

第3章



电化学式在线分析仪器

3.1 概述

工业生产过程中,必须使用在线分析仪器监测生产过程,如分析原材料和产品质量,分析生产过程中各个节点物料的浓度等。可有效提高生产效率和生产能力,提高产品质量,降低劳动成本,缩短停工期。

工业上通用的电化学分析测试仪器主要有 pH 计、电导率仪、自动电位滴定仪系统,主要用于液体分析。氧化锆氧量计用于混合气体氧的浓度和熔融金属中氧含量的测量等。

pH 计是定性测量水中含酸碱量的在线分析仪器,工业电导仪是定量测量水中含盐量的在线分析仪器,这类仪器有工业用电导仪、水中盐量计、硫酸浓度计、离子交换失效监测仪等。自动电位滴定仪采用经典电位滴定方法,特别适用于基体复杂的场合,应用最广泛,可测量的物质种类最多。

电化学式液体分析仪器广泛地应用于传统发电及核电工业、石化工业、纸浆、造纸、纺织工业、化工、冶金、金属表面处理、电镀工业、饮用水及废水处理工业、食品及饮料工业、制药工业、环保等领域的锅炉补给水、锅炉给水以及循环冷却水和废水的处理中。

随着工业的迅猛发展,有机化工产品日益增多,有 50 多万种化学物质污染环境。传统的以人工现场采样、实验室仪器分析为主要手段进行环境污染源监测的方法,会造成监测频次低、采样误差大、监测数据不准确,不能及时反映排污状况,既影响环境管理的科学决策和执法的严肃性,又挫伤企业治理污染保护环境的积极性。因此对重点工业污染源企业实施全天候污染源自动监测势在必行,只有对企业治污设施的运行状况和排污口水质、流量进行持续全自动监测,将整个运行数据记录下来以便随时抽调,才能使监测数据具有客观性、科学性,为有效治理环境污染,为各级环保部门的监督管理和环境决策提供准确依据。

化学需氧量(Chemical Oxygen Demand,COD)在河流污染和工业废水性质的研究以及废水处理厂的运行管理中是一个重要的有机物污染参数,是指在一定条件下,经重铬酸钾氧化处理时,水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度。

电化学式氧化锆氧量计适用于机械、电子、化工、轻工、建材等各行业及能源检测、节能

服务领域。主要用于燃烧过程和氧化反应过程中气体中氧的含量测定,来控制燃烧过程,提高燃料的利用率,有效地提高加热炉、锅炉、窑炉等设备的加热效率,也可以对易燃易爆场合进行连续监测,防止意外事故发生。

3.2 电化学式检测器

在线分析仪器的检测器或检测系统是能自动地把成分信息转换成电信息的装置。成分信息是指各种气体、液体和固体物质的组成及性质的信息;电信息是指电压、电流、电阻、电容、电感等。检测器是分析仪器的核心部件,原理涉及物理与化学的各个学科。在线分析仪器的检测原理与实验室分析仪器的检测原理相同,应用成熟可靠。

3.2.1 电极电位检测器

工业酸度计检测器的原理就是通过电极电位检测,来分析液体试样的 pH 值,即检测氢离子浓度;采用不同的电极还可检测液体试样的其他离子浓度。

1. 电极反应与电极电位

在电化学中,一般当某种金属浸入含有它的离子的溶液中时,这种金属就成为一个电极,发生电极反应。电极反应是一方面金属晶格中的离子进入溶液,而把自由电子留在金属中;另一方面,溶液中的金属离子也会得到电子而进入金属晶格。从电子得失来看,这是一个可逆的氧化还原反应。这种反应在电极与溶液的界面进行,反应达到平衡后,在固液两相界面上形成正、负电荷的双电层,双电层的电位差就形成了电极电位。

电极电位是电极反应的结果,因此不同的电极反应产生的电极电位也会不同。另外,参与电极反应的物质浓度不同,电极电位也会不同。一般情况下,电极反应为



根据电化学原理,电极电位可由能斯特(Nernst)方程表示为

$$V = V^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_P^p c_Q^q \cdots}{c_A^a c_B^b \cdots} \quad (3-1)$$

式中: V ——平衡时电极电位;

V^0 ——电极体系的标准电极电位;

R ——气体常数,为 $8.31\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

F ——法拉第常数,为 $96485\text{C}/\text{mol}$;

T ——绝对温度;

n ——电极反应中电子转移数;

c_A^a —— c_A 表示 A 物质的量浓度,单位为 mol/L ,幂指数 a 为反应方程式中 A 物质的系数。

如果参与反应的物质为固体或液态金属,则浓度取 1;若为气体,则浓度可用气体的分压表示。因此可通过测量电极电位得到被测离子浓度,来反映监测对象是否超标。

2. 原电池

把两种不同金属片分别插入具有相应的同名离子的溶液中,把两种溶液用一个薄膜隔开。这时若用导线把两个金属片连接起来,导线中有电流流通,这两种金属电极就组成原电池。

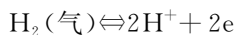
电极根据反应性质决定。产生氧化反应的电极为阳极,产生还原反应的电极为阴极,与

电解池的规定统一。电极在电路中是正极还是负极,按电工上规定。作为电池时,电流流出端为正极,流入端为负极;作为负载时,电流流入端为正极,流出端为负极。

3. 氢电极与标准电极电位

把一个镀有铂黑的铂电极浸入具有氢离子的溶液中,并在溶液中插入一个小管对着铂电极不断吹入纯净的氢气。这时氢气的一部分被吸附在铂电极上,剩余的从液面溢出。被氢气包围的铂电极这时成了氢电极,是一种气体电极。而铂电极仅作为惰性导体,起引线作用,如图 3-1 所示。铂黑是通过电解的方法在铂电极表面上沉积一层粗糙的铂层,目的是加大极板的有效面积,增加吸附氢气的作用。

当溶液温度为 25°C ,溶液中氢离子浓度 c_{H^+} 为 1mol/L ,吹入的氢气压力为一个大气压时,这时的氢电极叫作标准氢电极;而氢电极的电极电位为标准氢电极电位。氢电极的电极反应方程式为



由能斯特方程可得氢电极的电极电位表达式为

$$V = V_{\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}^+}$$

对于标准氢电极,由于 $c_{\text{H}^+} = 1\text{mol/L}$,则有

$$V = V_{\text{H}_2}^0$$

$V_{\text{H}_2}^0$ 就是标准氢电极电位。国际上人为规定氢电极电位为零,即

$$V_{\text{H}_2}^0 = 0 \quad (3-2)$$

目的是把标准氢电极作为参考电位,用它和其他电极相比较,来确定其他电极的标准电极电位。氢电极与溶液界面上有双电层,双电层有电位差,且不为零。这和规定标准氢电极电位为零并不矛盾。

对于其他各种金属电极,在溶液的离子浓度为 1mol/L ,温度为 25°C 时,把这种电极和标准氢电极一起组成一个原电池,这时它对氢电极的电位差就是它的标准电极电位,如图 3-2 所示。所谓金属电极是指金属-金属离子电极,如铜电极、锌电极、氢电极等都属于这一类。除此之外,还有金属-难溶盐电极、惰性金属电极等。其他类的标准电极电位,是指在 25°C 时,并使氧化态与还原态物质的量浓度的比值等于 1 的条件下,即式(3-1)的第二项为零的条件下,把该种电极和标准氢电极相比较所得的电位差。表 3-1 给出了一些常见的标准电极电位。

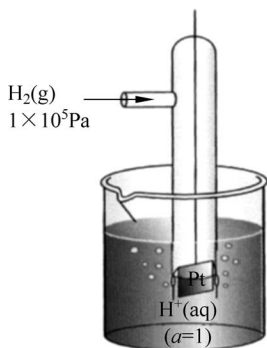


图 3-1 氢电极示意图

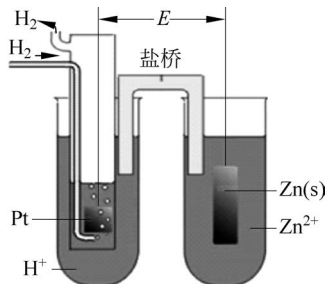


图 3-2 标准电极电位组示意图

表 3-1 常见的标准电极电位

电极反应方程	电极电位/V
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0.337
$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Cl}^- + \text{Ag}$	+0.222
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.000
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2.714

4. 电极电位检测器

电极电位与溶液的离子浓度有关,可通过测量电极电位来检测溶液的离子浓度。但单独一个电极的电极电位无法测量,只有再用一个电极,一起组成原电池才可以。这个电极叫参比电极,要求电极电位已知,且不随待测离子浓度改变而改变。而与待测离子浓度有关的电极叫测量电极或工作电极。由测量电极和参比电极组成一个原电池系统,用来测量溶液中离子浓度,这个系统就构成了电极电位检测器。

显然对参比电极的要求,主要是电极电位固定并与被测溶液组分变化无关。最常用的参比电极是甘汞电极,其次是银-氯化银电极。对测量电极的最基本要求是选择性好,即仅对溶液中某一种离子敏感,而对其他离子基本上没有反应。这就是所谓离子选择电极。

目前在工业生产流程上得到广泛应用的测量电极是玻璃电极,它主要用来测量溶液中的氢离子浓度。玻璃电极在 20 世纪初就已出现,而其他种离子选择电极是从 20 世纪 60 年代才发展起来。1966 年 Frant 和 Ross 研制成功氟离子选择电极,推动了其他离子选择电极的研究工作。我国从 20 世纪 60 年代末期也开始发展离子选择电极。我国离子选择电极除了测氢离子的玻璃电极应用于工业生产流程外,其他电极主要应用在临床分析和水质污染监测等方面。离子选择电极在工业生产流程中的应用受到一些限制,主要有以下原因:工业上溶液组分复杂,干扰严重;溶液中某些组分或固体悬浮物在表面结垢,使电极无法测量;溶液对电极有腐蚀性,无法保证电极长期的稳定性。克服这些就可以使离子选择电极在工业上得到更广泛的应用。

5. 甘汞电极

甘汞电极是常见的参比电极,属于金属-难溶盐电极,如图 3-3 所示。甘汞电极的电极反应发生在汞、甘汞与氯化钾的 3 种物质界面上,该反应方程式为



由能斯特方程可得甘汞电极的电极电位表达式为

$$V = V_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{c_{\text{Hg}}^2 \cdot c_{\text{Cl}^-}^2}$$

式中,金属汞的浓度 c_{Hg} 与甘汞浓度 $c_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ 按规定都取 1,上式变为

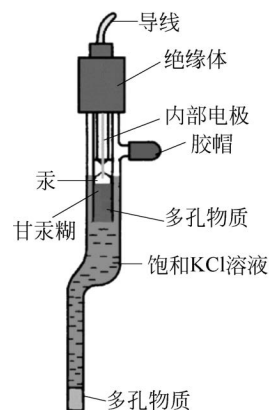


图 3-3 饱和甘汞电极结构

$$V = V_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_{\text{Cl}^-}}$$

即甘汞电极电位为

$$V = V_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-} \quad (3-3)$$

从此式可看出,当温度一定时,甘汞电极的电极电位仅取决于氯化钾溶液中氯离子的浓度,而与盐桥下面的被测溶液无关。这样若能保证氯离子浓度一定,则电极电位就一定。最常用的是饱和 KCl 溶液的甘汞电极在 25℃ 时,由上式可算出它的电极电位为 $V = +0.242\text{V}$ 。

常用的参比电极,除了甘汞电极外,还有银-氯化银电极,它也属于金属-难溶盐电极。它的特点是在温度较高时电极电位仍较稳定,一般可用在 250℃ 以下。

6. 固态参比电极

工业流程上采用甘汞电极作参比电极,有的溶液由于剧烈地搅动很易损坏甘汞电极;有的溶液黏度很大,易堵塞甘汞电极下端的多孔陶瓷膜;也有的溶液处于高压之下,盐桥氯化钾溶液会产生倒流等,使甘汞电极无法正确测量。

20 世纪 70 年代研制成功的固态参比电极解决了上述问题,图 3-4 为它的结构示意图。固态参比电极外壳采用聚四氟乙烯或聚乙烯、聚氯乙烯等塑料作基底材料,掺杂大量的 KCl、NaCl、KNO₃、NaNO₃ 等微小颗粒压制而成。这种外壳浸入被测溶液中可允许 H⁺、OH⁺ 等离子通过它扩散,从而实现电的通路。外壳的电阻与壳的厚度有关,一般为几十千欧。

内电极采用银-氯化银电极,插在糊状的饱和氯化钾溶液中。其电极反应方程式为



它的电极电位表达式为

$$V = V_{\text{Ag, AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{Cl}^-} \quad (3-4)$$

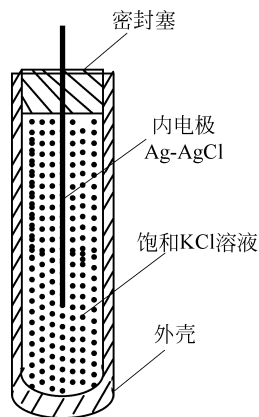


图 3-4 固态参比电极结构

从上式可见,当温度一定时,它的电极电位仅取决于氯化钾溶液中氯离子浓度。

固态参比电极外壳坚固不易破裂,可用于具有较高压力的溶液中。并且不像甘汞电极工作时必须有盐桥溶液不断地从微孔陶瓷膜向被测溶液中渗入,因此不存在堵塞问题,工作时不需要添加盐桥溶液,维护量小。

对参比电极的要求如下:

- (1) 可逆性。有电流流过(μA),反转变号时,电位基本上保持不变。
- (2) 重现性。溶液的浓度和温度改变时,按能斯特响应,无滞后现象。
- (3) 稳定性。测量中电位保持恒定并具有长的使用寿命,如甘汞电极、银-氯化银电极等。

7. 玻璃电极

玻璃电极可做成许多种离子选择电极,如氢离子玻璃电极、钠离子玻璃电极、钾离子玻璃电极等。下面仅以氢离子玻璃电极为例来研究这种电极。

氢离子玻璃电极是在工业上得到广泛应用的一种测量电极,它被用来测量溶液中浓度

较低的氢离子,即所谓 pH 值。图 3-5 为它的结构示意图。厚玻璃管下部是一个玻璃球泡,球泡底部为厚度 $0.03 \sim 0.1 \text{ mm}$ 的薄膜。这个玻璃薄膜由特殊玻璃制成。在球泡里放入由 HCl 与 KCl 等配成的含有氯离子 Cl^- 和氢离子 H^+ 的溶液。它的 Cl^- 与 H^+ 的浓度都是一定的,称这种溶液为内参比液。在内参比液里插入一支银-氯化银电极作内参比电极,温度一定时它的电极电位是固定的。内参比电极也可用甘汞电极。

如果把氢离子玻璃电极插入含有氢离子的溶液中,它的电极电位就会随氢离子浓度 c_{H^+} 不同而改变,即对氢离子有选择作用。玻璃电极内的内参比电极的电极电位是固定的,它仅与内参比液有关,在这里实际上仅起引线作用。对氢离子的选择作用靠玻璃膜来实现。

当玻璃膜两侧都浸入含有 H^+ 的溶液后,玻璃电极在水中浸泡后,生成三层结构,即中间的干玻璃层和两边的水化硅胶层。由于水化作用,在玻璃膜表面形成 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mm}$ 厚的水化层,水化硅胶层厚度为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 。在水化层,玻璃膜中的碱金属离子(如 Na^+)与溶液中 H^+ 发生离子交换而产生相界电位。

溶液中 H^+ 经水化层扩散至干玻璃层,干玻璃层的阳离子向外扩散以补偿溶出的离子,离子的相对移动产生扩散电位。两个相界电位和两个扩散电位两者之和构成膜电位。

离子交换达到平衡后,膜相和液相两相中原来的电荷分布发生变化。玻璃膜两侧都出现电位差,如图 3-6 所示。实验和理论分析都指出,玻璃膜两侧总的电位差,即所谓膜电位,用 V_M 表示,它符合能斯特方程

$$V_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}_0^+}}$$

式中: $c_{\text{H}_0^+}$ ——内参比液中的氢离子浓度;

c_{H^+} ——被测溶液中的氢离子浓度。

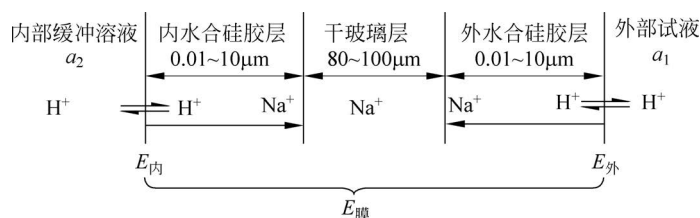


图 3-6 膜电位示意图

当内参比液固定时, $c_{\text{H}_0^+}$ 是常量,这时膜电位仅与被测溶液的氢离子浓度有关。被测溶液的氢离子浓度 c_{H^+} 越高,膜电位 V_M 越大。这种情况可粗略理解为,氢离子浓度 c_{H^+} 越高,由被测溶液进入水化层的带正电荷的氢离子越多,因此在它们的界面处形成的电位差越大。除了膜电位外,再考虑内参比电极的电极电位,即得氢离子玻璃电极的电极电位为

$$V_M = V_{\text{Ag, AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}_0^+} + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}^+} \quad (3-5)$$

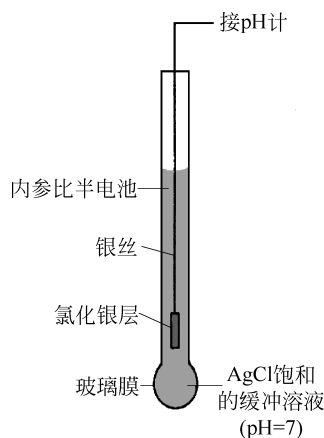


图 3-5 玻璃电极结构

由于内参比液中氢离子浓度和氯离子浓度都是固定的,因此在温度一定条件下式(3-5)中前两项都是常量,可把它们用一个温度的函数 $k(T)$ 表示,即

$$V_M = k(T) + \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} \quad (3-6)$$

式中, $k(T)$ 在一定的温度下为常数。由此式可知,氢离子玻璃电极的电极电位,在温度一定的条件下仅与被测溶液中的氢离子浓度有关,即可用它检测溶液中的氢离子浓度。当然,在具体检测时还要在被测溶液中再插入一根外参比电极构成原电池。

各种膜电位的产生,一般认为是由于离子交换的缘故。能产生膜电位的薄膜都是一些离子交换材料。当它与含有某些离子的溶液接触时,其中质量大小和带有的电荷都适当的那种离子,就和薄膜中某种离子产生离子交换反应。比如前面的电极就是溶液中的氢离子 H^+ 和玻璃膜中的钠离子 Na^+ 产生离子交换。这种反应的结果改变了薄膜和液体两相中原来电荷的分布,在两相的界面上产生电位差,这就是所谓膜电位。关于玻璃薄膜导电的机理,以前曾经认为是靠氢离子透过薄膜,现在这一点已被实验所否定,而认为是靠碱金属离子传导电荷。

离子选择电极都是利用某种薄膜来实现,因此也有人称它为膜电极。目前制造膜电极的薄膜有玻璃膜、难溶盐固态膜和液态膜等,如图 3-7 所示。每种膜由于成分不同,都可制成多种离子选择电极,比如玻璃膜,除 H^+ 外还有 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Li^+ 等离子选择电极。

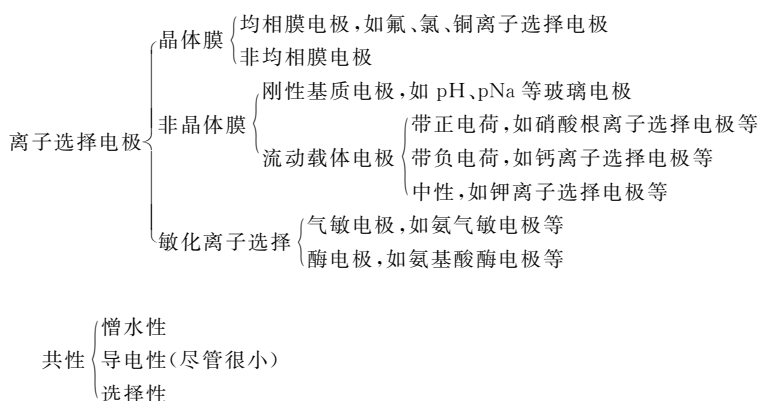


图 3-7 离子选择电极分类与共性

离子选择电极与前边研究过的金属-金属离子电极和金属-难溶盐电极比较,有一个很重要的区别,就是后两者在电极反应中有电子交换反应,即有氧化还原反应发生,而前者离子选择电极在电极反应中没有电子交换反应。

8. pH 值

酸、碱、盐水溶液的酸度或碱度都可用氢离子浓度表示。在纯水中,水分子仅能极微量地电离为 H^+ 和 OH^- 离子,即



上述电离反应达到平衡时,各物质浓度之间的关系为

$$K = \frac{c_{H^+} c_{OH^-}}{c_{H_2O}} \quad (3-7)$$

式中: K —— 电离常数,在 22°C 时为 1.8×10^{-16} ;

c_{H_2O} —— 未电离的水分子的浓度, mol/L 。

纯水的电离很微弱,因此,在计算时近似认为水的离子积为

$$c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = K c_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-16} \times 55.5 = 10^{-14} (22^\circ\text{C})$$

$c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}$ 称为水的离子积,仅是温度的函数,在 22°C 时为 10^{-14} ,在 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 时,此值变化不大。对任何水溶液都一样,无论 c_{H^+} 或 c_{OH^-} 有什么变化,在温度一定时两者乘积均为常数。对于纯水, $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol/L}$,为中性溶液; $c_{\text{H}^+} > 10^{-7} \text{ mol/L}$,为酸性溶液; $c_{\text{H}^+} < 10^{-7} \text{ mol/L}$,为碱性溶液。为计算方便,通常在酸性不大时用 pH 值表示溶液的氢离子浓度。pH 值定义为

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} \quad (3-8)$$

表 3-2 给出 pH 值、 c_{H^+} 与溶液酸碱性的关系。

表 3-2 pH 值、 c_{H^+} 与溶液酸碱性的关系

c_{H^+}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
酸碱性	←酸性增加						中性	碱性增加→						

3.2.2 工业 pH 计

工业 pH 计原理是利用氢离子玻璃电极作为测量电极,甘汞电极作为参比电极,组成电极电位检测器,进行生产流程中溶液 pH 值检测的在线分析仪器。

1. 原理

根据氢离子玻璃电极的电极电位表达式(3-6)可得测量电极的电极电位

$$V_{\text{M}} = k(T) + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}^+} = k(T) - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (3-9)$$

当温度为 25°C 时,将 R 、 F 代入式(3-9),得

$$V_1 = k(T) - 0.0591 \text{pH} \quad (3-10)$$

工业 pH 计电极电位检测器是由氢离子玻璃电极和甘汞电极组成,检测器的输出信号是由它们组成的原电池的电动势。由式(3-3)可知,甘汞电极的电极电位在温度一定时是常数,可表示为

$$V_2 = k'(T)$$

如按玻璃电极为正极、甘汞电极为负极来假定电动势的正方向,则原电池的电动势为

$$E = V_1 - V_2 = k(T) - 0.1984 \times 10^{-3} T \text{pH} - k'(T)$$

令 $K(T) = k(T) - k'(T)$,则上式可表为

$$E = K(T) - 0.1984 \times 10^{-3} T \text{pH} \quad (3-11)$$

这就是工业 pH 计检测器输出信号的表达式,式中 $K(T)$ 仅为温度的函数。

2. 工业 pH 计对电路的要求

这里的电路指仪器的电气线路,包括信息处理系统、显示器和整机自动控制系统。在本书中仅限于研究仪器本身对电气线路在设计、制造和使用上的要求,并适当讨论实现这些要求的方案及措施。

虽然 pH 计的种类很多,但电气线路部分的功能都是实现把电极检测器的输出信号转换成 pH 值显示出来。

(1) 输入电路。

检测器的内阻包括玻璃电极内阻和甘汞电极内阻,图 3-8 为检测电极组。玻璃电极的内阻很高,一般为几十兆欧,有的高达几百兆欧。甘汞电极的内阻不大,一般为几千欧。这要求 pH 计的输入电路的输入阻抗很高,一般要达到电极内阻的 1000 倍。pH 计的输入阻抗与高阻抗元件、玻璃电极插孔、输入屏蔽线的绝缘电阻相关。上述元器件只要有一个绝缘电阻达不到要求,就会影响 pH 计的输入阻抗,电路中关键元件是高阻抗管子。pH 计中常用的高阻元件有变容二极管、绝缘栅场效应管、结型场效应管。

(2) 温度补偿电路。

工业 pH 计的检测器输出电动势不仅与被测溶液的 pH 值有关,还与温度有关。pH 计都设有温度补偿电路,以在不同温度条件下都能准确测量溶液的 pH 值。用得较多的是调节放大器的负反馈电路,图 3-9 所示是手动补偿,自动温度补偿往往采用热敏电阻测温。



图 3-8 检测电极组

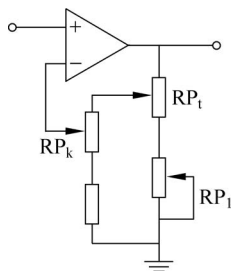


图 3-9 温度补偿电路

图中的电位器 RP_t 是 pH 计面板上的温度补偿器,它对应的面板上有温度刻度,温度范围一般是 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$,可手动调节。 RP_k 是 pH 灵敏度校准器, RP_1 是 pH 斜率校正器。

(3) 斜率校正器。

pH 计的温度补偿器是按玻璃电极的理论斜率设计的,但一般玻璃电极的实际斜率低于理论斜率,而且随着玻璃电极的存放和使用期增加,其斜率还要下降。

若不具备斜率校正功能,电极误差就有可能超出 pH 计的等级要求,高精度 pH 计就失去意义了。校正范围是 $95\%\sim 100\%$ 。

通过调整斜率校正器 RP_1 , 运放电路的闭环增益发生了变化, 改变了 pH 计的灵敏度, 从而达到斜率校正的目的。

3. 酸度发送器

组成: 参比电极、工作电极、温度补偿电阻、外壳。

作用: 把工业流程中水溶液的 pH 值转换成相应的电势信号送给测量仪表-酸度指示器(高阻转换器)。

分类:

- (1) 可拆卸式——测量敞口容器中溶液的酸碱度。
- (2) 常压沉入式——测量敞口容器中对电极有微量污染的溶液的酸碱度, 如图 3-10 所示。

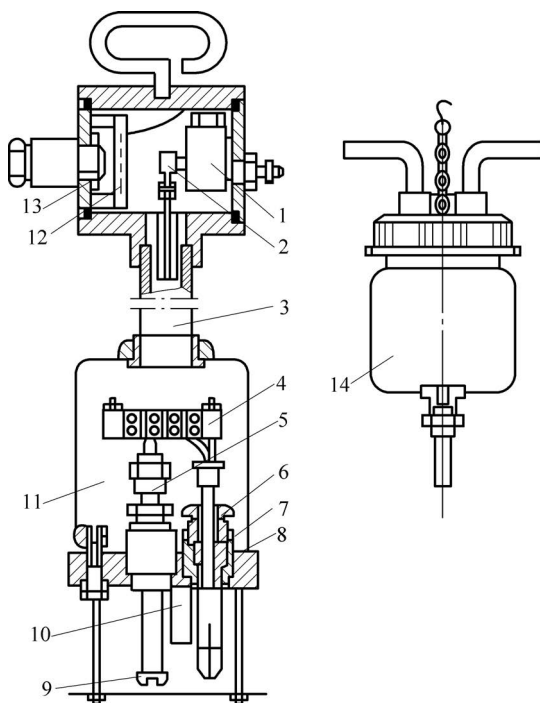


图 3-10 PHGF-12 型沉入式酸度检测器结构

1—甘汞电极；2—甘汞电极接嘴；3—主轴部分；4—接线板；5—盐桥；6—紧固螺母；7—密封橡皮；8—测量电极；
9—盐桥调节螺丝；10—铂电阻体；11—测量部分；12—接线盒；13—接线盒盖板；14—塑料容器

- (3) 常压流通式——适用于测量常压管道中溶液的酸碱度。

(4) 压力流通式——适用于测量压力 $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 的流通管道溶液的酸碱度。必须外加气压补偿, 如图 3-11 所示。

(5) 常压流通式带自动清洗发送器——适用于测量常压管道中对电极有微量污染的溶液的酸碱度, 如图 3-12 所示。

4. 仪表的安装和调校

维护时必须注意以下几点:

- (1) 玻璃电极勿倒置。甘汞电极内从甘汞到陶瓷芯不能有气泡, 如有气泡必须拆下清洗。

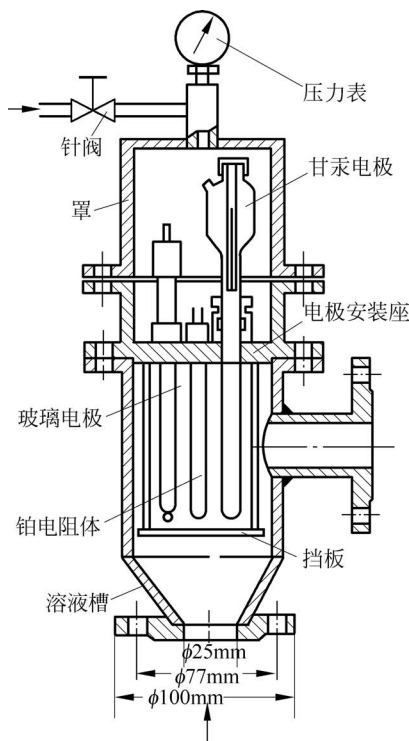


图 3-11 PHGF-22 型压力流通式结构

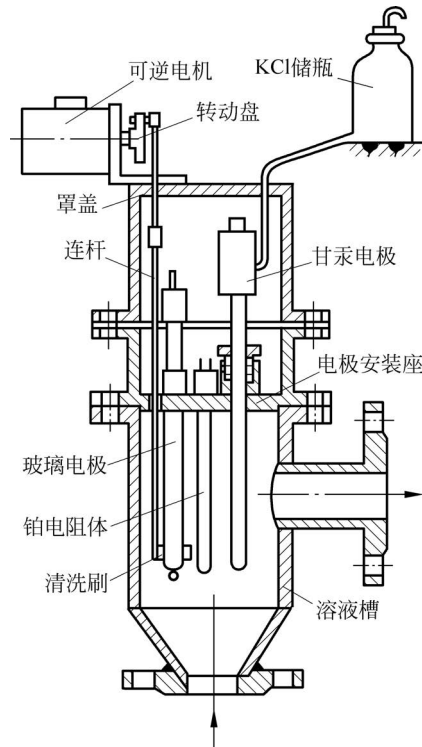


图 3-12 PHGF-32 型常压流通式带自动清洗检测器

(2) 必须保持玻璃接线柱、引线连接部分等的清洁,不能沾染油腻,切勿受潮和用汗手去摸,以免引起检测误差。

(3) 在安装和拆卸发送器时,必须注意玻璃电极球泡不要碰撞,防止损坏,同时不宜接触油性物质。应定时清洗玻璃泡,可用 0.1mol 的 HCl 溶液清洗,然后浸在蒸馏水中活化。

3.2.3 电导检测器

电导检测器在液体在线分析仪器中有着广泛的应用。它是通过测量液体的电导率,从而间接地得到液体的浓度。一般用来分析二元溶液的浓度,如酸、碱、盐等电解质溶液。电导法的特点是灵敏度高、可测浓度范围宽。

工业电导仪广泛适用于食品、化工、石油、冶金、电站、制药、纺织等工业流程监测、环境污染监测,以及水质和临床自动分析等方面。它也可用来分析气体的浓度,事先使被测气体为某种电解质溶液吸收,测量溶液电导率的改变量,从而间接得到被测气体的浓度。

1. 溶液电导与浓度的关系

电解质溶液是电的良好导体,靠离子导电。它的导电特性可用电阻率或电导率来表示,如图 3-13 所示溶液的电导测量。溶液的电阻或电导的表示式和金属一样,即

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \text{或} \quad G = \gamma \frac{A}{L} \quad (3-12)$$

式中: R ——溶液的电阻, Ω ;

L ——溶液的长度, cm;

A ——溶液的截面积,也就是电极的面积, cm^2 ;

ρ ——溶液的电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$;

G ——溶液的电导, S 或 $1/\Omega$;

γ ——溶液的电导率, S/cm 或 $1/(\Omega \cdot \text{cm})$ 。

电极常数为

$$\frac{L}{A} = K \quad (3-13)$$

则电阻和电导可表示为

$$R = \rho K = \frac{K}{\gamma}, \quad G = \frac{\gamma}{K} \quad (3-14)$$

在电极间存在均匀电场的情况下,电极常数可以通过几何尺寸算出。当两个面积为 1cm^2 的方形极板之间相隔 1cm 组成电极时,此电极的常数 $K = 1\text{cm}^{-1}$ 。如果用此对电极测得电导值 $G = 1000\mu\text{S}$,则被测溶液的电导率 $\rho = 1000\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

一般情况下,电极常形成部分非均匀电场。此时,电极常数必须用标准溶液进行确定。标准溶液一般都使用 KCl 溶液。这是因为 KCl 的电导率在不同的温度和浓度情况下非常稳定。 0.1mol/L 的 KCl 溶液在 25°C 时电导率为 $12.88\text{mS}/\text{cm}$ 。

溶液的电阻也与温度有关,而且很敏感。它的温度系数为负值,即温度越高,电阻越小。相对应地,溶液电导的温度系数为正值,即温度越高,电导越大。因此溶液的导电性习惯上都用电导或电导率表示。

溶液的电导率与溶液浓度的关系如图 3-14 所示。从图中可见,电导率与浓度不是线性关系,但在低浓度区域或高浓度区域的某一小段里,电导率与浓度可近似地看成线性关系。电导仪就是利用溶液电导率随浓度变化的关系来测定浓度的。

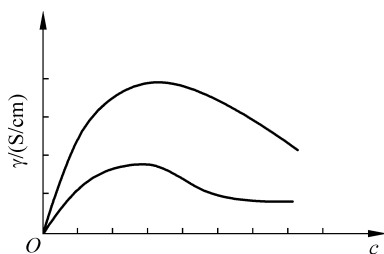


图 3-14 常见两种水溶液在 20°C 时电导率与浓度的关系曲线

在中等浓度区域,电导率与浓度的关系不是单值函数,只有在低浓度区域或高浓度区域,它们的关系才是单值函数。在低浓度区域,电导率与浓度之间可近似地表示为线性关系

$$\gamma = mc \quad (3-15)$$

式中: m ——直线的斜率,这时 m 为正值。

溶液浓度高时电导率反而下降。这是由于离子增多时它们之间的相互作用加大,使得离子的运动受到限制。在高浓度区域,电导率 γ 与浓度 c 之间也可近似地表示为线性关系,即

$$\gamma = mc + a \quad (3-16)$$

式中: a ——常数,是直线延长线在 y 轴上的截距;

m ——直线的斜率,这时 m 为负值。

2. 电导检测器

常见的电导检测器结构有三种:平板电极、圆筒状电极和环形电极。常用的材料为铂、金、不锈钢、镍等。平板电极的电极常数可按照式(3-13)通过几何尺寸算出。

图 3-15(a)为筒状电极,其中 r_1 为内电极的外半径, r_2 为外电极的内半径, l 为电极的长度。一般内外电极都用不锈钢制成。像这样的电极系统,其中充满导电溶液时还叫电导池。

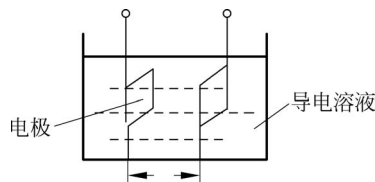


图 3-13 溶液的电导

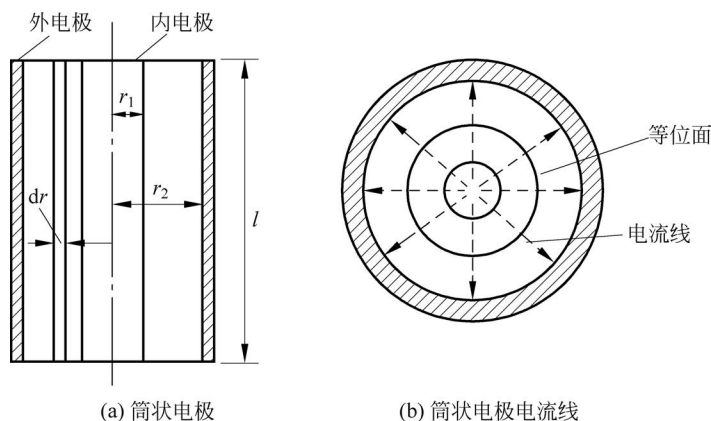


图 3-15 筒状电极

当两电极接上电源,就有电流流通。由恒定电流场理论知,如忽略边缘效应,电流线是辐射状的,等位面是一些同轴圆柱面,如图 3-15(b)所示。这样,在任意半径 r 处,厚度为 dr 的圆筒内溶液的电阻为

$$dR = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{dr}{2\pi rl}$$

两极间溶液的电阻为

$$R = \int_{r_1}^{r_2} dR = \frac{1}{\gamma} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{2\pi rl} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{2\pi l} \ln r \Big|_{r_1}^{r_2}$$

即

$$R = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{2\pi l} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (3-17)$$

则筒状电极的电极常数为

$$K = \frac{1}{2\pi l} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (3-18)$$

图 3-16 为环状电极,其中两个环状电极套在内管上,环的半径为 r_1 ,环的宽度为 h ,两环间距离为 l ,外套管的内半径为 r_2 。内管一般为玻璃管,环状电极一般用铂制成,上面镀上铂黑。外套管可用不锈钢制成。对于环状电极,当 r_1 与 r_2 都比 l 小得多而且环的宽度 h 又不大时,它的电极常数可近似地表示为

$$K = \frac{L}{A} = \frac{1}{\pi(r_2^2 - r_1^2)} \quad (3-19)$$

这个式子是相当近似的。式(3-18)与式(3-19)只能作为估算用。

实际的电导检测器的电极常数都是靠实验方法求得。在两电极构成的电导池中充满电导率已知的标准溶液,用精度较高的电导仪或交流电桥测出两电极间标准溶液的电阻或电导,由

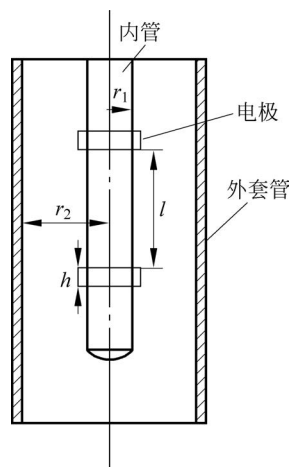


图 3-16 环状电极

式(3-14)就可求出电极常数。

对于测量低浓度溶液用的电导检测器,把式(3-15)代入式(3-14)可求出溶液浓度与电导的关系,即

$$G = \frac{mc}{K} \quad (3-20)$$

对于测量高浓度溶液用的电导检测器,把式(3-16)代入式(3-14),可求出溶液浓度与电导的关系,即

$$G = \frac{mc}{K} + \frac{a}{K} \quad (3-21)$$

从这两个式子可以看出,电导检测器的电导与被测溶液的浓度之间是线性关系。

3. 影响电导检测器精度的因素

(1) 电极的极化。

电导检测器如用直流供电会出现电解现象,这时电极会发生极化。极化作用来自电化学极化和浓差极化。

电化学极化的主要原因是在阳、阴两极上氧化和还原都需要一定时间,不能瞬间完成。比如,某种金属正离子要在阴极上取得电子而析出,外电路供给阴极电子是很快的,但正离子取得电子需要一段时间。这样,相对来说阴极电子比没有电解现象时要多一些。因此,它的电位比原来变负一些。同理,由于氧化需要时间,因此阳极的电位也比原来变正一些。这样,就使两极间的电位差比原来增大。浓差极化是由于在电解过程中,电解生成物在电极上析出,造成电极附近的离子浓度降低,且达不到平衡,使得溶液电阻增加,造成测量误差。为了避免极化现象发生,电导检测器采用交流供电,且供电频率尽量高些,比如 1kHz。这样由于两极电位交替改变,来不及电解或至少是能大大减弱电解作用。另外,电导检测器的铂电极都镀有一层铂黑,增大了电极的有效表面积,可减少电解生成物的质量,减弱电解作用。

(2) 电导池电容的影响。

电导池的电容可等效成两部分:一部分是电极反应在电极与溶液接触界面上形成双电层的电容(与被测溶液串联);另一部分是两电极及被测电解质溶液形成的电容(与被测溶液并联),如图 3-17 所示。考虑电容的影响与被测溶液的电导率高低有关,当被测溶液的电导率不太低时,双电层电容的影响是主要的。

从图 3-17 容易看出,为了减小电导池电容引起的误差,应尽量减小电容上的电压。电容上的电压为复数有效值,表示为

$$\dot{U}_C = -j \frac{1}{\omega C} \dot{I} \quad (3-22)$$

式中: $\dot{I}$ ——电极间流过的正弦电流的复数有效值;

ω ——电源的角频率;

C ——串联的等效电容。

从式(3-22)可见,为了减小电容上的电压,应提高电源角频率 ω 和加大串联等效电容 C 。显然,加大极板面积可使电极与溶液界面上双电层的电容加大。结合电极极化的分析

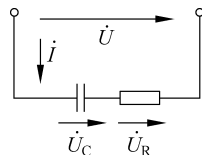


图 3-17 考虑双电层电容时电导检测器的等效电路

可知,当电导率不太低时,为了减少电容的影响应采取的措施恰好与为了减小极化的影响应采取的措施相一致。但当溶液的电导率很低时情况就不同了。

(3) 温度的影响。

导电溶液与金属不同,它的电导率的温度系数为正值,即电导率随温度的增加而增加,而且比金属更为显著。在低浓度时(0.05mol/L 以下),电导率和温度的关系可近似地表示为

$$\gamma_t = \gamma_0 [1 + \beta(t - t_0)] \quad (3-23)$$

式中: γ_t ——温度 $t^\circ\text{C}$ 时的电导率;

γ_0 ——温度 $t_0^\circ\text{C}$ 时的电导率;

β ——电导率的温度系数。

在室温的情况下,各种不同溶液的 β 值约为 0.02°C^{-1} 。酸性溶液约为 0.016°C^{-1} ,盐类溶液约为 0.024°C^{-1} ,碱性溶液约为 0.019°C^{-1} 。当温度升高时, β 值降低。表 3-3 给出不同温度下一些溶液电导率与 25°C 时电导率的比值。

表 3-3 不同温度下一些溶液电导率与 25°C 时电导率的比值

溶 液	电 导 率 与 25°C 时电导率的比值				
	0°C	25°C	50°C	75°C	100°C
超纯水	0.22	1.00	3.11	7.46	14.2
5%NaOH	0.57	1.00	1.43	1.87	2.32
5% H_2SO_4		1.00	1.24	1.42	1.52
稀 NH_3	0.50	1.00	1.47	1.83	2.05
稀 HNO_3	0.65	1.00	1.31	1.58	1.80
10% HCl	0.64	1.00	1.33	1.63	1.87

从表 3-3 可见,温度对溶液电导率的影响很大,因此电导式在线分析仪器必须采取温度补偿措施以实现准确测量。

3.2.4 电导浓度计

当用电导仪来分析酸、碱等溶液的浓度时,常称为浓度计。如用来测定 98% 浓度浓硫酸的酸浓度计;当用它来测定锅炉给水、蒸汽冷凝液的含盐量时又称为盐量计。

电导浓度计结构主要包括电导检测器和信号处理系统两部分。

1. 溶液电导的测量

电导的测量可以采用分压法和电桥法。电桥法又分为平衡电桥法和不平衡电桥法。电桥电路温度补偿效果不好,较少采用。对于交流激励源来说,采用分压法测量较为合适,电路如图 3-18 所示。

图中, R_x 为电导池的电阻, R 为分压电阻。接通电源后闭合电路有电流 $I = \frac{U}{R_x + R}$ 流过,在设计时,可使 $R_x \gg R$,可

得到 $I \approx \frac{U}{R_x} = \frac{U}{K} \gamma$ 关系。电阻两端的电压为

$$U_0 = IR = \frac{U}{K} R \gamma \quad (3-24)$$

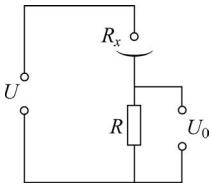


图 3-18 分压法电导测量电路

式中, U 、 K 和 R 都是不变的常量, 因此电压降 U_0 与物体电导率 γ 十分近似地成正比关系, 用仪表测量分压 U_0 即可得知物体的电导率或物体的浓度。

仪表刻度的不均匀性取决于 R 是否远小于 R_x , 一般只要 R 小于 R_x 最低值的 $1/100$, 仪表刻度就很接近等分刻度。如果把 R 选得更小些, 其线性度将更好; 实际上总是适当提高电源电压 U 和选用较大的电极常数 K 来改善仪表刻度的线性度。

用分压法测量电导率的优点是: 仪表刻度均匀, 温度补偿效果较好, 测量电路简单; 缺点是分压信号较小, 但可采用高精度低漂移的精密运算放大器对其进行放大处理。

2. 电导式在线分析仪器的温度补偿措施

工业电导仪、盐量计、酸碱浓度计和其他电导式在线分析仪器的温度补偿措施主要有以下三种:

(1) 将被测溶液恒温。一般应恒温在环境温度以上, 例如 45°C 或 50°C , 因这时可不用降温装置, 仅用升温装置即可。但在工业流程上将被测溶液恒温常常很不方便。

(2) 引入温度反馈信号, 在电路中进行补偿。采用热敏电阻进行温度补偿也是采用分压测量的原理。可将图 3-18 中分压电阻 R 换为热敏电阻 R_t 。

图中 R_x 为电导池的电阻, 它随温度升高而降低, 温度系数为负值。 R_t 为插入被测溶液中的热敏电阻, 一般选半导体热敏电阻, 因它的温度系数也为负值。选择 R_t 时应注意使它的温度系数和电导池的电阻 R_x 的温度系数相近。由图可知, 电导池的输出电压为

$$U_0 = \frac{R_x}{R_x + R_t} U \quad (3-25)$$

假定以 25°C 时的 U_2 为基准, 并且在 25°C 附近 R_t 与 R_x 的温度系数相近。由上式可见, 被测溶液温度改变时, R_x 与 R_t 将改变近似相同的倍数, 则 U_2 可基本维持不变, 可得到良好的温度补偿。

如在电路中采用单片机或微型计算机, 可将电导池电导随温度变化规律的数学表达式或实验数据事先存入单片机中或微型计算机。对于应用于工业流程上的电导池, 由于被测溶液固定, 电导的变化范围也已知, 上述做法是可以实现的。然后采用合适的温度计检测被测溶液温度, 并将温度值送给单片机或微型计算机, 由计算机随时进行温度补偿。

(3) 采用参比电导池进行温度补偿。在被测溶液中除了插入一支测量电导池外, 再插入一支参比电导池。参比电导池的端部封死, 内装电导率已知的参比溶液, 要求它的电导率及其温度系数都与被测溶液接近。一般采用被测溶液作参比溶液, 在 25°C 的条件下用高精度的电导仪将其电导率测出, 然后封入参比电导池中。

它们的连接可采用如图 3-18 所示的分压法, 也可接成桥路的相邻臂; 也可如图 3-19 那样连接, 图中 R_x 为测量电导池的电阻, R_c 为参比电导池的电阻。

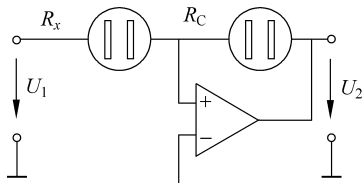


图 3-19 采用参比电导池进行温度补偿的电路原理图

放大电路输出电压为

$$U_2 = -\frac{R_c}{R_x} U_1 \quad (3-26)$$

由上式可见,被测溶液温度改变时, R_x 与 R_c 将改变近似相同的倍数,则 U_2 可基本保持不变,可得到良好的温度补偿。

3. 电缆分布电容的影响

当采用高频信号激励源时,频率越高,从检测器到测量仪表的电缆线分布电容影响越大。

采用补偿电路实现对分布电容影响的补偿。电缆分布电容的补偿措施是设置电容 C_b ,

使流过电容 C_b 的电流 i_b 与流过电缆分布电容 C_p 的电流 i_p 相抵消。补偿原理电路图如图 3-20 所示。由于电缆分布电容 C_p 的存在,使得流过 R 的电流为流过 R_x 的电流 i_x 和流过 C_p 的电流之和,即 $\dot{I} = \dot{I}_x + \dot{I}_p$,这样就增大了分压电阻 R 上的电压, $\dot{U}_0 = (\dot{I}_x + \dot{I}_p) \cdot R$ 。而实际上代表物料电导的电压为 $\dot{U} = \dot{I}_x \cdot R$, $U_0 > U$ 。当电导率为零时, $i_x = 0$, $U = 0$, 而 $U_0 \neq 0$ 。为此使 a、b 间的电压与 c、b 间的电压频率相同而相位相反,前者作为测量电路的电源,后者作为补偿用电源。反向电流 i_b 是由补偿电源 U_{cb} 在 R_w 、 C_b 及 R 上形成的,与 i_p 相位相反。调节 R_w 可使 $I_b = I_p$,这时电路的输出为 $\dot{U} = \dot{I}_x \cdot R$,从而消除了分布电容对测量的影响。

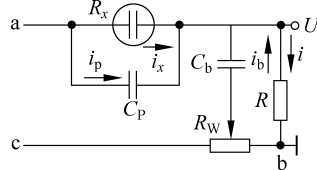


图 3-20 电容补偿原理电路图

3.2.5 浓差电动势检测器

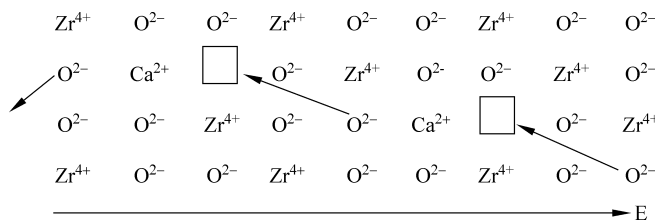
这里浓差电动势检测器是指固体电解质浓差电动势检测器。这类检测器在工业流程上的应用是氧化锆氧量计,它是在 20 世纪 60 年代初出现的一种过程氧分析器。

它由两部分组成:探头和控制检测单元。探头内的传感器是一稳定的氧化锆的结晶 $ZrO_2(+CaO)$,高温下($600^\circ C$ 以上) Zr^{4+} 被 Ca^{2+} 置换,形成氧离子空穴,变成良好的氧离子导体。铂电极焙烧在氧化锆管的内外两侧,高温时,两侧电极所处气体中的氧分压不同,就形成一氧浓差电池。氧离子从浓度高的一侧迁移到低的一侧。因此,电极间形成一电势,电势的大小与两侧分压和工作温度成函数关系。当氧化锆温度已知时,参比气中氧分比已知,则通过测得的电势就可求出氧分压即氧含量。另外,英国 Sewomex 公司生产的氧化锆氧气分析器,为适应用户的要求,其探头内可以增加一催化式可燃气体检测器,因而可以在测氧同时还可测出瞬时 CO 的浓度值。

1. 固体电解质导电机理

电解质溶液导电是靠离子导电。固体电解质是离子晶体结构,导电也是靠离子。现以二氧化锆(ZrO_2)固体电解质为例,来说明导电机理。纯氧化锆基本上是不导电的,但掺杂一些氧化钙(CaO)后,它的导电性大大增加。这时 Ca 置换了 Zr 原子的位置,由于 Ca^{2+} 和 Zr^{4+} 离子价数不同,因此在晶体中形成许多氧空穴。这种情况可以形象地用图 3-21 表示。

由于 CaO 的存在,晶体中产生许多空穴。这时如果有外加电场,就会形成氧离子 O^{2-} 占据空穴的定向运动而导电。带负电荷的氧离子占据空穴的运动,也相当于带正电荷的空穴的反向运动。因此,也可以说固体电解质是靠空穴导电,这和 P 型半导体靠空穴导电相似。

图 3-21 $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ 固体电解质晶体结构与导电机理示意图

从上面分析可看出,由于氧空穴的存在,才使固体电解质 $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ 中氧离子容易移动而导电。显然,氧空穴浓度越大,离子电导率越大。氧空穴浓度取决于 CaO 的掺杂程度。掺杂不同量的 CaO ,可制成具有不同离子电导率的 $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ 固体电解质。常用的固体电解质除了二氧化锆(ZrO_2)外,还有氟化钙(CaF_2)、碘化银(AgI)等。

固体电解质的导电性与温度的关系,也和液体电解质一样,温度越高导电性越强。

2. 浓差电动势检测器原理

现以氧化锆固体电解质为例来说明这种检测器的原理。图 3-22 为浓差电动势检测器原理示意图。在掺杂有 CaO 的 ZrO_2 固体电解质片的两侧,用涂敷和烧结的方法制成几微米到几十微米厚的多孔铂层,并分别焊上铂丝作为引线。

这样,就做成两个铂电极。设右侧为参比气体,一般为空气。混合气体中某组分气体的浓度用体积分数即体积百分含量表示。空气中氧的浓度用 φ_A 表示,一般可认为是常数,为 20.69%。左侧为被测气体,并设其中氧的浓度 φ_C 小于空气中氧的浓度,即 $\varphi_C < \varphi_A$ 。称被测气体侧电极为测量电极,参比气体侧电极为参比电极。

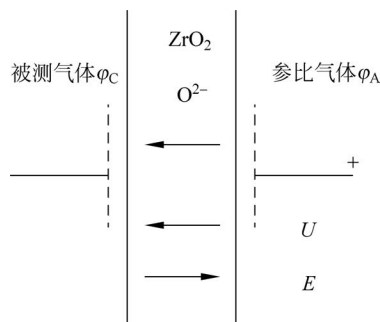
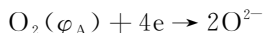


图 3-22 浓差电动势检测器原理示意图

在较高温度下,比如几百摄氏度以上,氧化锆、铂和气体三种物质交界处的氧分子 O_2 有一部分从铂电极夺得电子形成氧离子 O^{2-} 。由于两侧氧的浓度不一样,显然两侧 O^{2-} 的浓度也不一样,这样氧离子 O^{2-} 就从高浓度向低浓度扩散(或叫迁移)。在所研究的情形下是从空气侧向被测气体侧扩散,结果有一部分氧离子 O^{2-} 跑到负极,释放两个电子变成氧分子析出。这时空气侧的参比电极出现正电荷,而被测气体侧的测量电极出现负电荷,这些电荷形成的电场阻碍氧离子 O^{2-} 扩散。最后扩散作用与电场作用达到平衡,氧离子 O^{2-} 不再扩散,这时两个电极间出现电位差 U ,参比电极为正,测量电极为负,此电位差在数值上等于浓差电动势 E 。如果接通外电路,就有电流从正极流向负极。具体导电过程如下。

如氧浓度大的一侧即空气侧,氧分子 O_2 从铂电极的正极取得 4 个电子,变成氧离子 O^{2-} ,即



这些氧离子 O^{2-} 经过固体电解质氧化锆中的空穴迁移到铂电极的负极,在负极上释放出电子,并结合成氧分子 O_2 而析出,即



负极上的电子从外电路流到正极,再供给氧分子形成离子。显然,浓差电动势的大小与两

侧氧浓度的比值有关。通过理论分析和实验验证,得知浓差电动势 E 的数值可由下式表示:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\varphi_A}{\varphi_C} \quad (3-27)$$

式中: n ——转移电子数,此处取 4;

φ_A ——参比气体中氧的浓度;

φ_C ——被测气体中氧的浓度。

从式(3-27)可以看出,当参比气体的氧浓度 φ_A 固定时,浓差电动势仅是被测气体氧浓度 φ_C 与温度 T 的函数;如果温度 T 一定,则仅是被测气体氧浓度 φ_C 的函数。把上式的自然对数换为常用对数,再将 R 、 F 、 n 等值代入,得

$$E = 0.4961 \times 10^{-4} T \lg \frac{\varphi_A}{\varphi_C} \quad (3-28)$$

从式(3-28)可看出,被测气体中氧的浓度 φ_C 与浓差电动势 E 为对数关系。

如以空气为参比气体,则 $\varphi_A = 20.6\%$;若检测器温度恒定在 800°C ,被测气体氧浓度 $\varphi_C = 10\%$,这时可算出浓差电动势为

$$E = 0.4961 \times 10^{-4} \times 1073 \lg \frac{0.206}{0.1} = 0.0167(\text{V})$$

从上面对固体电解质氧化锆的分析可看出,这种电解质只能传导氧离子。这实际上是一种选择性,正是利用这种选择性,才制成测量氧含量用的浓差电动势检测器。氟化钙(CaF_2)固体电解质导电是靠氟离子 F^- ,因此也可以用它做成测量氟的浓差电动势检测器。

3.2.6 氧化锆氧量计

氧化锆氧量计可用来对烟气中的残氧浓度进行监测。在石化、电力、冶炼等行业中,如何更有效地提高加热炉、锅炉、窑炉等设备的加热效率,是各企业在生产过程中经常面对的课题。测量烟气中的残氧浓度,通过自动控制设备对氧量的变化迅速做出响应,调节燃烧状态从而合理组织燃烧,是提高燃烧效率最有效的方法之一。稳定、准确地测量烟气中的残氧浓度对上述工业流程至关重要。

目前生产的氧化锆氧量计主要有两大类:一类是用来分析混合气体中的氧浓度,比如烟道气体,用来监视燃烧效率;另一类是测量熔融金属中的微量氧。

1. 混合气体氧浓度测量原理

图 3-23 为测量混合气体中氧浓度的直插定温式氧化锆检测器的结构示意图,主要由陶瓷过滤器 1、氧化锆管 2、热电偶 7、恒温加热器 4、氧化铝陶瓷管和接线盒等组成。氧化锆探头长度为 $600 \sim 1500\text{mm}$,直径为 $60 \sim 100\text{mm}$ 。

过滤器处于恒温室前端,氧化锆管置于恒温室内部,热电偶用以测量恒温室内的温度。恒温加热器上装一组均匀排列的加热电阻丝,外边是一个用绝缘材料制成的保温套。加热丝、热电偶、氧浓差电极的引线以及参比空气导管都引到外部接线盒内。

用直插定温式氧化锆探头组成的烟气含氧量测量系统,由氧化锆探头、温度控制器、毫伏变送器及显示记录仪表组成。直插定温式系统采用控温电炉加热方式使氧化锆管维持正常工作所需的恒定温度。

温度控制器连接热电偶和加热器,用于控制氧浓差电池的温度,使之恒定在某一设定温度。毫伏变送器接收探头输出的氧浓差电势信号,并转换成标准电流信号,送给显示仪表进

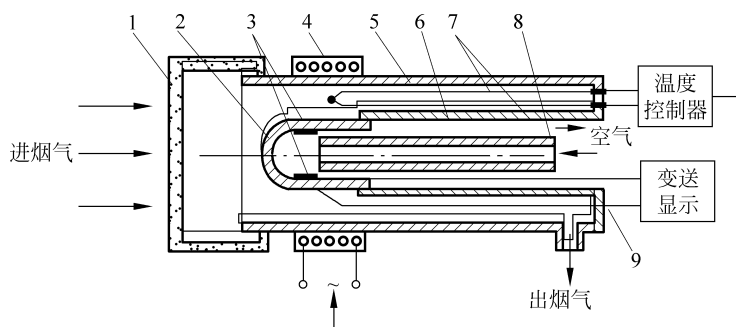


图 3-23 直插定温式氧化锆探头结构示意图

1—陶瓷过滤器；2—氧化锆管；3—内、外铂电极；4—恒温加热器（内为加热电阻丝）；
5,6,8—氧化铝陶瓷管（保护管、套管、导气管）；7—热电偶；9—内、外电极引线

行显示。

目前生产的用于测量烟道气体中氧浓度的氧化锆氧量计，一般都采取恒温措施，并且在电气线路中有对数转换电路，直接显示被测的氧浓度。

2. 熔融金属中氧含量测量原理

氧和可燃物分析仪主要是氧分析器。如转炉炼钢要求在炼一炉钢的 20min 左右时间内连续取样，经过预处理的气体样品，进入氧分析器及其他成分的过程分析器进行分析。氧分析器主要有热磁式氧分析器和氧化锆氧气分析器。这里介绍的是依据浓差电动势检测器原理进行氧气含量测量的氧化锆氧量计。

图 3-24 为测量钢液中氧浓度的氧化锆检测器的结构示意图。在直径 10mm 左右的石英管一端放入一个氧化锆固体电解质圆棒，上边缠上铂丝，焊上铜引线，作为参比电极。石英管长 100mm 左右。氧化锆固体电解质圆棒外部填充氧化铬(Cr_2O_3)和铬(Cr)的混合粉料，然后再填充一些石英粉，最后用石棉绳和水玻璃密封。在石英管头部黏固上一块耐火水泥，其中埋入一个铁环，焊上铁丝引线，作为测量电极。 Cr_2O_3 和 Cr 的混合粉料是用来产生参比气体的。高温下 Cr_2O_3 分解为 O_2 和 Cr ，即

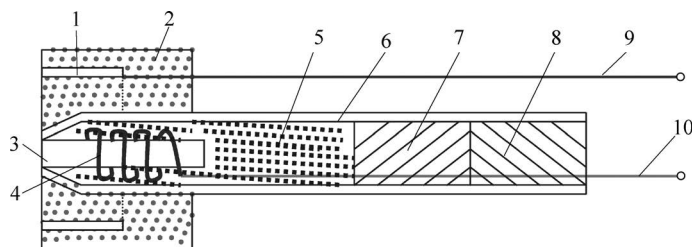
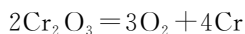


图 3-24 定氧测头

1—测量电极（铁环）；2—耐火水泥；3— $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ 棒；4—参比电极（铂丝）；5— Cr_2O_3 和 Cr 的混合粉料；
6—石英管；7—石英粉；8—石棉绳和水玻璃；9—铁丝引线；10—铜丝引线

如果氧不排出， O_2 浓度大时还会和 Cr 再结合成 Cr_2O_3 ，这是个可逆反应，最后要达到平衡。当 Cr_2O_3 与 Cr 的粉料配比适当时，在一定温度下氧浓度是恒定的，为一个常数。这样，它们就起到参比气体作用。

测量时把检测器插入钢液中。由于一般钢液中的氧浓度比氧化铬粉中的氧浓度大,这样钢液中的氧 O_2 由铁环得到电子成为氧离子 O^{2-} ,它通过氧化锆到铂丝释放电子而析出,而电子通过外电路流到铁环。这时测量电极的铁环为正极,而参比电极的铂丝为负极。

上述这种测量钢液含氧量用的氧化锆浓差电动势检测器通常称为定氧测头。它是消耗品,每次测量要消耗一支。

3. 氧化锆氧量计对电路的要求

(1) 应使氧化锆传感器的温度恒定,一般保持在 $T=850^{\circ}\text{C}$ 左右时仪器灵敏度最高。温度的变化直接影响氧浓差电动势 E 的大小,仪器应加温度补偿环节。

(2) 必须要有参比气体,而且参比气体的氧含量要稳定不变。参比气体的氧含量与被测气体的氧含量差别越大,仪器灵敏度越高。例如,用氧化锆氧量计分析烟气的氧含量时,用空气作为参比气体,空气中氧含量为 20.6%,烟气中氧含量一般为 3%~4%,其差值较大,氧化锆传感器的信号可达几十毫伏。

(3) 被测气体和参比气体应具有相同的压力,经过对数变换,仪器可直接以氧浓度来刻度。

分析混合气体中氧浓度的氧量计所用的参比气体一般都是空气,空气中氧的体积百分含量一般为 20.6%。将其代入式(3-27),得

$$\varphi_c = \text{antlg} \frac{0.4961 \times 10^{-4} T \lg 0.206 - E}{0.4961 \times 10^{-4} T} \quad (3-29)$$

从上式可见,当被测气体的氧浓度低于空气的氧浓度时,浓差电动势越大,被测气体的氧浓度越小,它们是非线性对数关系。为使显示仪表的氧浓度刻度均匀,应在电路中进行线性化处理。

氧化锆氧量计具有结构和采样预处理系统较简单、灵敏度和分辨率高、测量范围宽、响应速度快等优点。氧化锆氧量计的应用情况好于热磁式氧量计。

4. 氧化锆分析仪在裂解炉燃烧控制中的作用

炉膛氧和可燃气含量的测量可为裂解炉的燃烧控制提供参考数据,在提高裂解炉燃烧效率和减少环境污染中起到很大的作用。

氧化锆氧分析仪是控制乙烯裂解炉经济燃烧中重要的在线分析仪表,其主要作用是节能、减少环境污染和延长炉龄。在乙烯裂解炉燃烧控制中,若含氧量过低,燃料燃烧不充分,降低热效率,同时产生的黑烟也会污染环境;若含氧量过高,虽可使燃料充分燃烧,但过剩的空气会带走部分热量,也会降低热效率,而且过剩的氧会与燃料中的硫和烟气中的氮气反应,生成 SO_2 、 SO_3 、 NO_x 等有害物质污染环境,也会对炉子有损害。测量可燃气含量(主要是 CO),能更直观地显示燃料燃烧的状况,为燃烧控制提供参考,保证燃料安全充分地燃烧。

5. 投用和日常维护注意事项

在裂解炉氧分析仪的优化改造后,在仪表投用和日常维护中要注意以下几点:

(1) 新上氧化锆探头需运行一天以上才能进行校准。

新上氧化锆探头中存在一些水分或可燃性物质,如果此时进行校准,在高温条件下水分蒸发,可燃性物质燃烧,消耗了参比端部分氧,造成氧含量测量值不准。需要等到水分和可燃物质被新鲜空气置换干净后,才能使测量准确。

(2) 在校验分析仪时,选用标准气需注意的问题。

氧化锆氧分析仪都是以新鲜干燥空气作参考气,校验需用新鲜干燥空气作量程气,不能用钢瓶空气,因为两者中的氧含量往往有差异。也不能选用纯氮气作零点气,因为氧含量为零或接近零时,测量值呈严重的非线性,造成测量不准,一般选用含氧 0.5%~2.5%的气体作零点气。

校验可燃气体传感器时,所用量程气应以清洁干燥空气作为平衡气。若以氮气为平衡气,必须保证校验时可燃气体辅助气的足够流量。因为可燃气体检测需要与氧气发生反应,若校验气中氧气含量过低或无氧气,则会使校验时测量值较低甚至为零。通常选用含 1500ppm 的 CO、干燥空气做平衡气的混合气体为量程气。

(3) 在短期停炉检修时不要停表。

因为锆管为陶瓷管,在停、启表过程中遇到急冷、急热易使锆管断裂。锆管上电极也会因与锆管热膨胀系数不同而脱落。另外,停表后传感器易受潮,再次送电时易损坏检测器。

6. 常见故障处理方法

(1) 氧含量指示值偏高。

当氧含量指示值偏高且无法校准时,可能原因是检测器炉温过低($<650^{\circ}\text{C}$),或者锆管破裂漏气。如果炉温正常,应在工作温度下测锆管阻值,正常时约为 50Ω ,若大于 100Ω ,此锆管已无法使用,应进行更换。

(2) 氧含量指示值偏低。

仪表氧含量指示值偏低,可能是炉温过高($>750^{\circ}\text{C}$);或者探头过滤器堵塞使气阻增大,影响被测气体中氧分子的扩散速度。如果炉温正常,需用仪表风反吹探头(反吹气与标准气共用一个入口),清洗过滤器,如果无法疏通,则应更换过滤器。

(3) 氧含量指示值波动或变化缓慢。

氧含量指示值波动大,可能是仪表内部管线有泄漏,或是引射风的流量不稳造成样气波动。否则需检查样品过滤管、内部阻火器是否堵塞,传感器探头排气孔有无限流等问题,这些也会造成样气流量不稳或流量过低,使氧量指示值波动或变化缓慢。

7. 软测量技术在氧分析中的应用

对于氧化锆氧量计在实际中的应用,除了制造部门采取有效的科技手段加以改进外,另外还应另辟路径,开展软测量或软仪表的研究。

近年来,对软测量仪表的研究十分活跃。软测量仪表是指在测量中,利用直接物理传感器实体得到其他参数的信息,通过数学模型计算手段得到所需检测信息的一种功能实体。软测量仪表不仅可以解决工程上某些变量难以检测的问题,而且也可以为用硬件方法能检测到的变量提供校正参考。可靠的软测量仪表可以避免昂贵的硬件设备费用。

在火电厂锅炉烟气含氧量软测量模型中,可选择与烟气含氧量有直接或隐含关系的变量作为实时检测的变量。如可选择主蒸汽流量、给水流量、燃料量、排烟温度、送风量、送风机电流、引风量、引风机电流等工艺参数作为软测量模型的输入,由这些输入通过模型来计算出烟气含氧量,以供监视和控制之用。

软测量技术为火电厂锅炉烟气含氧量测量提供了新的手段,不但对实现锅炉燃烧系统的闭环控制和优化调整具有重要意义,也可对现有的氧量计提供校正参考,从而提高氧量计测量的准确性。

3.2.7 电位滴定系统

电位滴定是最成熟的分析方法,它和光电比色法一样,是化验室分析经常采用的方法。但这种方法离开化验室直接用到工业流程上还是 20 世纪 70 年代初的事。用这种方法制成的过程滴定仪,在国外英、德、日等国都有商品仪表;在我国于 1980 年也已研制成功。过程滴定仪在冶金、化工、纺织、印染、制药、食品等工业都有应用,其中多数是用来检测水溶液中的含酸量或含碱量。

图 3-25 为电位滴定检测系统示意图。该检测系统主要包括自动采样器、反应池、滴定与试剂计量装置、滴定终点控制器四部分。

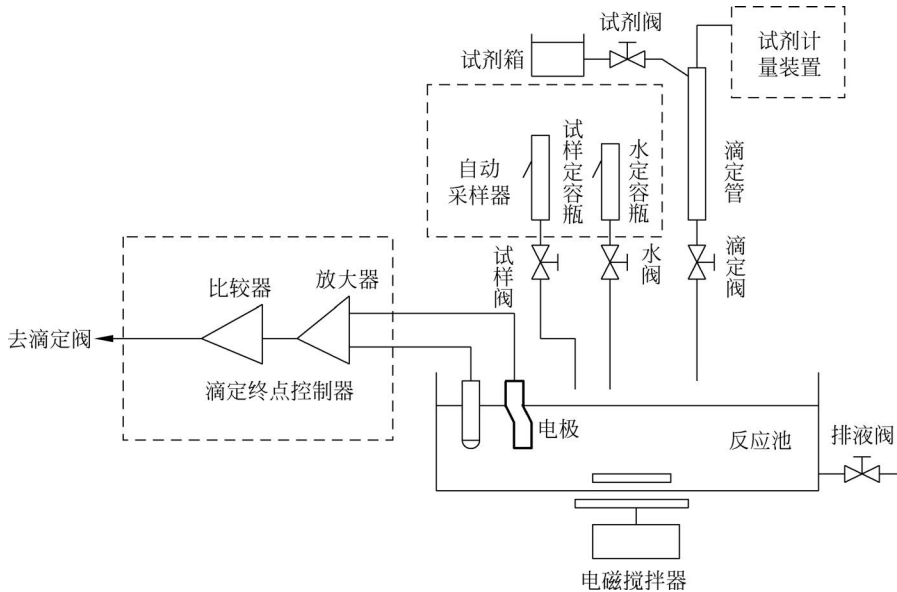


图 3-25 电位滴定检测系统示意图

现以酸碱中和滴定为例来说明电位滴定的检测原理与过程。设被测试样是酸性水溶液,需要检测它的含酸量。首先由自动采样器从生产工艺流程上取来试样并进行预处理,然后把一定量的试样放入反应池,同时还放入一定量的稀释水。试剂箱中事先放好已知的标准浓度的碱液,并放入滴定管中。启动电磁搅拌器,开启滴定阀用碱对酸进行中和滴定。

当中和滴定到终点时,滴定终点控制器发出信号关闭滴定阀。这时碱液的消耗量由试剂计量装置显示出来,或折算成被测试样的含酸量后再显示出来。

1. 自动取样器

目前制造的自动采样器都是采用间歇式的取样方案,即隔一定的时间由生产工艺流程上取来试样,然后进行定容、稀释等操作。定容与稀释操作一般都采用定容瓶定量与电磁阀

门切换的方法进行。

2. 反应池

反应池多数是用玻璃制成。反应池中的试样由电磁搅拌器进行搅拌。反应池下部有一个排液阀。

3. 滴定终点控制器

滴定终点控制器的核心是一组电极,用来检测滴定反应的终点。滴定反应的类型不一样,采用的电极也不同。酸碱中和滴定多数都是采用玻璃电极作测量电极,甘汞电极作参比电极,用它们来检测滴定反应过程中溶液 pH 值的变化。电极系统也就是电极电位检测器的输出电势信号送入高输入阻抗放大器。此电势信号经过放大后与电压比较器事先设定好的电压进行比较,当达到终点电位时,电压比较器翻转,有信号输出,关闭滴定阀。

4. 滴定与试剂计量装置

它是过程滴定仪检测系统的关键部分。对于实验室用的滴定仪来说,它是比较简单的,通常就是一个玻璃制的滴定管。试剂的消耗量由化验人员用眼直接读出。但对过程滴定仪来说,试剂消耗量的自动显示是个难题。

解决试剂计量问题通常有以下 4 种方案:

(1) 维持试剂滴定流量恒定,根据滴定时间长短计算试剂消耗量。为此有两种方法,一种是设法维持试剂箱的液位恒定,以保证滴定液流量恒定;另一种是用同步电动机拖动活塞式滴定管,如图 3-26 所示。

滴定前操纵气动三通阀,使 1 与 2 方向开启,然后启动同步电动机拖动活塞向下,于是试剂被吸入活塞式滴定管。滴定时先操纵气动三通阀使 2 与 3 方向开启,然后启动同步电动机拖动活塞向上,把试剂滴入反应池。由于同步电动机转速恒定,因此可保证滴定液流量恒定。

上面的方法都是从滴定开始记录时间,直到滴定终了为止,然后用滴定所消耗的时间计算出试剂的消耗量。

(2) 采用活塞式滴定管或注射器,用步进电动机拖动,根据步进的脉冲数计算试剂消耗量;或用普通电动机拖动,与电机相连装有脉冲信号发生器,也用脉冲数计算试剂消耗量。这两种方法都可看成是使试剂每滴体积固定,然后根据滴数计算试剂消耗量。

这种方案的优点是,在滴定过程中可以改变滴定速度,当快接近滴定终点时,可降低速度,以免过滴。缺点是,采用电机,有机械活动部分,维护量较大。目前国外生产的过程滴定仪采用这种方案较多。

(3) 采用专门的称重装置,根据滴定前后反应池重量的变化来计算试剂的消耗量。这种方案的精度与稳定性主要取决于称重装置。

(4) 采用检测滴定管中试剂液位的装置,根据液位变化计算试剂消耗量。

到目前为止已采用过的显示滴定管中试剂液位的方案有两种:一种是利用测电导的方法显示滴定管中试剂的液位,这种方案的优点是装置简单,仅在滴定管中插入两支金属电极即可;但缺点是有电解现象,溶液电导受温度影响较大,而且线性不好。另一种是利用测电

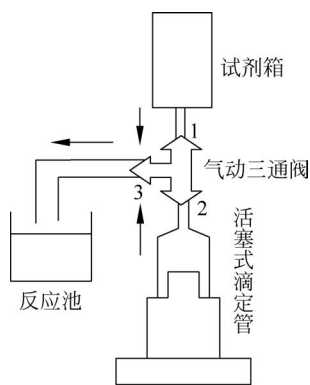


图 3-26 同步电动机拖动的活塞式滴定管示意图

容的方法显示滴定管中试剂的液位。图 3-27 为电容式滴定管的结构示意图,滴定试剂为电容器的内电极,薄壁导电管为电容器的外电极,绝缘管为电容器的介质,三者构成一个同轴电容器。

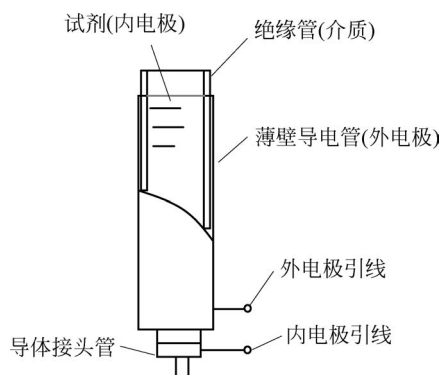


图 3-27 电容式滴定管结构示意图

当滴定试剂消耗时试剂(内电极)减小,电容器的电容减小,它们之间为正比关系。尽管两端由于边缘效应的影响使电场分布不均匀,但经过线性化处理,可得到良好的线性和较高的测量精度。与活塞式滴定管相比,电容式滴定管结构简单,无机械活动部分,维护量小和结构简单。这种过程滴定仪在我国于 1980 年研制成功。

对于过程的液体成分分析对象来讲,凡是没有其他的仪器可用时,都可采用电位滴定法,用过程滴定仪分析,因此它是个通用仪器。正是由于这个原因,20 世纪 70 年代以来,围绕自动滴定装置,国外美、日、苏、英、德等国有许多专利发表,1973 年就开始把计算机应用到自动滴定装置上。

3.3 污水化学耗氧量在线分析

随着经济社会的发展,城市规模的不断扩大,用水量的持续增大,排入江河湖库的废污水不断增加,水体的有机污染是水质污染的主要问题。而污染源自动监测系统的主要数据来源就是在线自动监测仪器,因此对污染源在线自动监测仪器的研究是个关键的环节。

目前,我国化学需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)环境标准值是地表水: 3~300mg/L; 污水: 60~1000mg/L。COD 的实验室分析方法主要有重铬酸钾消解-氧化还原滴定法; 重铬酸钾消解-库仑滴定法。

3.3.1 COD 在线自动分析仪的基本构成

铬法 COD 在线分析仪根据系统功能,可分为采样设备、COD 分析仪器、外输系统几部分,具体结构如图 3-28 所示。采样设备主要用于采取被测水样,组件主要由潜水泵、过滤装置、超声波流量传感器等组成。潜水泵用于汲取和输送水样,超声波流量传感器可测出水样流速、水样体积、水样温度等参数; 过滤器用于保证水样洁净、不含杂质,保护仪器不被损坏。COD 分析仪器是整个系统的主体部分,由试剂组、反应消解装置、数据处理控制系统等组成。

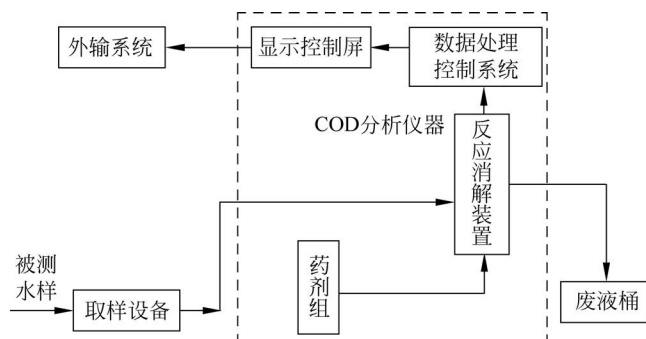


图 3-28 COD 在线监测系统结构原理图

1. 试剂组

主要由五种试剂组成,即由硫酸溶液、重铬酸钾溶液、硫酸汞溶液、零点校准溶液、标准溶液,主要用于仪器的清洗、校准以及测 COD 时反应药品等使用。

2. 反应消解装置

由活塞泵、消解池、加热电阻丝等组成。活塞泵将被测水样和各种试剂吸入到消解池中,消解池是发生化学反应的主要场所,通过鼓泡方式混合被测水样和试剂,由加热电阻丝将被测水样和试剂的混合液迅速加热至 175°C ,在设定值控制消解时间内完成反应。

3. 数据处理控制系统

主要完成数据处理、控制和传输。可以通过仪器的操作键盘,控制显示屏上的菜单完成仪器设置、系统校准、信号设置、COD 数据读取和 COD 数据查询等操作。

外输系统通过 MODBUS 界面等的相关连接,实现 COD 数据联网传输。可以在远端进行设置、修改,并对仪器进行远端控制,实现对排放废水情况的监控和管理。

3.3.2 COD 在线自动分析仪的类型

主要类型有重铬酸钾消解-光度测量法、重铬酸钾消解-库仑滴定法、重铬酸钾消解-氧化还原滴定法、UV 计(254nm)、氢氧基及臭氧(混合氧化剂)氧化-电化学测量法,臭氧氧化-电化学测量法。

1. 重铬酸钾消解-光度测量法

(1) 原理。

水样进入仪器的反应室后,加入过量的重铬酸钾标液,用浓硫酸酸化后在 100°C 条件下回流 2h (或催化消解,或采用微波快速消解 15min),反应结束后用光度法或流动注射光度法测定剩余的 Cr(VI) (600nm)或反应生成的 Cr(III) (440nm)。

(2) 代表产品。

XH-9005C 型化学需氧量自动监测仪采用重铬酸钾氧化-分光光度法,测定结果与 GB 11914—89《水质化学需氧量的测定》方法有很好的一致性,可广泛适用于化工、制药、石油、食品等各种行业排放污水的自动监测。

图 3-29 为 XH-9005C 型 COD 自动监测仪流程图。仪器首先依次将水样、试剂 A、试剂 B 定量移至消解比色管并混合,然后启动加热系统,将液体加热至 165°C ,并在此温度下密

闭消解一定的时间,最后启动光度检测系统,对检测结果信号进行采集与处理,并将测定结果显示在显示屏上。

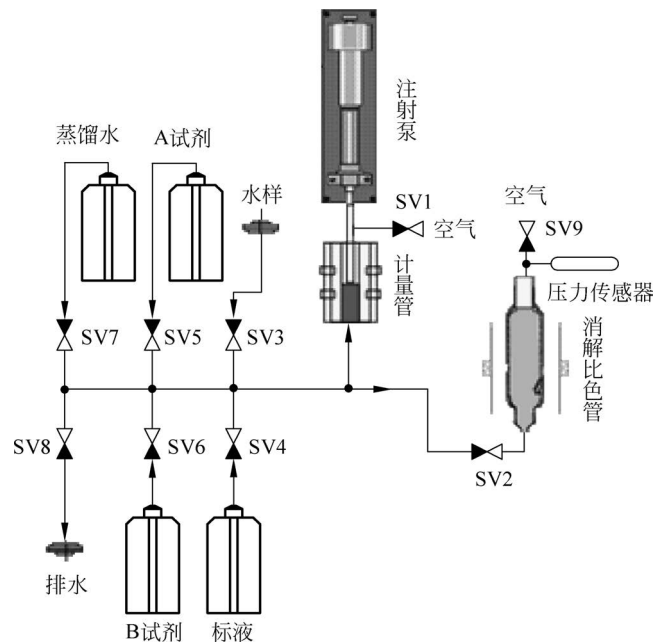


图 3-29 COD 自动监测仪流程

(3) 特点。

采用重铬酸钾密闭消解-分光光度法,流程如图 3-37 所示。测定结果与国标法有很好的的一致性;采用镀膜密闭加热方式消解,温场均匀,重现性好;消解、比色一体化,结构简单;液体不经过注射泵,安全可靠,寿命长;具有自动清洗、故障自动诊断、断电保护、来电自动恢复功能。

2. 重铬酸钾消解-库仑滴定法

(1) 原理。

水样进入仪器的反应室后,加入过量的重铬酸钾标液,用浓硫酸酸化后,在 100℃ 条件下回流(或催化消解)一定的时间(15~120min),反应结束后,用库仑滴定法[电生 Fe(Ⅱ)]测定剩余的 Cr(VI)。

(2) 代表产品。

EST-2001A 系列 COD_{Cr} 在线自动监测仪,如图 3-30 所示。将 GB 11914-89 规定的重铬酸钾消解方法与先进的计算机技术结合起来,实现了测定过程的全自动化,可广泛地应用于厂矿企业排污口监测、城市污水处理厂进出口监测、江河湖泊水质监测和污水治理设施控制装置中。

(3) 特点。

本仪器是 GB 11914-89 规定方法的自动化装置,与手动分析具有很好的相关性。已通过中国环境产业协会认证,检测数据具有法定效力。

仪器具有很宽的量程范围(COD 30~10000mg/L),并可在一定范围内实现不同量程之

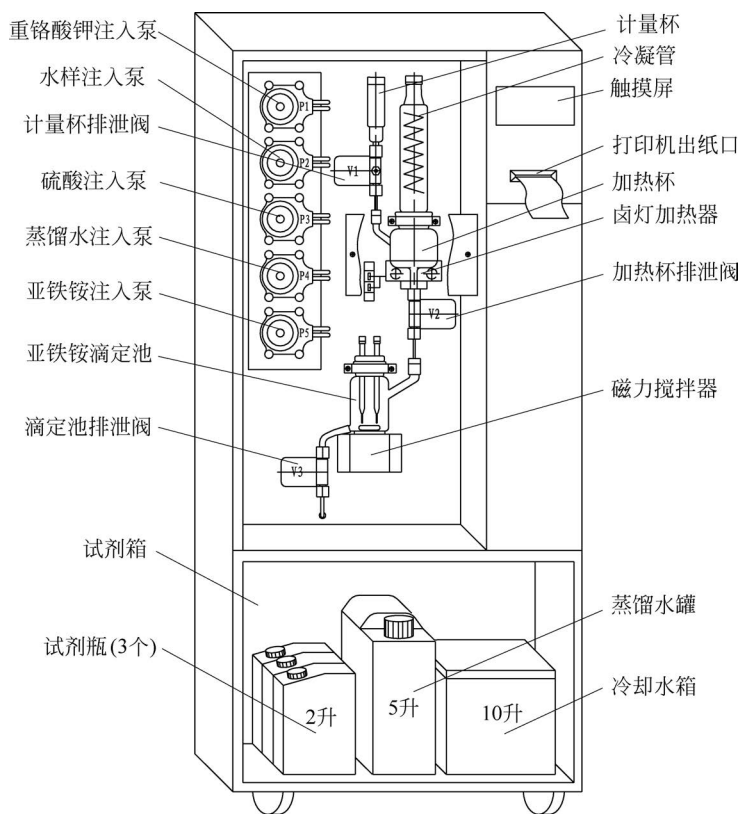


图 3-30 EST-2001A 结构示意图

间的自动切换。仪器具有强的抗氯离子干扰能力,可直接检测氯离子含量达到 10 000mg/L 的水样。具有如下特点:

- ① 新颖的电热设计,确保高的氧化率和寿命。
- ② 断电保护设计确保仪器不受损坏和数据记录永不丢失。
- ③ 齐全的接口设计和配套软件,便于仪器与流量计、控制系统和中央监控计算机连接,并可接收遥控指令。
- ④ 故障自诊断智能设计,使仪器管理和维护十分方便。
- ⑤ 采样方式可设定为定时采样,也可以设定为等比例采样。

3. 重铬酸钾消解-氧化还原滴定法

(1) 原理。

水样进入仪器的反应室后,加入过量的重铬酸钾标液,用浓硫酸酸化后,以银盐为催化剂,在 100℃ 条件下回流 2h; 反应结束后,以试亚铁灵为指示剂,用硫酸亚铁铵滴定剩余的 Cr(VI),由消耗的重铬酸钾的量换算成消耗氧的质量浓度得到 COD 值。

(2) 代表产品。

JHC-ⅢA 型 COD 自动检测仪依据国家《水和废水监测分析方法(第四版)》中 B 类方法的规定,采用恒温加压密闭催化消解法,通过 PLC 控制,自动完成从水样采集到测定值显示打印的全部过程。

图 3-31 为 JHC-ⅢA 型 COD 自动检测仪工作原理框图。其过程为仪器定量采集一定量的水样,先移入混合瓶并在水样中依次加入掩蔽剂(视水质情况,无氯离子或可不加)、重铬酸钾标准溶液,硫酸-硫酸银溶液及助催化剂等后移入消解器,经恒温密闭加压消解 15min,移入滴定瓶稍冷却后,用硫酸亚铁铵标准溶液进行滴定至终点,根据硫酸亚铁铵溶液用量,计算出水样中 COD 的量。计算公式为

$$\text{CODCr}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_{\text{输入}} - V_i) \times C \times 8 \times 1000}{V} \quad (3-30)$$

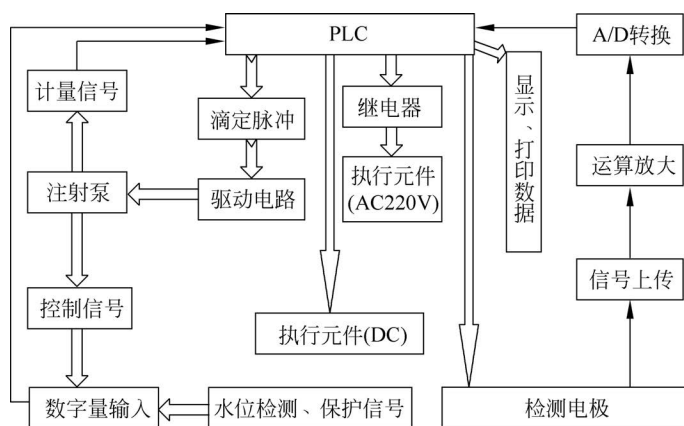


图 3-31 JHC-ⅢA 型 COD 自动检测仪工作原理框图

式中： C ——硫酸亚铁铵标准浓度， mol/L ；

$V_{\text{输入}}$ ——滴定空白时，硫酸亚铁铵标准液用量， mL ；

V_i ——滴定水样时，硫酸亚铁铵标准液用量， mL ；

V ——采集水样体积， mL ；

8——氧摩尔质量， g/mol 。

4. UV 计(254nm)

(1) 原理。

基于水样 COD 值与水样在波长 254nm 处的 UV 吸收信号大小之间良好的相关性,以氙灯(或低压汞灯)为光源,通过双光束仪器测定水样在波长 254nm 处的 UV 吸收信号和可见光(波长 546nm)的吸收信号,将二者之差经线性化处理($Y=a+bX$)后即可获得水样的 COD 值。

(2) 代表产品。

KS2201(北京利达科信环境安全技术有限公司)型 UV 水质 COD 在线监测仪(图 3-32)测量原理是基于紫外吸收法。流通池中的水路被氙灯的紫外光照射,紫外光的某些组分通过流通池而被吸收,从而检测和分析出来。根据朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律,以不饱和有机分子在 UV 254nm 处的吸收为基础,测量出这种光的吸收量。

$$[C] = k \cdot \log\left(\frac{I_{\text{in}}}{I_{\text{out}}}\right) \quad (3-31)$$



图 3-32 KS2201 在线监测仪

式中: $[C]$ ——样品浓度;

k ——吸收系数(每种分子具有不同的吸收系数);

I_{in} ——入射光光强度;

I_{out} ——透射光光强度。

样品浓度取决于被测水的吸收样本的浓度。光源发出的紫外光通过滤光片分别检测出 254nm 和 350nm 的紫外光,并由光电二极管检测出光强度,检测出的信号通过放大器送到微处理器;350nm 的光强度用于补偿浊度的影响,最后经过计算输出测量结果。

(3) 特点。

UV 法是纯物理的光学方法,是利用大部分有机物在紫外线 254nm 处有吸收的特性,将水样经过紫外线的照射,从吸光度的大小来判断水质污染的程度。

UV 水质在线监测仪与其他在线 COD 监测仪相比,具有如下优点:

- ① 可以实现在线连续监测。
- ② 运行成本低,只需要清洗用的硫酸溶液,无须添加其他化学试剂和标准溶液。
- ③ 紫外光源稳定,并且采用双波长回路,减少误差,确保测量值稳定、准确无误。
- ④ 可以自动清洗、自动校准。
- ⑤ 结构紧凑,易于操作。
- ⑥ 无须专业人员维护,只需定期更换清洗用的硫酸溶液。

5. 氢氧基及臭氧(混合氧化剂)氧化-电化学测量法

(1) 原理。

由电解产生的氢氧基(hydroxide radicals)及臭氧(ozone)在反应槽中直接氧化水样,这些氧化剂的产生和消耗是连续进行的,由电解氧化剂所消耗的电流,根据法拉第定律,经校正后即可计算出水样 COD 值。

(2) 代表产品。

COD—580 型在线 COD 监测仪(图 3-33)采用电化学氧化(羟基电极法)测量水中的 COD 值,可用于在线自动测量污水中的化学需氧量。

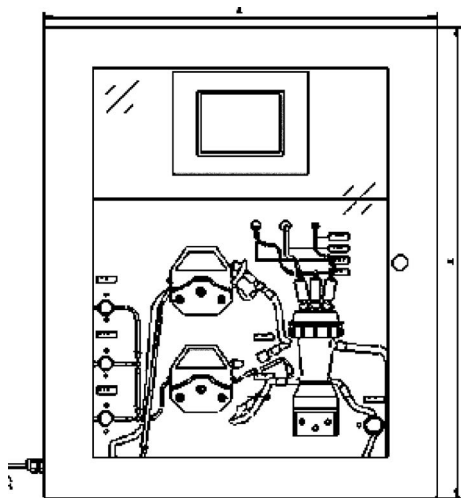


图 3-33 COD—580 型在线 COD 监测仪结构

(3) 特点。

- ① 使用硫酸钠及葡萄糖溶液,无须硫酸、重铬酸钾及硫酸汞等危险、有害的化学试剂,不产生二次污染。
- ② 专利的取样系统,不会产生堵塞。
- ③ 采用触摸屏显示,中文操作界面,操作方便,维护工作量少。
- ④ 自动控制测量、标定等过程。
- ⑤ 自动保存测量结果,并有断电保护功能。
- ⑥ 可采用远程数据传输。

3.3.3 COD 在线自动分析小结

目前,各类 COD 在线自动分析仪除了上述主要技术性能外,一般还具有自动清洗、自动校标、时间设置、断电保护、故障报警、自动恢复以及数据处理与传输功能等特点。当然,各类仪器也存在一定的差异。

从方法原理上看,重铬酸钾氧化-氧化还原滴定法更接近国标方法,库仑法也是推荐的统一方法。光度法在快速 COD 测定仪器上已经采用,电化学方法(不包括库仑法)虽然不属于国标或推荐方法的范畴,但由于在线自动分析毕竟与实验室分析不同,所以鉴于其所具有的其他特点,在实际应用中,只需将其分析结果与国标方法进行比对试验并进行适当的校正后,即可予以认可。但将 UV 计用于表征水质 COD 测定,虽然在日本已得到较广泛的应用,但欧美各国尚未推广应用(未得到行政主管部门的认可),在我国尚需开展相关的研究。

从分析性能上看,COD 在线自动分析仪的测量范围一般在 10(或 30)~2000mg/L,而我国化学需氧量环境标准值范围是地表水: 3~300mg/L,污水: 60~1000mg/L。因此,目前的 COD 在线自动分析仪仅能满足污染源在线自动监测的需要,难以应用于地表水的自动监测。另外,与采用电化学原理的仪器相比,采用消解-氧化还原滴定法、消解-光度法的仪器的分析周期一般更长一些(10min~2h),前者一般为 2~8min。

从仪器结构上看,采用电化学原理或 UV 计的水质 COD 在线自动分析仪的结构一般比采用消解-氧化还原滴定法、消解-光度法的仪器结构简单,并且由于前者的进样及试剂加入系统简便(泵、管更少),所以不仅在操作上更方便,而且其运行可靠性方面也更好。但前者采用的分析原理不是国标方法。

从维护的难易程度上讲,由于消解-氧化还原滴定法、消解-光度法所采用的试剂种类较多,泵管系统较复杂,因此在试剂的更换以及泵管的更换维护方面较烦琐,维护周期比采用电化学原理的仪器要短,维护工作量大。但仪器使用者对前者采用的方法原理更了解一些,对仪器可能出现的小问题易自行维修解决。

从对环境的影响方面看,重铬酸钾消解-氧化还原滴定法(或光度法、库仑滴定法)均有铬、汞的二次污染问题,废液需要特别的处理。而 UV 计法和电化学法(不包括库仑滴定法)则不存在此类问题。

从售价上看,国内水质 COD 在线自动分析仪的售价一般在 8 万~12 万元(人民币),但国外同类仪器的售价一般在 20 万~30 万元(人民币)。造成这种差别的原因固然很多,但国内仪器的运行可靠性较差以及人员、运输和安装成本较低,可能是这种差别的主要原因。

3.4 电化学式在线分析仪器

工业酸度计基本原理同实验室仪器, pH 值测量在电力、化工、医药等部门被广泛应用, 是考察溶液酸度的一个重要参数, 尤其是在线的 pH 值测量更为广泛地应用于电力、化工等企业的锅炉补给水、锅炉给水以及循环冷却水和废水的处理中。通过 pH 值的在线分析, 可调节化学缓蚀剂、阻垢剂的加入量使 pH 值控制在最佳范围内, 从而达到减缓热力设备腐蚀、结垢的目的。生化反应过程中的 pH 值是微生物生长的一个重要环境参数, 故要使用工业酸度计控制反应物的 pH 值。

电导式分析仪器利用电解质溶液中溶质电离作用的导电性质设计而成, 这类仪器有工业用电导仪、水中盐量计、硫酸浓度计、离子交换失效监测仪等。如川仪九厂生产的水质监测仪原理如下: 在离子交换器出口分两路, 一路为空柱接一个测量池, 另一路另加一个小型的离子交换柱后面接一个参比池。当离子交换床失效时, 离子交换器出口水中的 Na^+ 和 SiO_2 的电导率变化值很小, 在测量池中不易检测; 而另一路流过离子交换柱时, 水中的 Na^+ 和 SiO_3^{2-} 交换成 H^+ 和 OH^- , H^+ 和 OH^- 的摩尔电导比 Na^+ 和 SiO_3^{2-} 大, 易被电桥测出, 因而可很快了解离子交换器是否失效。

氧化锆氧量计适用于机械、电子、化工、轻工、建材等各行业及能源检测、节能服务领域, 主要用来分析混合气体中的氧浓度。

3.4.1 工业 pH 计

工业 pH 计是内含微处理的智能型仪器, 如图 3-34 所示, 是具有中英文菜单式操作、全智能、多功能、测量性能高、环境适应性强等特点的高档仪表, 能精确测量溶液的 pH 值及温度。它配以相应的电极, 可适用于电站、化工、冶金、制药、造纸、轻工、电镀、环保、食品、海洋地质研究等工业部门。

1. 主要特点

- (1) 高精度三复合电极, 测量准确方便。
- (2) 先进贴片工艺及一体化设计, 高集成度电路设计稳定耐用。
- (3) 先进单片机技术, 高性能, 低功耗。
- (4) 24 位 A/D 信号采集, 高精度测量, 准确可靠。
- (5) 中文菜单操作, 易于理解, 操作快捷方便。
- (6) 标准输出信号类型可选, 报警继电器可任意设定。
- (7) 数据循环存储功能, 自动清除溢出数据, 操作简单, 查询方便, 电数据存储时间 10 年以上。

2. 技术指标

- (1) 显示: 128×64 点阵液晶, 中文显示。
- (2) 量程范围: $0.00 \sim 14.00 \text{pH}$ 。
- (3) 示值误差: $\pm 0.02 \text{pH}$ 。



图 3-34 TP110 pH 计

- (4) 分辨率: 0.01pH。
- (5) 输入阻抗: 不小于 $1 \times 10^{12} \Omega$ 。
- (6) 重复性: 不大于 1%。
- (7) 温度传感器: Pt1000。
- (8) 测温范围: 0.0~60.0℃(高温特殊说明)。
- (9) 水样温度: 5~60℃。
- (10) 环境温度: 5~45℃。
- (11) 环境湿度: 不大于 90%RH(无冷凝)。
- (12) 储运温度: -25~55℃。
- (13) 供电电源: AC165~265V 50Hz。
- (14) 功率: 不大于 15W。
- (15) 外形尺寸: 120mm×145mm×145mm(长×宽×高)。
- (16) 开孔尺寸: 138mm×138mm。
- (17) 重量: 0.7kg。
- (18) 电流隔离输出: 0~10mA、0~20mA、4~20mA 任选。
- (19) 报警继电器: 2 个常开点任意设定, AC220V 3A/DC30V 3A。
- (20) 防护等级: IP65; 掉电保存: 大于 10 年。
- (21) 二次仪表安装方式: 开孔式、壁挂式、架装式。
- (22) 电极安装方式: 流通式、沉入式、法兰式、管道式(特殊安装方式, 协商设计)。

3. 标准配置

主机一台; 电极一支。

3.4.2 工业电导率分析仪

工业电导率分析仪根据溶液的电导率值与电导池两极之间电流的一定比例关系, 将电导池测到的电信号由信号电路处理后, 传送给微处理器进行运算, 将结果送给显示电路和输出电路, 并反馈给信号电路进行控制, TP120 电导率分析仪如图 3-35 所示, 是具有中英文菜单式操作、全智能、多功能、测量性能高、环境适应性强等特点的高档仪表, 可用于各行业溶液中电导率值的连续监测。

1. 主要特点

- (1) 高精度复合电极, 测量准确方便。
- (2) 先进贴片工艺及一体化设计, 高集成度电路设计稳定耐用。
- (3) 先进单片机技术, 高性能, 低功耗。
- (4) 24 位 A/D 信号采集, 高精度测量, 准确可靠。
- (5) 中文主菜单操作, 易于理解, 操作快捷方便。
- (6) 多量程, 自动转换, 测量精度高。
- (7) 标准输出信号类型可选, 报警继电器可任意设定。



图 3-35 TP120 电导率分析仪

(8) 断电数据存储时间 10 年以上。

2. 技术指标

(1) 显示: 128×64 点阵液晶, 中文显示。

(2) 测量范围:

$K=0.01$ 可选测量范围 $0.000\sim 3.000\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $0.00\sim 30.00\mu\text{S}/\text{cm}$;

$K=0.10$ 可选测量范围 $0.00\sim 30.00\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $0.0\sim 300.0\mu\text{S}/\text{cm}$;

$K=1.00$ 可选测量范围 $0.0\sim 300.0\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 $0\sim 3000\mu\text{S}/\text{cm}$;

$K=10.0$ 可选测量范围 $0.000\sim 3.000\text{mS}/\text{cm}$ 和 $0.00\sim 30.00\text{mS}/\text{cm}$ 。

(3) 示值误差: $\pm 1\%$ F.S.。

(4) 分辨率: $0.001\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

(5) 重复性: $<1\%$ 。

(6) 温度传感器: Pt1000。

(7) 测温范围: $0.0\sim 99.9^{\circ}\text{C}$ 。

(8) 温补范围: $0.0\sim 60.0^{\circ}\text{C}$ 。

(9) 水样温度: $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

(10) 环境温度: $5\sim 45^{\circ}\text{C}$ 。

(11) 环境湿度: 小于 $90\%\text{RH}$ (无冷凝)。

(12) 储运温度: $-25\sim 55^{\circ}\text{C}$ 。

(13) 供电电源: AC $165\sim 265\text{V}$, 50Hz 。

(14) 功率: 不大于 15W 。

(15) 外形尺寸: $120\text{mm}\times 145\text{mm}\times 145\text{mm}$ (长×宽×高)。

(16) 开孔尺寸: $138\text{mm}\times 138\text{mm}$ 。

(17) 重量: 0.7kg 。

(18) 电流隔离输出: $0\sim 10\text{mA}$ 、 $0\sim 20\text{mA}$ 、 $4\sim 20\text{mA}$ 任选。

(19) 报警继电器: 2 个常开点任意设定, AC 220V 3A/DC 30V 3A。

(20) 防护等级: IP65。

(21) 掉电保存: 大于 10 年。

(22) 二次仪表安装方式: 开孔式、壁挂式、架装式。

(23) 电极安装方式: 流通式、沉入式、法兰式、管道式(特殊安装方式, 协商设计)。

3. 标准配置

主机一台; DDJ-0.01 电极一支。

3.4.3 氧化锆氧分析器

HM-OSP 系统由 HMP 氧探头、OA 系列氧含量分析变送器组成。氧探头和变送器可以一起安装在测量现场, 通过 $4\sim 20\text{mA}$ 信号将检测的氧含量值远传(HM-OSP01 系统), 也可以将氧探头和氧含量分析仪分别安装在现场和控制室(HM-OSP02 系统)。本系统属于经济型系统, 满足对测量精度要求不高的应用场合。主要应用于热力锅炉、自备电厂锅炉、民用锅炉、焚烧炉等炉窑装置中, 如图 3-36 所示。

综合技术参数:

(1) 氧探头测量气氛温度: $0 \sim 700^{\circ}\text{C}$ (氧探头采用 SUS316 材质采样管);

$0 \sim 900^{\circ}\text{C}$ (氧探头采用 SUS310S 材质采样管)。

(2) 变送器输出类型: $0 \sim 10\text{mA}$ 、 $4 \sim 20\text{mA}$ 、 $0 \sim 5\text{V}$ 、 $1 \sim 5\text{V}$ 隔离变送输出。

(3) 变送器报警输出: 两路报警输出。

(4) 变送器通信: RS-485 隔离通信。

(5) 系统量程范围: $0 \sim 20.9\text{ O}_2\%$ 。

(6) 系统响应时间: 在探头测量端被测气氛变化时: $1 \sim 5\text{s}$, 与样气流速有关。

(7) 在探头标定孔输入标气时: 3s 内达到 95% 响应值。

(8) 系统安装环境: 氧探头安装环境温度 $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

(9) 变送器及氧探头维护仪安装环境温度: $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$; 湿度 $< 90\%$ 。

(10) 结构: 氧探头采用接线盒, 防水设计, 可露天安装; 变送器及 HM-OS 系统箱均为壁挂形式, 均为防水设计, 可露天安装。

(11) 氧探头有效长度: 1000mm 、 1500mm 、 2000mm , 特殊定制长度。

(12) 氧探头采样管材料: SUS316; SUS310S。

(13) 防爆等级: ExdII CT6(定制)。

现场变送系统配置如图 3-37 所示, 包含 HMP 氧探头、OA200 现场氧含量变送器。

综上所述, 电化学式在线分析仪器广泛应用于各行各业的液体分析和氧分析上, 对各行各业的生产至关重要, 并已发展成为智能型仪器, 同时具备 LCD 显示功能和 $4 \sim 20\text{mA}$ 信号远传能力, 符合在线分析仪器的发展趋势。



图 3-36 氧化锆氧量表

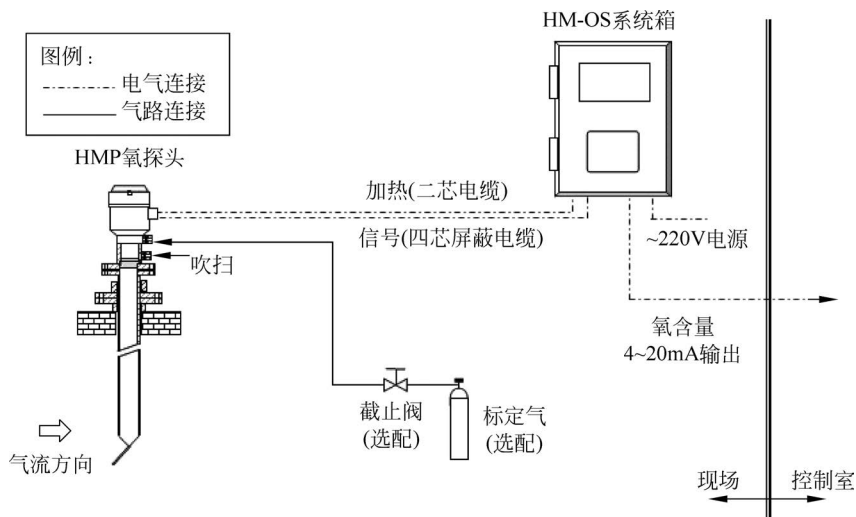


图 3-37 HM-OSP 氧含量在线分析系统配置

3.5 工业水质在线监测

随着我国对工业节水力度的加大,钢铁冶金、石油化工等工业企业将强化水务管理,企业内部循环水、化学水、污水回用这三大工业水系统的水质监控将日趋重要。另外,在线分析也是关键工艺反应液或成品液的实时质量控制的最佳手段。

3.5.1 工业水质在线监测方案

图 3-38 为工业水质在线监测解决方案。从主生产装置到循环水厂、纯水车间,到污水处理全面进行在线检测,帮助工业企业加强水质的分级分质管理,提高工业水重复利用率、综合水质合格率,降低企业万元增加值用水量、单位产品能耗等,全面提升工业企业自动化水平和经济效益。

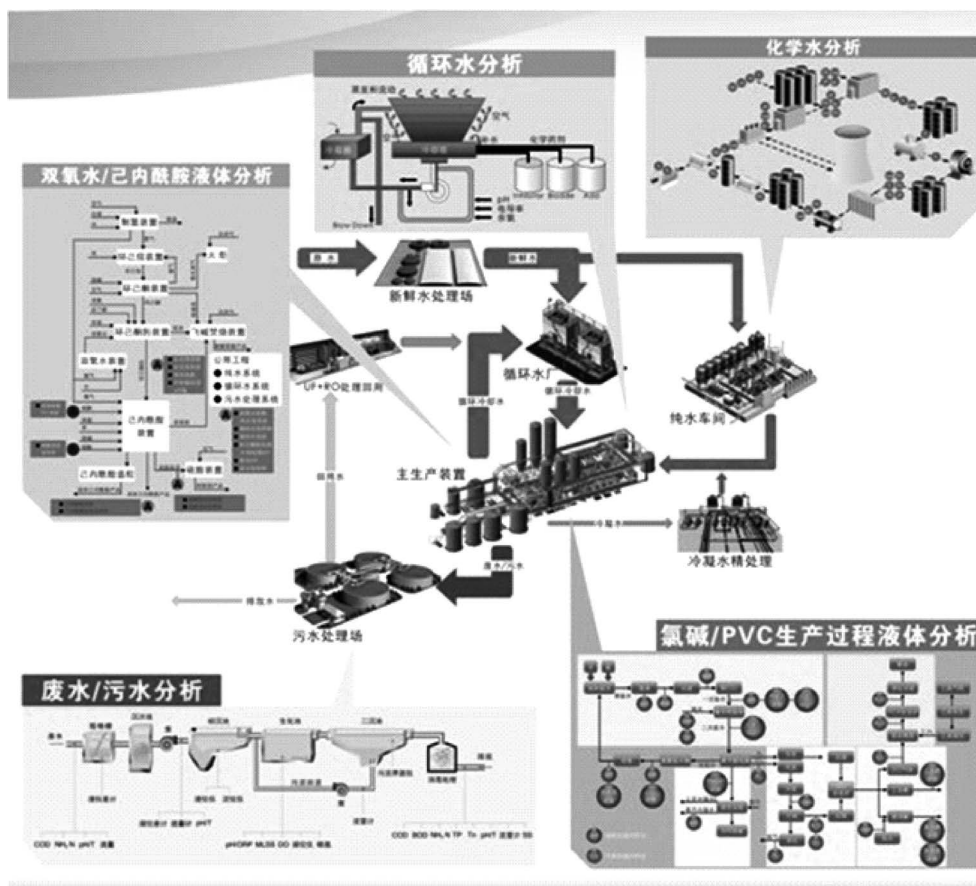
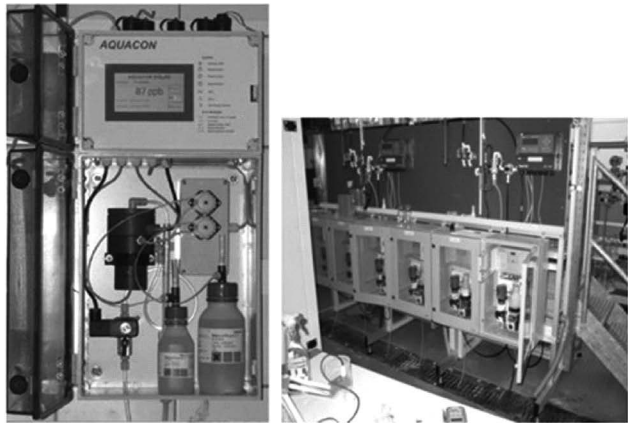


图 3-38 工业水质在线监测方案

3.5.2 化学水在线分析仪

工业企业的自备电厂、余热锅炉的水汽循环系统由纯水制备、锅炉给水、锅炉炉水、锅炉蒸汽、冷凝水回收这几个部分组成,通过在线监测电导率、pH 值、钠离子、二氧化硅、磷酸根、

硬度等水质参数,可以帮助用户保护反渗透膜、锅炉、汽轮机等重要设备装置,提高热效率,降低因水质持续恶化造成的损失,节约人工化验成本和设备运维成本。图 3-39 为相应仪表图。



硬度、余氯/二氧化氯、联氨、正磷酸盐、二氧化硅/硅酸、总铁、硫化物、氟离子在线分析仪



钠离子在线分析仪



磷酸根、硅酸根、联氨在线分析仪



pH值、电导率、溶解氧在线分析仪

图 3-39 化学水在线分析仪

3.5.3 工艺反应液在线分析仪

通过在线监测工艺过程中各种液体的含量和色度、浊度、密度等主要物理化学参数,可以帮助工业企业客户控制工艺反应过程和产品质量。图 3-40 为相关仪表。

3.5.4 工业污水在线分析仪

通过监控工业污水/废水处理流程和排放口的 pH 值、电导率、溶解氧、COD、氨氮、总磷、总氮、水中油、重金属、浊度,帮助废水处理设施运营管理部门或者废水处理工程公司进行水质监控,为废水处理的设计、调试、验收、运营等治理过程提供关键数据。图 3-41 为相应仪表。

1. 污水处理厂所用到的在线仪器

(1) 污水处理过程中所使用的在线仪表种类。

热工测量仪表:测定热工类参数,包括温度、压力、液位、流量。



图 3-40 工艺反应液在线分析仪



图 3-41 工业污水在线分析仪

成分分析仪表：测定成分参数，包括 pH 值、溶解氧、浊度、污泥浓度、电导率、余氯、氨氮、总氮、TOC 等。

(2) 在线仪表在污水处理厂构筑物中的分布。

不同的污水处理厂由于采用的工艺不同，但主要的参数还是一致的。污水处理厂中主要流程如图 3-42 所示，用到的在线仪表如表 3-4 所示。

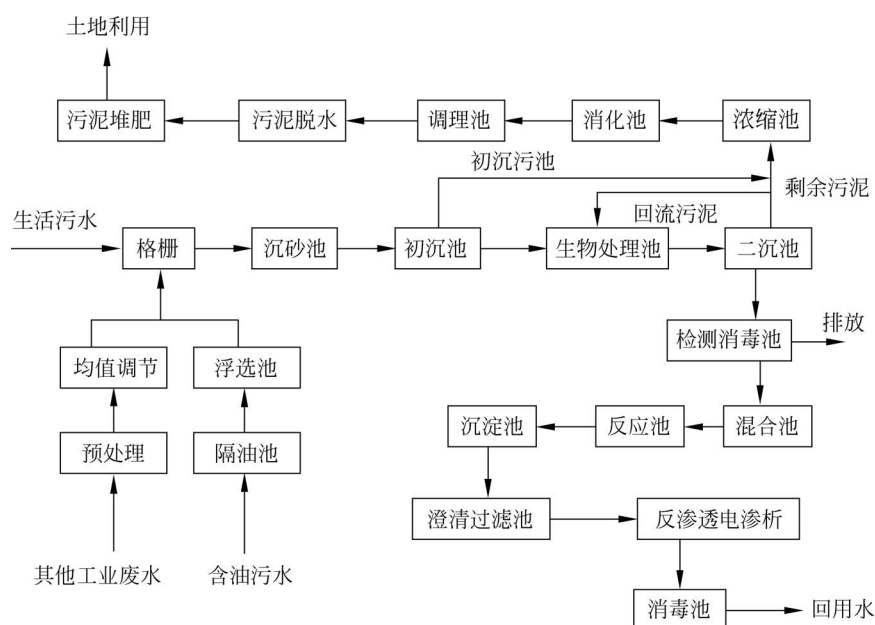


图 3-42 城市污水处理厂常规工艺流程

表 3-4 城市污水处理厂各构筑物中常用的仪表

序号	工艺参数	测量介质	测量部位	常用仪器
1	流量	污水	进出水管道	电磁流量计,超声波流量计
			明渠	超声波明渠流量计
		污泥	回流污泥管路	电磁流量计
			回流污泥渠道	超声波明渠流量计
			剩余污泥渠道	电磁流量计
			消化池污泥管路	电磁流量计
		沼气	消化池沼气管路	孔板流量计、涡街流量计、质量计等(所有仪表要求防爆)
2	温度	空气	曝气池空气管路	孔板流量计、涡街流量计、质量流量计、均速管流量计
		污水	进/出水	Pt100 热电阻
		污泥	消化池	Pt100 热电阻
3	压力	污泥热交换器	污泥热交换器	Pt100 热电阻
		污水	泵站进出口管路	弹簧管式压力表、压力变送器
		污泥	泵站进出口管路	弹簧管式压力表、压力变送器
		空气	曝气管道通风机出口	弹簧管式压力表、压力变送器
		沼气	消化池	压力变送器(所有仪表要求防爆)
4	液位	沼气柜	沼气柜	压力变送器(所有仪表要求防爆)
		污水	进水泵站集水池	超声波液位计
			格栅前、后液位差	超声波液位计
		污泥	消化池	超声波液位计、变压变送器、沉入式压力变送器(所有仪表要求防爆)
			浓缩池,储泥池	超声波液位计

续表

序号	工艺参数	测量介质	测量部位	常用仪器
5	pH 值	污水	进/出口管路或渠道	pH 仪
6	电导率	污水	进/出口管路或渠道	电导仪
7	浊度	污水	进/出口管路或渠道	浊度仪
8	污泥浓度	污泥	曝气池、二沉池、回流污泥管	污泥浓度计
9	溶解氧	污水	曝气池、二沉池	溶解氧测定仪
10	污泥界面	污水、污泥	二沉池	污泥界面计
11	COD	污水	进/出水	COD 在线测量仪
12	BOD	污水	进/出水	BOD 在线测量仪
13	沼气成分	消化沼气	消化池沼气管	CH ₄ 检测仪(所有仪表要求防爆)
14	氯	污水	接触池出水	余氯测量仪

2. 在线仪器在污水处理厂运行监控中的作用

- (1) 对水流量进行实时计量,及时记录水量和水质的情况。
- (2) 为处理厂和监测站提供出入水量和水质指标及实时情况。
- (3) 对水质出现的突然变化情况,能够通过信息网络系统即时反映到有关管理部门,如污水处理厂的中控室。
- (4) 在配合环保、水务等部门进行监测时发挥作用。

3. 在线检测设备应具有的特点

- (1) 使用的分析原理符合国标、行业标准、地方标准等相关标准。
- (2) 数据能及时存储,断电后恢复供电时,具有系统自动恢复和记录断电情况等功能。
- (3) 设备结构简单、牢固、使用寿命长,故障率低,可连续稳定测定。
- (4) 校对方法简单,现场操作简便,后期维护方便易行。
- (5) 具有较高的灵敏度和较好的精密度。
- (6) 流量、水质指标出现异常时具有提示、制动和报警的功能。
- (7) 能够耐受高含量颗粒物质、油分、漂浮物、有机污染物、微生物等的冲击作用。
- (8) 添加试剂、更换零部件、维护和维修方便。

4. 典型的在线仪器仪表

典型的在线仪器仪表分为两类:在线监测仪器和在线监测系统。

(1) 在线监测仪器。

主要有流量计、液位计、温度测定计、溶解氧测定仪、余氯测定计、pH 值测定计等。

① 流量计:在污水污泥处理区的进/出口,各构筑物之间的连接渠道中;多用超声波流量计、电磁流量计、涡轮流量计等。

② 液位计:于污水处理厂的格栅前、各处理池中;污泥处理区的浓缩池、储泥池中;一般用超声波液位计。

③ 温度测定计:于进/出水口处和污泥消化池、消化罐中。特别是污泥消化,中温和高温的消化温度都有不同的要求;多用热电阻式温度计。

④ 溶解氧测定仪:溶解氧的在线监测对于污水处理厂的核心部分——生物处理至关重要。不同的处理工艺,对生物处理池中各部分的 DO 含量有不同的要求。



生物处理池中 DO 的控制:

厌氧段: $O_2 < 0.2 \text{ mg/L}$;

缺氧段: $0.2 \sim 0.5 \text{ mg/L}$;

好氧段: $2 \sim 3 \text{ mg/L}$;

普通生物处理工艺: 好氧;

脱氮: 缺氧段+好氧段;

脱磷: 厌氧段+好氧段。

在线溶解氧测定系统对生物处理池运行过程中各功能区溶解氧的调节能起到很大作用。

⑤ 余氯测定计: 在再生水的生产中, 氯的投加量适宜: 有效杀菌; 不适宜: 副产品二次污染。

⑥ pH 计: 在线 pH 计能在第一时间检测到来水的异常。对及时追查上游的突发事故、非法排放, 及时阻断异常污水进入处理厂, 保证设备的正常运行和安全具有重大意义。

同时, 也能通过 pH 值的变化了解工艺的运行情况和可能的变化趋势。

(2) 在线监测系统。

一般包括 pH 值、COD Cr、氨氮、悬浮物等项目, 做成集中控制系统。常安放于污水处理厂的总进水和最终出水口。

5. 在线仪器与实验室仪器相比的优势

(1) 在线仪器仪表对环境要求不高, 实验室仪器则需要较高的使用环境要求。

(2) 在线仪器仪表更偏重快速实时, 实验室仪器更偏重高度精准。

(3) 在线仪器仪表能够迅速反映出污水处理过程中的实时波动变化, 实验室仪器反映的是污水、污泥等稳定后的情况。

6. 未来污水处理的发展对在线仪器设备的需求

(1) 一机多项的功能。

(2) 远程信息共享。

(3) 仪器的元件抗污染物质和流量波动的冲击力强。

(4) 出现异常值时的迅速判断和报警功能。

(5) 药品的用量小。

(6) 添加药剂方便。

(7) 方便进行清洗。

(8) 能够进行在线维护保养。

随着再生水生产和使用的发展, 浊度、色度、硝酸根 NO_3^- 、全盐量等项目的在线监测需求都会逐渐增加。

7. 物联网在污水处理行业中的应用

基于物联网、云计算的城市污水处理综合运营管理平台为污水运营企业安全管理、生产运行、水质化验、设备管理、日常办公等关键业务提供统一业务信息管理平台, 对企业实时生产数据、视频监控数据、工艺设计、日常管理等相关数据进行集中管理、统计分析、数据挖掘, 为不同层面的生产运行管理者提供即时、丰富的生产运行信息, 为辅助分析决策奠定良好的基础, 为企业规范管理、节能降耗、减员增效和精细化管理提供强大的技术支持, 从而形成完

善的城市污水处理信息化综合管理解决方案。

思考题

- 3-1 简述电化学式在线分析仪器主要检测器原理。
- 3-2 简述电化学式在线分析仪器在水质检测中的应用。
- 3-3 简述测量电极与参比电极原理。
- 3-4 简述工业 pH 计电路设计。
- 3-5 简述工业电导仪电路设计。
- 3-6 简述氧化锆氧量计的原理及应用。
- 3-7 简述 COD 测量原理及应用。