



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104764783 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201510180946.5

(22)申请日 2015.04.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104764783 A

(43)申请公布日 2015.07.08

(73)专利权人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 李和平 张艳清 徐丽萍 林森
杨美琪 徐惠刚

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100

代理人 吴无惧

(51)Int. Cl.

G01N 27/30(2006.01)

(56)对比文件

US 2010/0108511 A1,2010.05.06,
CN 102944594 A,2013.02.27,
KR 2003-0033903 A,2003.05.01,
JP 昭60-125384 A,1985.07.04,
王有群 等.高温氯化物熔盐中使用的Ag/
AgCl参比电极研究进展.《现代化工》.2015,第35
卷(第3期),
S.N.Lvov,et al..Advanced flow-through
external pressure-balanced reference
electrode for potentiometric and pH
studies in high temperature aqueous
solutions.《Journal of Electroanalytical
Chemistry》.1998,第443卷

审查员 徐妍妍

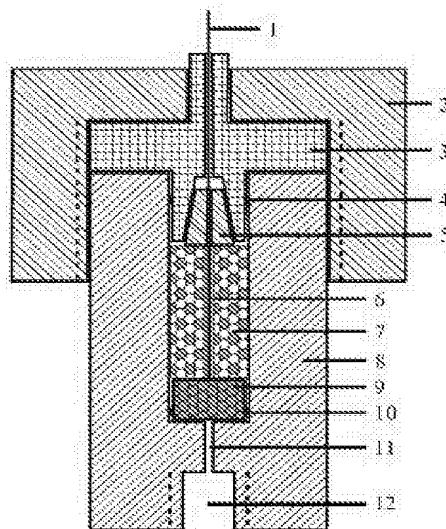
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极及其制备方法,多孔陶瓷柱位于压力容腔体的容腔底部并通过第一“O”形密封圈与压力容腔体的容腔下部内壁连接,借助外螺帽使压力容腔体的上端面与压环紧密接触,压环下端有锥孔,锥孔内有圆台状密封件,Ag/AgCl丝状电极插入压力容腔体内的内参比物中直至多孔陶瓷柱的上端面,电极引线通过位于压环下端锥孔内的圆台状密封件上的轴心通孔以及压环上的轴心通孔引出。本发明能够解决现有各种Ag/AgCl参比电极不适用400-700℃、40-100 MPa温、压范围的高温高压水热体系的问题,或存在样品污染、流动电位以及使用场合受限的问题。



1. 一种外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,主要由压力容腔体(8)、多孔陶瓷柱(9)、内参比物(7)、Ag/AgCl丝状电极(6)、电极引线(1)和压环(3)组成,其特征在于:所述多孔陶瓷柱(9)位于压力容腔体(8)的容腔底部并通过第一“O”形密封圈(10)与压力容腔体(8)的容腔下部内壁连接,借助外螺帽(2)使压力容腔体(8)的上端面与压环(3)紧密接触,压环(3)下端有锥孔,锥孔内有圆台状密封件(5),Ag/AgCl丝状电极(6)插入压力容腔体(8)内的内参比物(7)中直至多孔陶瓷柱(9)的上端面,电极引线(1)通过位于压环(3)下端锥孔内的圆台状密封件(5)上的轴心通孔以及压环(3)上的轴心通孔引出,压环(3)下端外表面与压力容腔体(8)的容腔上部内表面之间通过第二“O”形密封圈(4)连接;所述压力容腔体(8)下端有一内螺纹孔(12)和传压毛细孔(11),其中传压毛细孔将内螺纹孔和压力容腔体连通。

2. 根据权利要求1所述的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,其特征在于:所述Ag/AgCl丝状电极(6)和电极引线(1)系同一根丝的不同部分,其中位于内参比物(7)内的部分为Ag/AgCl丝状电极(6),其余部分为Ag电极引线。

3. 根据权利要求1所述的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,其特征在于:所述第一“O”形密封圈(10)、第二“O”形密封圈(4)为氟橡胶或聚四氟乙烯密封圈。

4. 根据权利要求1所述的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,其特征在于:所述内参比物(7)为KCl + AgCl + H₂O或NaCl + AgCl + H₂O的饱和KCl或NaCl固-液混合物。

5. 根据权利要求1所述的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,其特征在于:所述圆台状密封件(5)材料为聚四氟乙烯。

6. 根据权利要求1所述的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,其特征在于:所述压环(3)下端的锥孔和圆台状密封件(5)的锥角为10°-20°。

7. 根据权利要求1所述的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,其特征在于:所述压环(3)下端锥孔中装入圆台状密封件(5)后其收敛端留有空隙。

8. 根据权利要求1所述的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,其特征在于:所述压力容腔体(8)、压环(3)和外螺帽(2)均由不锈钢或钛合金或镍基合金制作而成。

一种外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于高温高压水热体系电化学测量和电化学传感器的Ag/AgCl参比电极及其制备方法,属于电化学测量技术领域。

背景技术

[0002] 在电化学测量和电化学传感器中,参比电极是读取其它电极电位值的参照物,因此具有非常重要的地位。在常温常压水溶液中,通常使用的参比电极主要有甘汞电极、Ag/AgCl电极、铜/硫酸铜电极、高纯锌电极等。Ag/AgCl电极由于在温度不太高的高温高压水热体系中仍为全固态且性质稳定,因此在高温高压水热体系的电化学测量和传感器中是使用最普遍的参比电极。

[0003] 目前,用于高温高压水热体系的Ag/AgCl参比电极按电极安装方式可分为内置式和外置式两大类型。内置式Ag/AgCl参比电极系指与工作电极处于相同温度、压力和水流体环境的参比电极(Jiahe Ai, Yingzi Chen, Mirna Urquidi-Macdonald and Digby D. Macdonald, Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Passive Zirconium I. High-Temperature, Deaerated Aqueous Solutions. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154: 43 - 51)。由于Ag和AgCl在较高温度下的水热体系中会出现氧化和水解,由此导致内置式Ag/AgCl参比电极的工作温度难以超过300℃。不仅如此,内置式Ag/AgCl参比电极用于处流动状态的高压水热体系时,电极还将面临无法把控的流动电位问题。外置式Ag/AgCl参比电极即指外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极(Junbo Huang, Xinqiang Wu and En-Hou Han, Influence of pH on electrochemical properties of passive films formed on Alloy 690 in high temperature aqueous environments. Corrosion Science, 2009, 51: 2976-2982),其是借助高温压力容器或电极本身向常温区的延伸部分,将参比电极的电化学敏感单元Ag/AgCl安装于低温高压区的一种参比电极,与参比电极直接接触的低温高压区溶液则通过盐桥或样品的流动与高温压力容器内的高温高压水流体连通。外置式Ag/AgCl参比电极的最大优点在于其所构成的电化学测量系统和传感器能适用较高温度和压力的水热体系。常见的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极有如下两种类型:

[0004] (1)非盐桥型。该类参比电极特征如下:

[0005] ①电极的电化学敏感单元Ag/AgCl被安装在高温压力容器向外延伸的低温高压区,低温高压区的低温条件靠专门的冷却系统来维持。

[0006] ②内参比溶液借助高压泵和毛细管持续不断地被泵入高温压力容器并使电极的电化学敏感单元Ag/AgCl总处于内参比液中。

[0007] ③由于低温高压区和高温高压区的水流体样品均处于流动状态,从动力学的角度在内参比液与水流体样品的接触界面上难以建立起显著的液接电位,因此可基本消除液接电位对测量结果的影响。

[0008] 但上述非盐桥型参比电极存在如下弊端:

[0009] ①由于在此类电极中,内参比液或/和水流体样品的流动是消减或消除液接电位的必要条件,因此此类电极仅适用工作压力通常较低的高温高压流动装置,对于盛装非流动样品的高温压力容器此类电极不适应。

[0010] ②内参比液或/和水流体样品的流动虽然可最大限度地消减液接电位,但同时会在参比电极与工作电极或辅助电极之间产生难以把握的流动电位。

[0011] ③由于在此类电极的工作过程中需持续不断地向高温压力容器内泵入内参比液,内参比液的加入可能对高温压力容器内的水流体样品造成污染,从而对水流体样品的性状和过程会产生一系列难以把握的不利影响。

[0012] ④考虑到高温压力容器向外延伸部分的快速热传导效应,为使电极的电化学敏感单元Ag/AgCl及其密封部位处于低温状态,目前该电极通常配备了专门的冷却系统,由此给电极的制备、安装和使用均带来了不便。

[0013] (2) 盐桥型。该类参比电极的特征如下:

[0014] ①电极的电化学敏感单元Ag/AgCl被安装在高温压力容器向外延伸的低温高压区或位于电极本身被延长的低温高压区,低温高压区的低温条件靠专门的冷却系统来维持。

[0015] ②此类电极的外壳多为金属管状,其与高温压力容器之间的密封多采用金属压环与金属三角密封圈相互配合来完成,而电极引线的密封多采用肯莱克斯(Conax fitting)密封机构,密封材料为聚四氟乙烯,密封部位处于高温压力容器向外延伸的低温高压区。

[0016] ③通常使用饱和KCl溶液作内参比液。

[0017] ④在内参比液与高温高压水热样品间安装多孔陶瓷作为盐桥以最大限度降低内参比液与样品之间的液接电位并使内参比液与样品之间形成导电通路。

[0018] ⑤为使水热样品不致因压力波动倒灌进入内参比液从而导致盐桥失效,在多孔陶瓷与盛装内参比液的容器之间通常采用聚四氟乙烯密封。

[0019] ⑥当电极处于工作状态时,电极的多孔陶瓷及部分内参比液位于高温高压区,电极的电化学敏感单元Ag/AgCl则位于低温高压区的内参比液中。

[0020] ⑦该类参比电极对于流动和非流动高温高压水热样品均适用。

[0021] 但上述盐桥型参比电极存在如下弊端:

[0022] ①由于电极结构中的多孔陶瓷与盛装内参比液的容器内壁之间最理想的密封材料目前只能是聚四氟乙烯,且该密封处于高温区,而目前最佳质量的聚四氟乙烯在380℃左右即开始发生热分解,从而导致该类电极所能适用的水热样品的温度目前无法超过400℃。

[0023] ②由于基于该类参比电极的安装要求在高温压力容器壁上开一通孔,因此对高温压力容器的工作温度与压力会产生负面影响。

[0024] ③考虑到高温压力容器向外延伸部分或电极本身金属外壳的快速热传导,为降低电极的电化学敏感单元Ag/AgCl及其密封部位的温度,该类电极通常配备了专门的冷却系统,由此给电极的制备、安装和使用均带来了不便。

[0025] 总之,目前用于高温高压水热体系的各种Ag/AgCl参比电极,无论是内置式还是外置式,都存在亟待解决的难题。其中包括:内置式Ag/AgCl参比电极无法再高于300℃的高压水热环境工作;非盐桥型外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极存在样品污染、流动电位以及使用场合局限等问题;盐桥型外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极则需解决工作温度和压力较低(小于400℃和40 MPa)的问题。这些难题目前已严重阻碍了高温高压水热电化学及

其相关技术的应用和发展,因此研发一种稳定可靠精度高,既能适用更高温度和压力、又能适用流动和非流动高温高压水流体体系的Ag/AgCl参比电极具有极为重要的意义,同时亦具有紧迫性。

发明内容

[0026] 本发明要解决的技术问题是:提供一种用于高温高压水热体系的外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,以解决现有各种Ag/AgCl参比电极不适用400-700℃、40-100 MPa温、压范围的高温高压水热体系的问题,或存在样品污染、流动电位以及使用场合受限的问题。

[0027] 本发明的技术方案:一种外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,主要由压力容腔体、多孔陶瓷柱、内参比物、Ag/AgCl丝状电极、电极引线和压环等组成,所述多孔陶瓷柱位于压力容腔体的容腔底部并通过第一“O”形密封圈与压力容腔体的容腔下部内壁连接,借助外螺帽使压力容腔体的上端面与压环紧密接触,压环下端有锥孔,锥孔内有圆台状密封件,Ag/AgCl丝状电极插入压力容腔体内的内参比物中直至多孔陶瓷柱的上端面,电极引线通过位于压环下端锥孔内的圆台状密封件上的轴心通孔以及压环上的轴心通孔引出,压环下端外表面与压力容腔体的容腔上部内表面之间通过第二“O”形密封圈连接。

[0028] 所述Ag/AgCl丝状电极和电极引线系同一根丝的不同部分,其中位于内参比物内的部分为Ag/AgCl丝状电极,其余部分为Ag电极引线。

[0029] 所述第一“O”形密封圈、第二“O”形密封圈为氟橡胶或聚四氟乙烯密封圈。

[0030] 所述内参比物为KCl + AgCl + H₂O或NaCl + AgCl + H₂O的饱和KCl或NaCl固-液混合物。

[0031] 所述圆台状密封件材料为聚四氟乙烯。

[0032] 所述压环下端的锥孔和圆台状密封件的锥角为10°-20°。

[0033] 所述压环下端锥孔中装入圆台状密封件后其收敛端留有空隙。

[0034] 所述压力容腔体下端有一内螺纹孔和传压毛细孔,其中传压毛细孔将内螺纹孔和压力容腔体连通。

[0035] 所述压力容腔体、压环和外螺帽均由不锈钢或钛合金或镍基合金制作而成。

[0036] 本发明的有益效果:

[0037] 基于特殊的外形与结构设计,本发明所述外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极被安装在与高温压力容器连通但位于常温常压区的毛细管管路上,且该毛细管自高温压力容器引至常温常压区的长度可控。因此,与现有各类高压水热Ag/AgCl参比电极相比,本发明所述电极具有如下有益效果:

[0038] (1) 本发明所述电极避免了现有内置式Ag/AgCl参比电极由于Ag和AgCl在较高温度的水热体系中发生氧化和水解从而导致其工作温度难以超过300℃的问题。

[0039] (2) 本发明所述电极避免了现有各类电极因电极安装需在高温压力容器壁上开通孔从而导致高温压力容器工作温度和压力下降的问题,同时亦避免了因高温压力容器壁上用以安装电极的通孔处聚四氟乙烯密封件无法耐受超过400℃高温从而导致现有各类Ag/AgCl参比电极无法适应超过400℃的高压水热体系的问题。

[0040] (3) 因本发明所述电极的Ag/AgCl电极丝位于远离高温压力容器的非流动环境,因此其用于高压水热流动体系时其电位值不会像现有内置式和非盐桥外置式压力平衡型Ag/

AgCl参比电极的电位值一样,后两者通常会受到来自各种难以精准约束的流动电位的影响;同时,本发明所述电极亦避免了非盐桥外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极存在样品污染和仅适合流动体系的问题。

[0041] (4)由于本发明所述电极的安装密封仅系在毛细管管路上的常温高压密封,与现有各类Ag/AgCl参比电极在高温压力容器壁上的高温高压密封相比,本电极的安装密封难度已大大降低,因此密封效率获得显著提高。

[0042] (5)本发明所述电极避免了现有各类Ag/AgCl参比电极在较高温度下工作时因防止聚四氟乙烯密封件发生热分解而需专门配置冷却系统的麻烦。

[0043] 总之,本发明一种外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极的有益效果是:该电极至少能适用常温-700℃、常压-100 MPa的流动和非流动水流体体系,其使用甚至不受高温压力容器内水流体的温度和压力限制,从而不仅有效地解决了现有内置式Ag/AgCl参比电极无法在高于300℃的高压水热环境中使用和各类外置式高压水热Ag/AgCl参比电极不适用400-700℃、40-100 MPa温、压范围的高温高压水热体系的问题,而且亦避免了现有各类外置式高压水热Ag/AgCl参比电极在较高温度下使用时需专门配置冷却系统的问题;与此同时,本发明所述电极还有效克服了现有内置式Ag/AgCl参比电极在高压水热流动体系中存在流动电位和非盐桥外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极存在样品污染、流动电位和使用场合受限的问题。

[0044] 附图及说明

[0045] 图1是本发明的结构示意图。

具体实施方式

[0046] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图1对本发明作进一步地详细描述。

[0047] 1、电极各零部件的制作。压力容腔体8、压环3和外螺帽2采用不锈钢加工制成,其中压力容腔体8上部外表面带螺纹、下端带内螺纹孔12和毛细孔11、腔内近底端和近开口的内表面带环形凹槽;压环3下端中心有15°锥孔且压环3轴心带通孔;多孔陶瓷柱9由商业盐桥用陶瓷制作;第一“O”形密封圈10和第二“O”形密封圈4系由耐腐蚀的氟橡胶制作而成的公司定制产品;内参比物7系由KCl + AgCl + H₂O(均为化学纯)构成的饱和KCl固-液混合物;圆台状密封件5为聚四氟乙烯,并在其轴心打轴向通孔;Ag/AgCl丝状电极6与Ag丝电极引线1系同一根Ag丝经电解制作而成,两者共同构成本发明所述Ag/AgCl电极丝。

[0048] 其中Ag/AgCl电极丝的主要制备步骤如下:

[0049] 步骤一:用细砂纸打磨一根银丝和一根铂丝以去除其表面氧化膜,用丙酮棉球或酒精棉球擦洗银丝和铂丝表面,再用蒸馏水对银丝和铂丝进行超声清洗。

[0050] 步骤二:将银丝放入稀盐酸中活化5 ~ 30秒。

[0051] 步骤三:将处理好的银丝和铂丝放入0.1-1.0 mol/L的HCl溶液中,以银丝作正极,铂丝作负极,用电化学工作站施加0.5-6.0 mA直流电,电解10 min-5 h即可。

[0052] 2、电极各零部件的组装。主要步骤如下:

[0053] 步骤一:将第一“O”形密封圈10、二“O”形密封圈4分别放入压力容腔体8容腔内表面近底端和近开口的凹形密封圈槽中。

[0054] 步骤二:向第一“O”形密封圈10中压入多孔陶瓷柱9并使多孔陶瓷柱9与压力容腔体8的腔内底面接触。

[0055] 步骤三:向压力容腔体8的腔内灌入内参比物7,并观察是否有溶液从压力容腔体8下部毛细孔11中流出以判断第一“O”形密封圈10的密封性。

[0056] 步骤四:将下端为Ag/AgCl丝状电极6、上端为Ag丝电极引线1的电极丝从圆台状密封件5的轴心通孔穿出,使Ag/AgCl丝状电极6仅在圆台状密封件5的大圆端面以外露出,Ag丝电极引线1则仅在圆台状密封件5的小圆端面以外露出。

[0057] 步骤五:将穿插有电极丝的圆台状密封件5用油压千斤顶压入压环3下端的锥孔中,其中锥孔收敛端与圆台状密封件5小圆面之间留有空隙,Ag丝电极引线1从压环3轴心通孔中穿出。

[0058] 步骤六:将安装有圆台状密封件5的压环3下端以及从圆台状密封件5大圆面露出的Ag/AgCl丝状电极6旋转插入第二“O”形密封圈4和压力容腔体8的容腔内参比物7中。

[0059] 步骤七:使用外螺帽2拧紧压环3至压环3下端面与压力容腔体8上端面紧密接触。在拧紧外螺帽的过程中,观察溶液的流出部位以判断第二“O”形密封圈4的密封性。

[0060] 步骤八:选择一根两端各带一个外螺纹不锈钢压头的不锈钢毛细管,将毛细管的一个压头拧入压力容腔体8下端的内螺纹孔12中以实现毛细管在压力容腔体8上的密封安装以及毛细管与压力容腔体8下端毛细孔11的连通。

[0061] 至此,本发明整个电极的组装完成。

[0062] 3、电极的安装。通过采用商业购置的不锈钢三通毛细管装配件,本电极被安装在与高温压力容器连通的毛细管冷区管路上。安装时,三通毛细管装配件的第一端用来安装来自高温压力容器的镍基合金毛细管的另一端,第二端用于安装与压力测量表连通的不锈钢毛细管的另一端,第三端则用来安装已在本电极压力容腔体下端内螺纹孔内安装好一端的不锈钢毛细管的另一端。安装结束后,本电极的Ag丝电极引线1-Ag/AgCl丝状电极6-内参比物7溶液-多孔陶瓷柱9孔隙溶液-压力容腔体8下端毛细孔11及其内螺纹孔中毛细管中溶液-三通毛细管装配件内溶液-冷区毛细管管内溶液-高温区毛细管管内水流体样品-高温压力容器内水流体样品一路贯通,以满足本电极工作时所需的电连通条件。

[0063] 按上述步骤制作、组装和安装的本发明外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极,目前已用于常温-700℃、常压-100 MPa的流动和非流动水流体体系,从而不仅有效地解决了现有内置式Ag/AgCl参比电极无法在高于300℃的高压水热环境中使用和各类外置式高压水热Ag/AgCl参比电极不适用400-700℃、40-100 MPa温、压范围的高温高压水热体系的问题,而且亦避免了现有各类外置式高压水热Ag/AgCl参比电极在较高温度下使用时需专门配置冷却系统的问题;与此同时,该电极还有效克服了现有内置式Ag/AgCl参比电极在高压水热流动体系中存在流动电位和非盐桥外置式压力平衡型Ag/AgCl参比电极存在样品污染、流动电位和使用场合受限的问题。

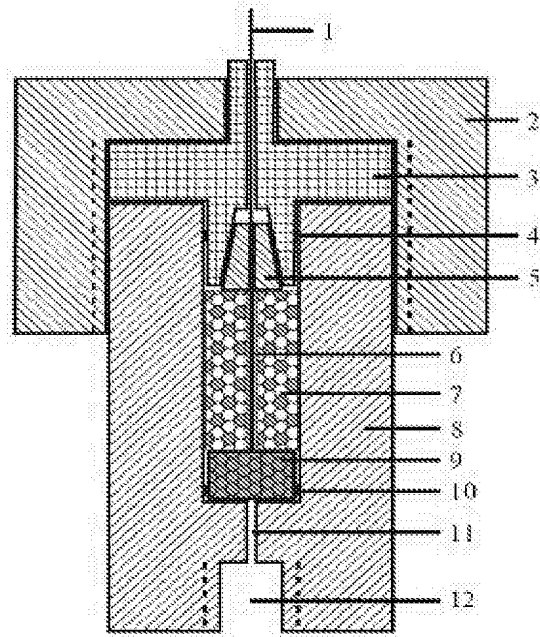


图1