤波放大后做模数转换,由单片机与设定温度相比较后,发出加温或者停止加温的信号,经数模转换后发给加热器,实现温度控制;

步骤如下:

第一步,调节高压水泵(2)、减压阀(4)、切换阀(5)和节流阀(14),将 pH 缓冲溶液瓶(1)中的 pH 缓冲溶液送入反应釜(6),并使反应釜(6)内的 pH 缓冲溶液压力达到 20-300atm,同时使反应釜(6)内 pH 缓冲溶液氢气分压为 1atm;

第二步,计算机(9)通过温度控制系统(8),控制加热系统(7)使得反应釜(6)内的 pH 缓冲溶液的温度达到 25-200°C;

第三步,以标准 Pt 电极(11)为参比电极,pH 电极(13)为工作电极,用高阻电压测量表(10)测量在设定温度压力下,pH 电极(13)在 3 种以上 pH 缓冲溶液中的响应电势,并判断 pH 电极在该设定温度压力下能否正常工作;

第四步,以 Ag/AgCl 电极(12)为参比电极,pH 电极(13)为工作电极,用高阻电压测量表(10)测量在设定温度压力下,pH 电极(13)在三种 pH 缓冲溶液中的响应电势,其中三种 pH 缓冲溶液为 25°C 下 pH 值分别为 3.50~4.50、6.50~7.50 和 9.5~10.50 的 pH 缓冲溶液;

第五步,根据缓冲溶液的配比成分,用热力学计算软件算出 pH 缓冲溶液的 pH 值,配合 pH 电极(13)在 pH 缓冲溶液中的响应电势,得到该设定温度压力下的 pH 电极标定曲线。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高温高压 pH 电极的标定方法,其特征在于所述的 pH 缓冲溶液的氯离子浓度为恒定。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高温高压 pH 电极的标定方法,其特征在于所述的第三步为:以标准 Pt 电极(11)为参比电极,pH 电极(13)为工作电极,用高阻电压测量表(10)测量在设定温度压力下,pH 电极(13)在 3 种以上 pH 缓冲溶液中的响应电势;如果在所测试的 pH 缓冲溶液中,pH 电极(13)与标准 Pt 电极(11)之间的响应电势是一个恒定值,说明 pH 电极在该设定温度压力下能正常工作;反之则说明 pH 电极不能在该设定温度压力下能正常工作,应当终止标定。

## 一种高温高压 pH 电极的标定装置及标定方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及对电极在高温高压下的标定方法,尤其涉及一种高温高压 pH 电极的标定装置及标定方法。

### 背景技术

[0002] 传感器是在线测量化学参数的重要工具,可获得实时准确的测量参数。但很多传感器,包括商业玻璃电极和大多数电化学传感器都会有漂移问题,因此需要进行校正。在常温常压下,可以用商业溶液进行电极校正,如对 pH 电极的校正有 pH 标准缓冲液。但对温度超过 100℃ 的溶液环境下,由于稳定的压力温度非常难控制,也不存在商用标准液,因此很难对电极进行校正。但实现实时监测将大大提高检测数据的准确性和及时性,进而提升生产效率、并降低危险性,因此许多工业生产中,如污水处理过程、降低油气设备在高腐蚀性条件下的腐蚀速率,提高某些化工反应效率等很多领域,实现在线实时监测有着重要的意义。

[0003] 近年来,对高温高压下测量电极的探索研究受到广泛关注,制备能在高温高压下使用的 pH 电极方法在近年来已经受到普遍的关注。不仅如此,对 pH 电极在高温高压下的响应性能研究也有所涉及,但通常停留在电极是否在高温高压溶液体系中有响应阶段。对电极在高温高压下的标定没有做深入讨论,没有一套完整程序能对高温高压下电极进行标定,来解决不存在商用标准溶液的高温高压体系,表征 pH 电极在该体系中能否实际测量并得到相应的校正曲线。而这种标定方法对需要使用在线探测高温高压体系的科学研究与有各种实用型行业有着越来越重要的作用。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种高温高压 pH 电极的标定装置及标定方法。

[0005] 高温高压 pH 电极的标定装置包括 pH 缓冲溶液瓶、高压水泵、高压氢气瓶、减压阀、切换阀、反应釜、加热系统、温度控制系统、计算机、高阻电压测量表、标准 Pt 电极、Ag/AgCl 电极、pH 电极、节流阀、废液瓶;pH 缓冲溶液瓶经高压水泵与切换阀第一进口相连,高压氢气瓶经减压阀与切换阀第二进口相连,切换阀出口与反应釜入口相连,反应釜设有加热系统、温度控制系统,计算机与温度控制系统、高阻电压测量表相连,高阻电压测量表分别与放置在反应釜内的标准 Pt 电极、Ag/AgCl 电极、pH 电极相连,反应釜出口经节流阀与废液瓶相连。

[0006] 所述的温度控制系统主要包括温度传感器、滤波放大系统、A/D 转换、单片机、D/A 转换,通过温度传感器实时测到温度信号,经滤波放大后做模数转换,由单片机与设定温度相比较后,发出加温或者停止加温的信号,经数模转换后发给加热器,实现温度控制。

[0007] 高温高压 pH 电极的标定方法的步骤如下:

[0008] 第一步,调节高压水泵、减压阀、切换阀和节流阀,将 pH 缓冲溶液瓶中的 pH 缓冲溶

液送入反应釜,并使反应釜内的 pH 缓冲溶液压力达到 20-300atm,同时使反应釜内 pH 缓冲溶液氢气分压为 1atm;

[0009] 第二步,计算机通过温度控制系统,控制加热系统使得反应釜内的 pH 缓冲溶液的温度达到 25-200°C;

[0010] 第三步,以标准 Pt 电极为参比电极, pH 电极为工作电极,用高阻电压测量表测量在设定温度压力下, pH 电极在 3 种以上 pH 缓冲溶液中的响应电势,并判断 pH 电极在该设定温度压力下能否正常工作;

[0011] 第四步,以 Ag/AgCl 电极为参比电极, pH 电极为工作电极,用高阻电压测量表测量在设定温度压力下, pH 电极在三种 pH 缓冲溶液中的响应电势,其中三种 pH 缓冲溶液为 25°C pH 值分别为 3.50~4.50、6.50~7.50 和 9.5~10.50 的 pH 缓冲溶液;

[0012] 第五步,根据缓冲溶液的配比成分,用热力学计算软件算出 pH 缓冲溶液的 pH 值,配合 pH 电极在 pH 缓冲溶液中的响应电势,得到该设定温度压力下的 pH 电极标定曲线。

[0013] 所述的 pH 缓冲溶液的氯离子浓度为恒定。

[0014] 所述的第三步为:以标准 Pt 电极为参比电极, pH 电极为工作电极,用高阻电压测量表测量在设定温度压力下, pH 电极在 3 种以上 pH 缓冲溶液中的响应电势;如果在所测试的 pH 缓冲溶液中, pH 电极与标准 Pt 电极之间的响应电势是一个恒定值,说明 pH 电极在该设定温度压力下能正常工作;反之则说明 pH 电极不能在该设定温度压力下能正常工作,应当终止标定。

[0015] 本发明针对目前超过 100°C 水溶液体系下,稳定的温度、压力难以精确控制,同时不存在商用标准溶液情况下,对 pH 电极进行校正的问题,提出一种在 1atm 氢气分压下,通过加入标准 Pt 电极定性判断 pH 电极在设定温度压力下是否能正常工作,来去除由标定溶液的 pH 值,实现对 pH 电极的标定方法。这种标定方法,首次通过标定流程,去除了标定过程中除 pH 电极本身之外的其它因素造成的信号漂移,再加上热力学理论计算,得到对 pH 电极在超过 100°C 溶液体系啊的标定曲线。

## 附图说明

[0016] 以下结合附图和具体实施方式进一步说明本发明。

[0017] 图 1 为用于高温高压 pH 电极的标定装置结构示意图;

[0018] 图 2 为温度控制系统的电路结构图;

[0019] 图 3 为高温高压 pH 电极的标定方法的流程图。

## 具体实施方式

[0020] 如图 1 所示,高温高压 pH 电极的标定装置包括 pH 缓冲溶液瓶 1、高压水泵 2、高压氢气瓶 3、减压阀 4、切换阀 5、反应釜 6、加热系统 7、温度控制系统 8、计算机 9、高阻电压测量表 10、标准 Pt 电极 11、Ag/AgCl 电极 12、pH 电极 13、节流阀 14、废液瓶 15;pH 缓冲溶液瓶 1 经高压水泵 2 与切换阀 5 第一进口相连,高压氢气瓶 3 经减压阀 4 与切换阀 5 第二进口相连,切换阀 5 出口与反应釜 6 入口相连,反应釜 6 设有加热系统 7、温度控制系统 8,计算机与温度控制系统 8、高阻电压测量表 10 相连,高阻电压测量表 10 分别与放置在反应釜 6 内的标准 Pt 电极 11、Ag/AgCl 电极 12、pH 电极 13 相连,反应釜 6 出口经节流阀 14 与废

液瓶 15 相连。

[0021] 如图 2 所示,温度控制系统主要包括温度传感器、滤波放大系统、A/D 转换、单片机(型号 MSP430F169)、D/A 转换,通过温度传感器实时测到温度信号,经滤波放大后做模数转换,由单片机与设定温度相比较后,发出加温或者停止加温的信号,经数模转换后发给加热器,实现温度控制。

[0022] 如图 3 所示,高温高压 pH 电极的标定方法的步骤如下:

[0023] 第一步,调节高压水泵 2、减压阀 4、切换阀 5 和节流阀 14,将 pH 缓冲溶液瓶 1 中的 pH 缓冲溶液送入反应釜 6,并使反应釜 6 内的 pH 缓冲溶液压力达到 20-300atm,同时使反应釜 6 内 pH 缓冲溶液氢气分压为 1atm;

[0024] 第二步,计算机 9 通过温度控制系统 8,控制加热系统 7 使得反应釜 6 内的 pH 缓冲溶液的温度达到 25-200°C;

[0025] 第三步,以标准 Pt 电极 11 为参比电极, pH 电极 13 为工作电极,用高阻电压测量表 10 测量在设定温度压力下, pH 电极 13 在 3 种以上 pH 缓冲溶液中的响应电势,并判断 pH 电极在该设定温度压力下能否正常工作;

[0026] 第四步,以 Ag/AgCl 电极 12 为参比电极, pH 电极 13 为工作电极,用高阻电压测量表 10 测量在设定温度压力下, pH 电极 13 在三种 pH 缓冲溶液中的响应电势,其中三种 pH 缓冲溶液为 25°C 下 pH 值分别为 3.50~4.50、6.50~7.50 和 9.5~10.50 的 pH 缓冲溶液;

[0027] 第五步,根据缓冲溶液的配比成分,用热力学计算软件算出 pH 缓冲溶液的 pH 值,配合 pH 电极 13 在 pH 缓冲溶液中的响应电势,得到该设定温度压力下的 pH 电极标定曲线。

[0028] 3. 根据权利要求 2 所述的一种高温高压 pH 电极的标定方法,其特征在于所述的 pH 缓冲溶液的氯离子浓度为恒定。

[0029] 所述的第三步为:以标准 Pt 电极 11 为参比电极, pH 电极 13 为工作电极,用高阻电压测量表 10 测量在设定温度压力下, pH 电极 13 在 3 种以上 pH 缓冲溶液中的响应电势;如果在所测试的 pH 缓冲溶液中, pH 电极 13 与标准 Pt 电极 11 之间的响应电势是一个恒定值,说明 pH 电极在该设定温度压力下能正常工作;反之则说明 pH 电极不能在该设定温度压力下能正常工作,应当终止标定。

[0030] 所述的第五步为:根据缓冲溶液的配比成分例如  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.9M, NaOH 0.007M, NaCl 0.5M)用热力学计算软件(Geochemist's Workbench Standard)算出 pH 缓冲溶液的 pH 值,实验室配置的 pH 缓冲溶液,应挑选热力学参数研究较多的元素为主要组分。配合 pH 电极 13 在 pH 缓冲溶液中的响应电势,以热力学计算软件计算所得的 pH 为横坐标,该 pH 电极 13 的响应电势为纵坐标,得到 pH 电极在设定温度压力下的标定曲线。

## 实施例

[0031] 标定温度 150°C,压力 50atm 状态下的 pH 电极。

[0032] 第一步,调节高压水泵 2、减压阀 4、切换阀 5 和节流阀 14,将 pH 缓冲溶液瓶 1 中的 pH 缓冲溶液送入反应釜 6,并使反应釜 6 内的 pH 缓冲溶液压力达到 50atm,同时使反应釜 6 内 pH 缓冲溶液氢气分压为 1atm;

[0033] 其中酸性 pH 缓冲溶液主要由磷酸盐系列组成,碱性 pH 缓冲溶液主要由碳酸盐系列组成。四种溶液的成分分别为  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.1M、NaCl 0.5M,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.06M、NaOH 0.04M、NaCl 0.5M,

$\text{NaHCO}_3$ 0.07M、 $\text{NaOH}$ 0.01M、 $\text{NaCl}$ 0.5M,  $\text{NaHCO}_3$ 0.04M、 $\text{NaOH}$ 0.04M、 $\text{NaCl}$ 0.5M。

[0034] 第二步,计算机 9 通过温度控制系统 8,控制加热系统 7 使得反应釜 6 内的 pH 缓冲溶液的温度达到  $150^\circ\text{C}$  ;

[0035] 第三步,以标准 Pt 电极 11 为参比电极, pH 电极 13 为工作电极,用高阻电压测量表 10 测量在设定温度压力下, pH 电极 13 在 3 种以上 pH 缓冲溶液中的响应电势。如果响应电势在三种 pH 缓冲溶液中均保持稳定且不变,可判断 pH 电极 13 可在  $150^\circ\text{C}$ , 50atm 状态下正常工作。反之则表示不能正常工作,停止标定

[0036] 第四步,以 Ag/AgCl 电极 12 为参比电极, pH 电极 13 为工作电极,用高阻电压测量表 10 测量在温度  $150^\circ\text{C}$ , 压力 50atm 状态下, pH 电极 13 在三种 pH 缓冲溶液中的响应电势,其中三种 pH 缓冲溶液为  $25^\circ\text{C}$  下 pH 值分别为 4.22、6.85 和 10.45 的 pH 缓冲溶液;其配比成分分别为  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0.1M、 $\text{HCl}$ 0.001M、 $\text{NaCl}$ 0.5M,  $\text{NaHCO}_3$ 0.04M、 $\text{NaOH}$ 0.04M、 $\text{NaCl}$ 0.5M

[0037] 第五步,根据缓冲溶液的配比成分,用热力学计算软件算出 pH 缓冲溶液的 pH 值。经 Geochemists' Workbench Standard 热力学计算软件可用商用软件,算得 pH 缓冲溶液在温度  $150^\circ\text{C}$ , 压力 50atm 状态下的 pH 值为 4.61、7.52、9.33。

[0038] 第六步,以 pH 电极 13 在温度  $150^\circ\text{C}$ , 压力 50atm 状态下, pH 缓冲溶液中测到的响应电势为纵坐标,第五步热力学计算软件所得的 pH 缓冲溶液在温度  $150^\circ\text{C}$ , 压力 50atm 状态下的 pH 值为横坐标,就可得到温度  $150^\circ\text{C}$ , 压力 50atm 状态下 pH 电极 13 的标定曲线。

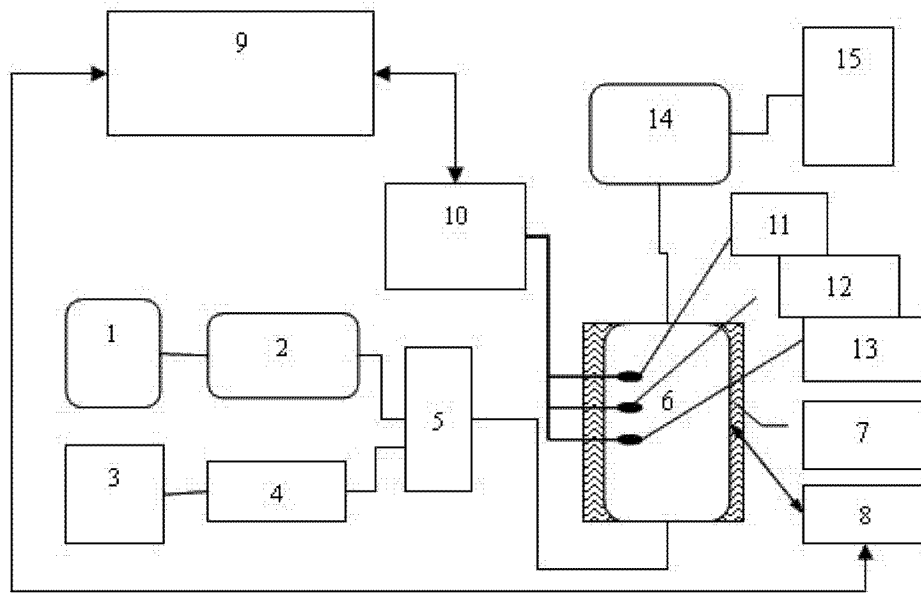


图 1

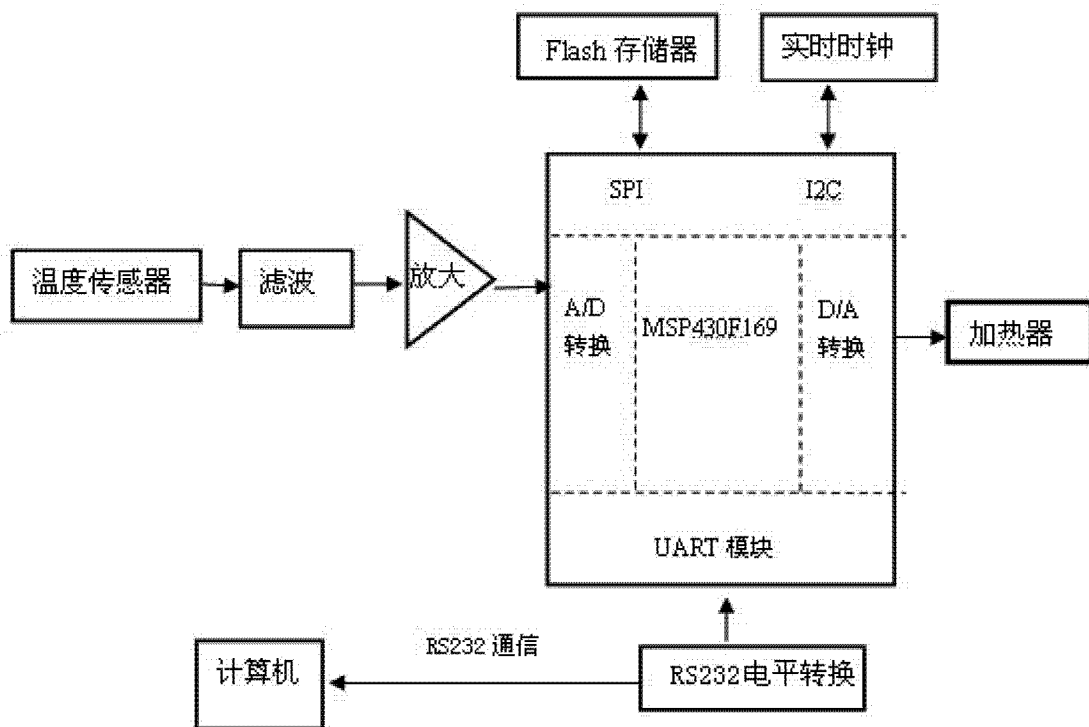


图 2

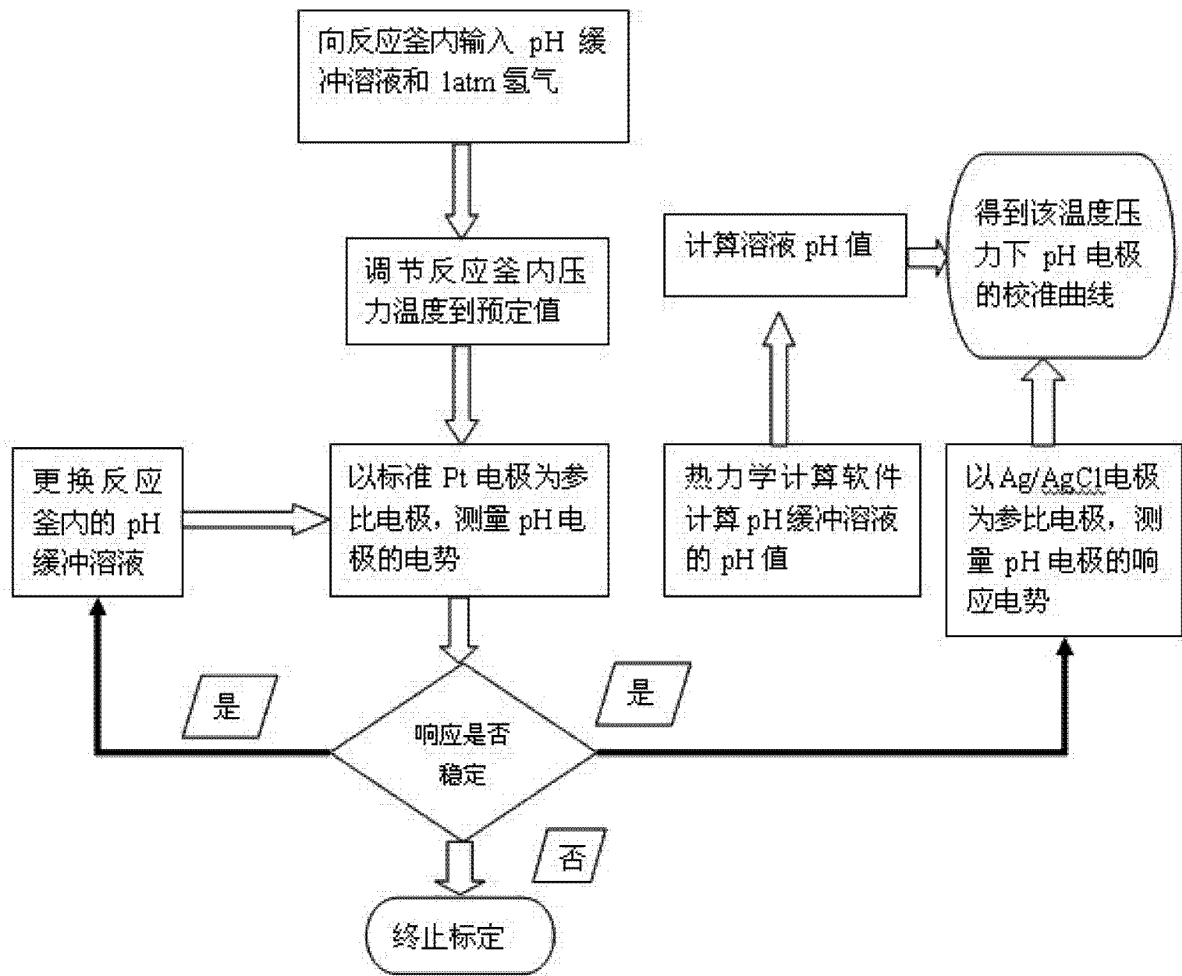


图 3