

# 海水中银-卤化银固溶体参比电极

王庆璋

(青岛海洋大学, 266003)

郭润生 魏琼 尤良谦

(洛阳船舶材料研究所青岛分部, 266071)

**提要** 根据化学海洋学中海水组成保守性和固-液平衡原理, 以及海水中银的溶存形式, 计算并合成了与天然海水中卤离子呈热力学平衡的卤化银固溶体。以该固溶体作为活性材料制成的全固态银-卤化银电极, 对海水中氯离子活度具有理想的 Nernst 响应。在天然海水中浸泡近四年(1986.1—1989.11)的结果表明, 该电极具有良好的化学稳定性和电化学稳定性且不存在电势漂移和光敏现象, 是比常规的银-氯化银电极更为理想的参比电极, 已成功地用作海洋构筑物阴极保护系统的长寿命参比电极。

长期来海水中银-氯化银电极被认为是理想的参比电极<sup>[7]</sup>。但存在一定问题<sup>[5,6,8]</sup>。作者在研究海水中银的存在形式时注意到溴对银的溶存形式影响不大, 但对 Ag(I) 的溶解度却有明显影响<sup>[1]</sup>; 因此, 海水中银-氯化银电极在热力学上不稳定, 不是理想的参比电极。根据化学海洋学中海水保守性和固液平衡原理<sup>[10,11]</sup>, 以及海水中银的溶存形式, 作者计算并合成了与天然海水中卤离子呈热力学平衡的卤化银固溶体, 以此固溶体作为活性材料制成全固态银-卤化银电极, 本文为该电极的研制报告。

## 一、实验部分

### 1. 仪器和药品

X-射线晶体分析使用日本理学 D/max- $\gamma$ A 型 X-射线衍射仪。电势和极化电阻率测量使用自行设制的数字式多路电化学计, 输入阻抗  $2 \times 10^{10} \Omega$ , 误差为 0.1mV。共用参比电极由 5 支 217 型饱和甘汞电极中选取, 盐桥套管内充实验海水。13-10 型硫-银离子选择性电极使用前均作活化处理, 以保证相同初始化状态。银-氯化银电极和银-卤化银固溶体电极采用粉压成型<sup>[3]</sup>, 全固态封装。固溶体电极制做 18 支, 从中选取 3 支作响应性实验。

实验溶液除氯化钠用优级纯试剂外, 其余均由分析纯试剂配制。盐度为 35.0 的人工海水按 Kalle 配方制备<sup>[8]</sup>, 再由此常温浓缩或稀释成不同盐度的人工海水。天然海水取自胶州湾外的麦岛, 澄清后经常温蒸发, 再稀释成低盐度海水。长期浸泡实验用天然海水一次性取自鲁迅公园, 密封保存。

## 2. 方法

(1) X-射线晶型分析 靶型为 Cu, 滤波为 C, 管压为 40kV, 管流为 80mA, 狭缝 DS:SS = 1:1, RS 为 0.3mm, 步宽 0.02mm, 预置时间为 0.2s, 角度展开 1, 平滑 4, 峰宽 8, 峰陡度为 10, 角度范围在 15—85°。

避光下分别合成  $\text{AgCl}(s)$ ,  $\text{AgBr}(s)$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}(s)$ ,  $0.76\text{AgCl} \cdot 0.24\text{AgBr}(s)$  和  $0.76\text{AgCl} \cdot 0.24\text{AgBr} + 2\text{Ag}_2\text{S}(s)$ 。用水和无水乙醇分别洗三遍, 滤干后在 120°C 下烘 12h。试样制备与 X-射线分析均避光操作。

(2) 溴离子对  $\text{Ag}(I)$  溶解度的影响 取不同盐度的无溴人工海水 100ml, 逐次加入银标准液并测量银离子选择性电极电势。当形成  $\text{AgCl}(s)$  后电势基本不变, 由此确定  $\text{Ag}(I)$  饱和浓度。再取不同盐度的含溴人工海水进行相同实验。实验中银标准液加入的总体积小于 2ml, 数据处理时考虑体积效应的校正。

(3) 海水中电极电势的短期漂移 取 500ml 天然海水 (盐度为 30.70), 搅拌下分别放入银-氯化银电极和银-卤化银电极, 连续监测电势值。

(4) 电极电势的 Nernst 响应性 取 500ml 不同盐度 (2—36) 的天然海水, 放入 3 支固溶体电极, 搅拌下测其稳定电势, 静止后再测稳定电势, 同时取样测定海水盐度。

(5) 海水中电极电势的长期稳定性 室温下将 3 支固溶体电极放入 4L 盐度为 30.70 的天然海水中连续浸泡 1415d, 室温变化范围在 7—28.4°C。其间不定期测量温度、电势和极化电阻率。极化电阻率采用恒流 ( $1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 暂态法测量。为防止海水蒸发, 实验容器盖封, 并及时补充蒸馏水使液位不变。每 2—3 个月更换一次海水。

(6) 电极电势的离散性 室温下将 18 支固溶体电极同时放入盐度为 30.70 的天然海水中浸泡 7d, 其间测量温度和电势变化。

## 二、实验结果与数据处理

### 1. X-射线晶型分析结果

合成的  $\text{AgCl}(s)$  为角银矿晶型,  $\text{AgBr}(s)$  为溴银矿晶型,  $\text{Ag}_2\text{S}$  为螺状硫银矿晶型,  $0.76\text{AgCl} \cdot 0.24\text{AgBr}(s)$  为角银矿晶型, 晶格扩张接近理想固溶体情况, 属  $\text{AgBr}$  在  $\text{AgCl}$  中的典型固溶体<sup>[4]</sup>。  $0.76\text{AgCl} \cdot 0.24\text{AgBr} + 2\text{Ag}_2\text{S}(s)$  为角银矿晶型和螺状硫银矿晶型的二相混合物, 其中角银矿晶型和晶格与  $0.76\text{AgCl} \cdot 0.24\text{AgBr}(s)$  固溶体雷同, 螺状硫银矿晶型和晶格与  $\text{Ag}_2\text{S}(s)$  雷同。显然  $\text{Ag}_2\text{S}$  未参与  $0.76\text{AgCl} \cdot 0.24\text{AgBr}$  固溶体组成。分析结果证明, 海水中长期使用后的银-氯化银电极材料已不同程度地转化为卤化银固溶体。

### 2. 海水中固溶体的稳定组成

溴离子对海水中  $\text{Ag}(I)$  的溶解度影响如图 1 所示。在 5—36 盐度范围内, 按照天然海水中溴的氯度比 (0.00342) 添加溴化钾后,  $a_{\text{Ag}^+}$  降低到原来的 0.77, 进而得到固-液平衡时  $x_{\text{AgCl}} \approx a_{\text{AgCl}} = 0.77$ , 即固溶体平衡组成为  $0.77\text{AgCl} \cdot 0.23\text{AgBr}$ , 与计算值 ( $0.76\text{AgCl} \cdot 0.24\text{AgBr}$ ) 非常接近<sup>[2,8,11]</sup>。

海水中氯化银电极和固溶体电极的电势漂移如图 2 所示。显然固溶体电极电势漂移较小, 且受搅拌影响也小。

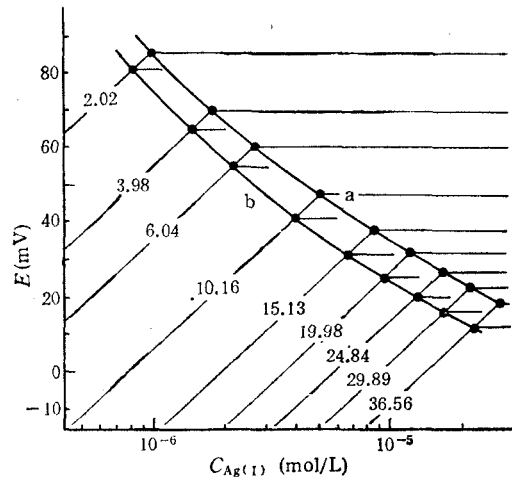


图 1 人工海水中 Ag(I) 的溶解度曲线

Fig. 1 Solubility curves of Ag(I) in artificial seawater

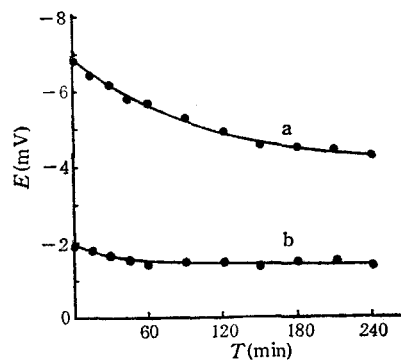
a. 含 Br<sup>-</sup>; b. 不含 Br<sup>-</sup>。图中数字表示人工海水盐度值。

图 2 海水中氯化银电极(a)和固溶体电极(b)电势漂移

Fig. 2 Potential changes of Ag/AgCl electrode (a) and Ag/0.76AgCl · 0.24AgBr electrode (b) vs time in seawater

表 1 用于计算  $a_{Cl^-}$  和  $E'$  的有关数据(25°C)Tab. 1 Data for calculation of  $a_{Cl^-}$  and  $E'$  (25°C)

$S$	2.20	4.96	9.90	14.91	20.86	25.05	31.22	35.90
$d_s(g/cm^3)$	1.0001	1.0008	1.0045	1.0082	1.0126	1.0158	1.0205	1.0241
$\nu_{Cl^-}$	0.848	0.792	0.741	0.711	0.703	0.698	0.687	0.682
$c_{Cl^-}(mol/L)$	0.0312	0.0774	0.1551	0.2345	0.3295	0.3969	0.4970	0.5735
$a_{Cl^-}(mol/L)$	0.0265	0.0613	0.115	0.167	0.232	0.277	0.341	0.391
$E_j(mV)$	-2.2	-1.6	-1.0	-0.6	-0.2	0	0.3	0.6
$E(mV)$	62.8	41.9	26.4	16.9	9.2	4.8	-0.1	-3.6
$E'(mV)$	65.0	43.5	27.4	17.5	9.4	4.8	-0.4	-4.2

### 3. 海水中固溶体电极的 Nernst 响应

实验与计算结果见表 1。电势值取 3 支实验电极的平均值。氯离子活度系数 ( $\nu_{Cl^-}$ )。

液界电势 ( $E_j$ ) 和海水密度 ( $d_s$ ) 均由文献值<sup>[11]</sup>经计算机拟合内插得到。表中  $E$  为实验直测电势值,  $E'$  为校正  $E_j$  后的电势值 ( $E' = E - E_j$ )。经线性回归得出以下相关方程:

$$E = 79.6 - 53.4 \log(S) \quad (r = 0.99995) \quad (1)$$

$$E' = -28.2 - 59.1 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (r = 0.99998) \quad (2)$$

显然,  $E'$  与  $a_{\text{Cl}^-}$  之间具有严格的 Nernst 关系。  $E$  与  $S$  之间的半对数关系在实用上非常方便。

#### 4. 固溶体电极的稳定性

室温下 18 支固溶体电极在天然海水中的电势值除两支偏离较大外, 其余基本一致, 平均偏差 0.2mV, 随温度变化呈相同波动。

3 支固溶体电极, 在室温 (7—28.4°C) 下天然海水 (盐度为 30.70) 中连续浸泡 (1986. 1—1989. 11) 结果表明, 其电势 ( $E$ )、极化电阻率 ( $R_p$ ) 及其经时变化始终一致。将  $E$  和  $R_p$  作为温度 ( $t$ ) 和时间 ( $T$ ) 的函数, 可表示为

$$E = [E_{25} + \alpha(t - 25)](1 + \beta T) \quad (3)$$

$$R_p = [R_{p25} + \alpha'(t - 25)](1 + \beta' T) \quad (4)$$

式中,  $E_{25}$  和  $R_{p25}$  是 25°C 时的电势和极化电阻率;  $\alpha$  和  $\beta$  分别是电势的温度系数和漂移系数;  $\alpha'$  和  $\beta'$  分别是极化电阻率的温度系数和漂移系数。由大量实测数据作自身校正法统计处理, 所得结果为:

$$E_{25} = 0.21\text{mV}, \quad \alpha = 0.22\text{mV}/^\circ\text{C}, \quad \beta = -0.31\text{mV}/\text{a};$$

$$R_{p25} = 0.53\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2, \quad \alpha' = -0.05\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2/^\circ\text{C}, \quad \beta' = -0.02\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{a}。$$

浸泡 1 415d 的固溶体电极表面几乎仍持原色度, 而氯化银电极却变呈黄褐色。

### 三、讨论与小结

#### 1. 固溶体电极的标准电势 ( $E^0$ )

由(2)式得到  $E^0 = -28.2\text{mV}$  (vs. SCE)。已知氯化银电极标准电势  $E_{\text{Ag}+\text{AgCl}, \text{Cl}^-}^0 = -21.4\text{mV}$  (vs. SCE)。两者相差 6.8mV, 与海水中  $\text{Br}^-$  对  $\text{Ag(I)}$  溶解度影响的实验结果 (6.7mV) 一致, 由此计算得到固溶体中氯化银活度  $a_{\text{AgCl}} = 0.77$ , 即合成固溶体材料在天然海水中具有热力学稳定性。

#### 2. 温度对固溶体平衡组成的影响

包括对溶度积比  $K_{\text{sp}(\text{AgBr})}/K_{\text{sp}(\text{AgCl})}$ , 活度比  $a_{\text{Cl}^-}/a_{\text{Br}^-}$  和过剩自由能  $\Delta G_{\text{AgBr}}$  等三部分影响。已知  $\Delta G_{\text{AgBr}} = -0.582 + 5.85 \times 10^{-3}(t + 273)\text{kJ/mol}^{[9]}$ , 即温度对固溶体理想程度影响不大。海水组成保守性使  $c_{\text{Cl}^-}/c_{\text{Br}^-}$  几乎与温度无关, 且  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  的 Kielland 值相同<sup>[2]</sup>, 故温度对  $a_{\text{Cl}^-}/a_{\text{Br}^-}$  影响也不大。由不同温度的  $K_{\text{sp}(\text{AgCl})}$  和  $K_{\text{sp}(\text{AgBr})}^{[10]}$ , 求得标准反应热  $\Delta H_{\text{AgCl}}^0 = -65.97\text{kJ/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{AgBr}}^0 = -65.01\text{kJ/mol}$ , 可见温度对  $K_{\text{sp}(\text{AgBr})}/K_{\text{sp}(\text{AgCl})}$  影响也不大。因此, 温度对海水中固溶体组成稳定性的影响并不显著。

#### 3. 作为盐度传感器的可能性

固溶体电极是研究海水电化学性质的理想无液界参比电极, 也可用作盐度传感器。由以下双液界的双标液三电极测量体系,

$(E_1)$   $(E_2)$   
 固溶体电极, 标准海水 ( $S_1$ ) | 固溶体电极, 被测海水 ( $S$ ) | 标准海水 ( $S_2$ ), 固溶体电极  
 可按下式直接计算海水盐度, 而且受温度、搅动和液界电势影响较小。

$$S = \exp[(E_1 \log S_2 + E_2 \log S_1)/(E_1 + E_2)] \quad (5)$$

#### 4. 固溶体电极的极化电阻率

$R_p$  是外加电流阴极保护时参比电极的重要指标。本工作实验电极表面均用 01 号金相砂纸磨光, 浸泡过程中因表面形成胶体膜并逐渐深化, 使  $R_p$  逐渐减小。用 80 目砂布磨光后  $R_p$  几乎减小一半; 将电极反复极化处理可使  $R_p$  降低 80%; 制成多孔电极后  $R_p$  可减小 1—2 个数量级。

设计寿命 5—10 年的固溶体电极已成功用于舰艇、海水管道、原油码头和滨海电厂海水冷却系统的阴极保护工程。

#### 参 考 文 献

- [1] 王庆璋, 1983. 海水中银的形态研究。第二次中国海洋湖沼科学会议论文集。科学出版社, 159—160 页。
- [2] 朱元保等编, 1985. 电化学数据手册。湖南科技出版社, 2—4 页。
- [3] 李柏林, 1979. 粉压型银-氯化银电极的研究。1979 年腐蚀与防护学术报告会议论文集(海水、工业水和生物部分)。科学出版社, 238—246 页。
- [4] 米赫耶夫, B. N. 编著, 1957. 矿物伦琴射线鉴定手册。周延坤等译, 1965. 中国工业出版社, 185, 375—376 页。
- [5] 德斯特, R. A. 主编, 1969. 离子选择性电极。殷晋尧等译, 1976. 科学出版社, 第 118 页。
- [6] 尾方升, 1972. Dynamic property of chloride-selective electrode and its application. 分析化学 **21**(16): 780—787。
- [7] Peterson, M. H. and R. E. Groover, 1972. Tests indicate the Ag/AgCl electrode is ideal reference cell in seawater. *Materials Protection*, **11**(5):19—22.
- [8] Riley, J. P. and G. Skirrow, eds, 1975. *Chemical Oceanography*. Academic Press, London, Vol. 1, pp. 385—386, 559.
- [9] Vaslow, F. and G. E. Boyd, 1952. Thermodynamics of Coprecipitation: Dilute Solid Solution of AgBr in AgCl. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**:4 651—4 655.
- [10] Weast, R. C. and M. J. Astle, eds, 1983. *Handbook of Chemistry and Physics*. 63rd. CRC Press, Inc. pp. B-242.
- [11] Whitfield, M. and D. Jagner, eds, 1981. *Marine Electrochemistry*. John Wiley & Song, New York, pp. 34—45, 505.

## SILVER-HALOGEN SILVER SOLID SOLUTION REFERENCE ELECTRODE IN SEAWATER

Wang Qingzhang

(*Ocean University of Qingdao, 266003*)

Guo Runsheng, Wei Qiong and You Liangqian

(*Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao Branch, 266071*)

### ABSTRACT

Based on principle of constant seawater composition and the concept of solid/seawater equilibrium in chemical oceanography, and results of studies on the speciation of silver in seawater, the chemical constitution of the halogen silver solid solution for it to be in thermodynamic equilibrium with halogen ions in seawater was calculated, and the solid solution was prepared. X-ray crystal analysis showed that the solid solution of AgBr in AgCl is nearly ideal. Thermodynamic calculation showed the equilibrium composition of the solid solution changes little with the salinity and temperature of the seawater. The complete solid electrode, with solid solution as active material, has ideal Nernstian response to activity of chlorine ion in seawater. Nearly four years (Jan. 1986—Nov. 1989) of experiments of soaking the solid solution electrode in natural seawater showed that, the electrode has good electrochemical stability (but Ag/AgCl electrode is unstable and light sensitive in seawater), and that water temperature and motion slightly effect the electrode potential, which is sensitive only to variation of salinity. The solid solution electrode is a much better reference electrode than conventional Ag/AgCl electrode in seawater and has been used successfully as long service life reference electrode in cathodic protection systems for marine construction.