

中等专业学校教材

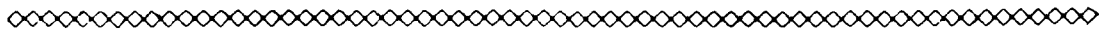


# 电厂化学仪表及自动

北京电力高等专科学校 陈国益 主编



中等专业学校教材



# 电厂化学仪表及自动

北京电力高等专科学校 陈国益

水利电力出版社

(京)新登字115号

### 内 容 提 要

本书是为电厂化学专业(中专四年制)编写的专业课教材。全书分为化学仪表和水处理自动控制两部分。

仪表部分主要介绍火力发电厂实验室分析和在线监督中应用较多的几种仪器仪表,如电导式分析仪、电位式分析仪、电流式分析仪、光学式分析仪、气相色谱分析仪的工作原理和使用方法。自动控制部分以水处理工艺中常用的自动调节和离子交换除盐设备中的程序控制为例,讲述了自动调节和程序控制的基本知识及应用。

本书力求理论与实际相结合,其内容也可供电力工业、化工工业、环境保护、医药卫生等部门分析人员自学参考。

中等专业学校教材

电厂化学仪表及自动

北京电力高等专科学校 陈国益 主编

\*

水利电力出版社出版

(北京三里河路6号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

北京市地质矿产局印刷厂印刷

\*

787×1092毫米 16开本 15.25印张 345千字

1993年10月第一版 1993年10月北京第一次印刷

印数 0001—4590册

ISBN7-120-01822-1/TP·65

定价 7.05元

# 前 言

随着电力工业的发展，高参数大容量机组越来越多，因此电厂对水质化学分析和化学监督的准确性、及时性方面，水处理过程自动控制方面都提出了更高的要求。目前，各种分析技术、分析仪器、监控手段已广泛应用于电力系统，并在电厂化学分析、化学监督及自动控制中起着重要作用。熟悉这些分析技术和监控手段，能正确使用、维护和管理分析仪器，是对电厂化学分析人员的基本要求。为此，我们根据中等专业学校电厂化学专业（四年制）教学大纲编写了这本教材。

本书在内容安排上，既着重基本理论和现代分析技术，又注意基本技能的培养。通过本书的学习，学生可掌握常用实验室分析仪器和工业在线仪表的基本原理、使用方法，了解电厂化学车间自动调节系统和水处理程序控制的一般知识。

本书由北京电力高等专科学校陈国益（第三至第六章）、陶若虹（第一、二章），重庆电力技术学校郑德林（第七、八章）编写，陈国益担任主编。东北电力学院王中甲审阅了本稿，在此表示谢意。

鉴于本书知识覆盖面大，加之编者水平有限，书中不妥和疏漏之处在所难免，衷心希望读者批评指正。

编 者

1991年11月

# 目 录

前 言	
绪 论	1
第一章 电导式分析仪	6
第一节 电导分析的基本原理	6
一、电解质溶液的导电性 二、电导池电极常数的测定 三、溶液电导率与溶液浓度的关系	
第二节 溶液电导率的测定及影响因素	9
一、溶液电导率的测定方法 二、影响电导率测定的因素	
第三节 电导式分析仪	13
一、DDS-11A型电导率仪 二、DDD-32B型工业电导仪 三、DDG-302型工业纯水电导率仪简介	
第二章 电位式分析仪	29
第一节 电位分析法的基础知识	29
一、原电池电动势 二、电极电位 三、能斯特方程	
第二节 参比电极与指示电极	32
一、电极的种类 二、参比电极 三、指示电极	
第三节 离子选择性电极	35
一、离子选择性电极的膜电位 二、离子选择性电极的性能 三、玻璃膜电极	
第四节 测量电池和测量标准化功能设计	40
一、测量电池电动势 二、测量电池内阻与仪器输入阻抗 三、测量标准化的功能设计	
第五节 pH测定	43
一、pH测定原理 二、PHS-2型酸度计 三、PHG-21B型工业酸度计	
第六节 pNa测定	55
一、影响pNa测定的因素 二、钠离子浓度计 三、pNa测定的方法	
第七节 PXJ-1型数字式离子计	62
一、模拟转换电路 二、模数转换器 三、稳压电源 四、仪器的操作使用	
第三章 电流式分析仪	69
第一节 DH-52型电化学式水中氧分析器	69
一、工作原理 二、影响测量的因素 三、仪器的组成及各部分的作用 四、仪器的调整	
第二节 DJ-101型水中溶氧分析器	76
一、工作原理 二、组成及作用 三、使用和维护	
第三节 SY Y-II型溶解氧分析仪	85
一、工作原理 二、影响测量的主要因素 三、仪器的组成 四、仪表的使用	
第四节 LA-1型联氨分析仪	91
一、测量原理 二、影响测量的因素 三、仪器的组成及其作用 四、使用和维护	
第四章 光学式分析仪	98
第一节 光学分析法的基本知识	98
一、溶液颜色与光吸收的关系 二、光的吸收定律 三、吸光系数、摩尔吸光系数、透光度	

第二节 光电比色计和分光光度计的主要部件·····	101
一、光源 二、单色器 三、比色皿 四、光电元件 五、测量指示仪表	
第三节 ND-2105型硅酸根分析仪·····	106
一、工作原理 二、仪器的组成及其作用 三、仪器的使用	
第四节 GDL-03型磷酸根和IGB-04型硅酸根自动分析仪·····	110
一、概述 二、磷表、硅表各部分的结构和作用 三、仪器的调整和使用	
第五节 浊度仪·····	119
一、ZHJ-1型记录式低浊度仪 二、浊度单位 三、无浊水制备	
四、浊度标准液(福马胨浊度液)的配制	
第六节 751型分光光度计·····	123
一、组成 二、操作方法	
第七节 721型分光光度计·····	130
一、721型分光光度计特点 二、光学系统 三、电路系统 四、仪器的使用	
第八节 原子吸收分光光度计·····	133
一、原子吸收分光光度计的基本原理 二、原子吸收分光光度计的组成	
第五章 气相色谱分析仪·····	139
第一节 概述·····	139
一、色谱法简介 二、色谱法的简单分类 三、气相色谱的特点	
第二节 气相色谱仪的组成·····	140
一、气路系统 二、进样系统 三、分离系统(色谱柱) 四、检测器 五、记录仪	
第三节 气相色谱固定相·····	153
一、气固色谱固定相 二、气液色谱固定相 三、色谱柱制备	
第四节 气相色谱理论与柱操作条件的选择·····	158
一、色谱流出曲线及有关术语 二、柱效能指标 三、万特姆特尔公式(万氏公式)	
四、操作条件的选择	
第五节 气相色谱的定性及定量方法·····	161
一、定性分析 二、定量分析	
第六节 102G-D气相层析仪·····	164
一、主机 二、热导池检测电路 三、氢焰离子放大器电路 四、温度控制器	
第六章 仪表新技术简介·····	170
第一节 奥里龙1811LL型微钠监测仪简介·····	170
一、工作原理 二、主要部件的作用 三、校验原理 四、取样要求 五、键盘功能说明	
六、已知两点添加法校验步骤	
第二节 BF-8061硅酸根监测仪简介·····	175
一、化学系统 二、光路系统 三、电路系统	
第三节 流动注射分析仪·····	178
一、流动注射分析的发展 二、流动注射分析仪的工作流程 三、流动注射分析仪的组成	
四、FIA-12流动注射分析仪	
第七章 自动调节系统的基本知识及应用·····	186
第一节 自动调节系统及其组成·····	186
一、人工调节和自动调节 二、自动调节系统的组成 三、自动调节系统的分类	
第二节 自动调节系统的过渡过程·····	189

一、系统的静态和动态	二、系统的过渡过程	三、调节系统的品质指标	
第三节	调节对象的特性		192
一、描述对象特性的参数	二、对象特性对过渡过程（调节过程）的影响		
第四节	调节器的基本调节规律		195
一、双位调节	二、比例调节	三、积分调节	四、微分调节
第五节	锅炉给水加氨自动调节系统		201
一、加氨自动调节系统的工作原理	二、系统的调校		
第八章	程序控制的基本知识及应用		206
第一节	概述		206
一、程控装置的特点	二、程控装置的型式和主要性能		
第二节	逻辑代数的基本概念		207
一、逻辑代数和逻辑变量	二、逻辑运算	三、基本逻辑电路	
第三节	集成电路触发器		211
一、R-S触发器	二、D触发器	三、J-K触发器	
第四节	计数器		215
一、二进制异步计数器	二、十进制异步计数器		
第五节	译码器		218
一、8-4-2-1代码“与非”门译码器	二、荧光数码管		
第六节	简易程序控制器及其应用		220
一、JDS型时间程序控制器	二、JCSK-7510程序控制器	三、程序时间式程序控制器	

# 绪 论

分析仪器是用来检定、测量物质的组成或特性以及研究物质结构的一类仪器。由于它能对物质的组成作出定性和定量的分析，能直接或间接指出物质的成分及含量，因而被广泛应用于工业生产和科学研究中。

分析仪器所涉及的物理原理、化学原理和被测对象之广泛是任何其他种类仪器所无法比拟的，因而分析仪器种类繁多，到目前为止，尚未有统一的分类方法。

分析仪器有实验室用分析仪器和工业在线用分析仪器两种；按照分析对象不同，分析仪器可分为气体分析仪器，液体分析仪器等；按仪器的作用原理分类，可分为电化学式分析仪器，热学式分析仪器、磁分析仪器、光学式分析仪器，色谱仪、物性测定仪等。

在电厂化学分析和监督中，主要使用电化学式、光学式分析仪器，色谱仪及物性测定仪等数十种仪器。

## 一、分析仪器的组成

分析仪器虽然种类繁多、结构复杂，但是各种仪器都是由几个基本部分组成的。

### 1. 分析部分

分析部分（传感器部分）是仪器的核心部分，这部分也可称为检测器、发送器、传感器等。这部分的作用是将被测物质的组分浓度变化或物性变化转变成所需要的电信号。例如用pH计测水中 $H^+$ 浓度时，分析部分把水中 $H^+$ 浓度的变化转变为原电池中两电极之间的电动势。

在某些分析仪器中，分析部分和一些辅助部件一起才能完成转化作用，此时，把它们统称为分析部分。例如分光光度计中光源、透镜、棱镜、比色皿、光电转换元件等配合才能使被测成分的变化转变成光电流的变化，所以通常把它们一起称为分析部分。

### 2. 放大器部分

分析部分输出的电信号往往是很微弱的，不能直接推动指示、记录或调节装置，因此需要采用阻抗转换，放大等电路，将电信号加以放大，以满足指示，记录或调节装置的要求。仪器中完成以上功能的部分称为变送器。

### 3. 显示部分

显示部分可采用动圈式指示仪表、电子电位差计和电子自动平衡电桥，以及数字显示或图像显示仪等。

### 4. 取样、预处理装置和流量控制器

自动取样装置能使被测样品自动地、连续地通过分析部分，即提供有代表性的试样。

预处理装置把试样加以适当处理，使其符合分析仪器的要求。它包括过滤器、干燥器等。

流量控制器用以控制试样的流量，它包括流量稳定装置和流量指示器。



### 5. 温度控制器

在部分分析仪器中，分析部分的输出信号对工作温度变化较敏感，除在测量电路中采用温度自动补偿外，有的仪器还要采用温度控制器来控制工作温度。控制器包括冷却器、加热器及加热控制器，而加热控制器多数采用电子温度控制装置。

### 6. 电源稳压装置

仪器内部一般装有直流稳压电源，仪器对电源稳定性要求高的场合，还需采用交流稳压器。

## 二、分析仪器的类型和配置

分析仪器在电厂中主要应用在化验室的化学分析以及水处理系统、机炉系统的化学监督中。

在实验室中常用的分析仪器主要有电化学式仪器，包括电导率仪、pH计、pNa计、通用离子计等；光学式仪器，包括ND-2105型硅酸根分析仪，72型分光光度计，721型、751型分光光度计，浊度仪等；物性测定仪，包括量热计、粘度计、闪点仪等；还有色谱仪等。

在线分析仪表在电力系统中常被称为化学监控仪表。它主要用于水处理系统和水汽循环系统。

### 1. 水处理系统化学监控仪表

在水处理系统中设置化学监控仪表的主要目的是，监督水净化设备生产的除盐水的数量，保证水净化设备的经济、安全运行；监控再生过程中排放的大量废液，使其符合环境保护中规定的排放标准。

水处理系统中，化学监控仪表的配置见水处理系统（图0-1）。几种主要设备的仪表配置如下：

（1）澄清器：澄清器一般不装化学监控仪表，因为生水水质随季节变化很大，装表

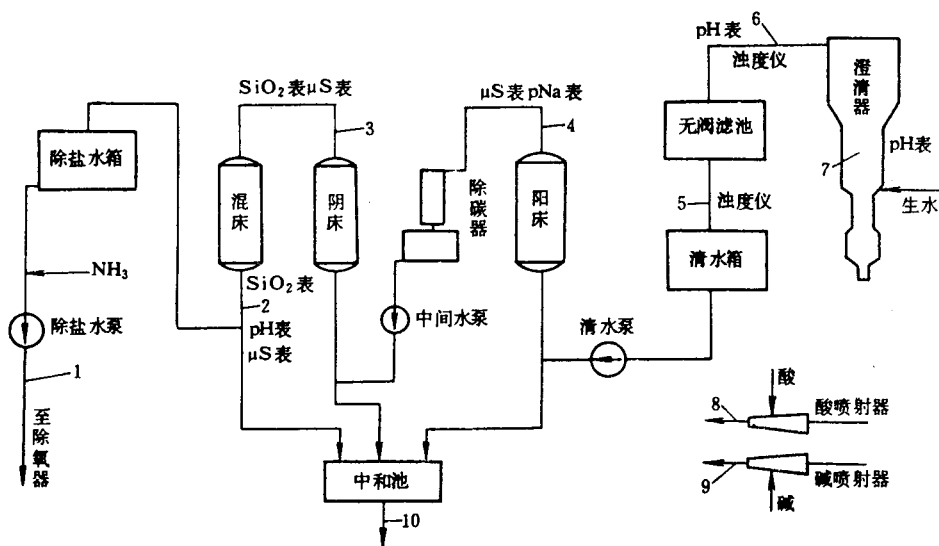


图 0-1 水处理系统

没有实际意义，一般根据流量调节明矾或 $\text{FeCl}_3$ 的加入量。

(2) 过滤器：在过滤器出口一般要装浊度计。根据规定，阳离子交换器入口水的悬浮物含量应小于 $5\text{mg/L}$ （国外要求小于 $0.5\text{mg/L}$ ）。

(3) 一级除盐水系统：一级除盐水系统分为单元制与公共制两种，它们使用的化学监控仪表不同。

单元制系统中，阴、阳离子交换器串联运行，阴离子交换器的总交换容量大于阳离子交换器交换容量的 $15\% \sim 20\%$ ，阴离子交换器始终保持在不失效状态，因此，一般在阳床出口装电导率表或 $\text{pNa}$ 表，就可以监督一级除盐系统的运行工况。

采用钠度计可监督阳床的漏钠量。如果机组是亚临界或超临界机组，需对阴床硅的泄漏量进行监督，为此，一般在阴床出口安装硅酸根表。

公共制一级除盐系统中，阴阳离子交换器分别运行，因此出口水质的监督必须分别进行。阳床出口可装终点计、钠度计。阴床出口可装硅酸根表、也可装终点计或电导率仪表。

(4) 混床（二级除盐系统）：通常在混床出口装硅酸根表、压力表、流量计、电导率表，四块表的指示中只要有一种不符合规定值，混床即为失效。

## 2. 水汽循环系统化学监控仪表

水汽循环系统设置仪表的主要目的是监督水汽品质、监控化学添加物的剂量、监督污染源、监控设备运行工况、直接监视腐蚀速度等，以保证水汽系统的安全经济运行，延长热力设备的检修周期和使用寿命。

对水汽循环系统安装的化学监控仪表尚未有统一的要求，各电厂的配置情况也不完全一样。图0-2为中等容量水汽循环系统化学监控仪表的配置图。几种工质和设备的仪表配

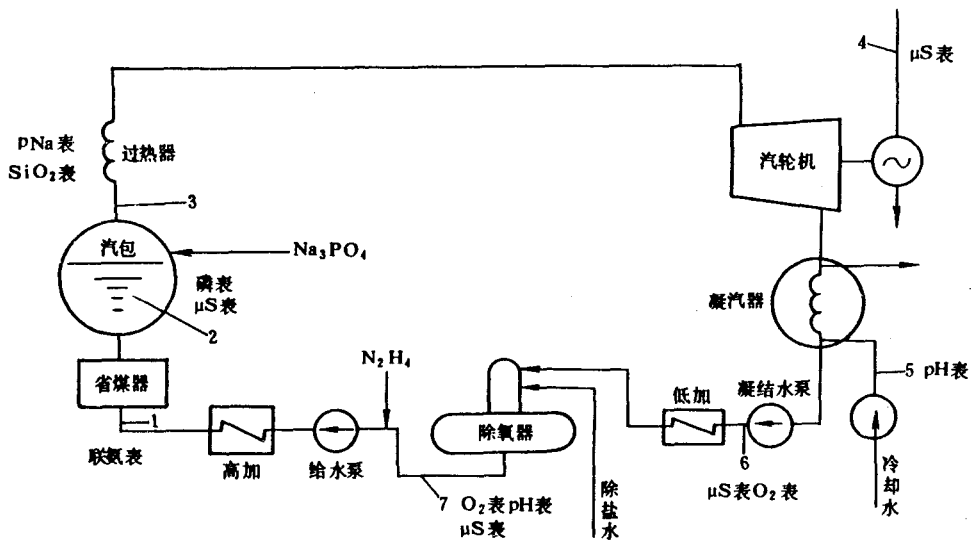


图 0-2 中等容量机组水汽循环系统化学监控仪表配置图

1—省煤器入口；2—汽包下部（炉水）；3—汽包上部（饱和蒸汽）；4—发电机冷却水入口；5—循环水泵出口；6—凝结水泵出口；7—除氧器出口

置如下：

- (1) 凝结水：可装电导率表或pNa表、溶氧表，以监督凝汽器是否泄漏。
- (2) 除氧器出口：一般装溶氧表，以监督除氧器的工况。
- (3) 锅炉给水系统：一般装电导率表或pNa表。
- (4) 蒸汽：一般可装电导率表、pNa表、硅表，用来监督蒸汽的品质。还可装氢表，用来监督锅炉的腐蚀状况。
- (5) 炉水：一般装磷酸根表、电导率表，用来调节 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 的加入量。

大型机组的水汽循环系统化学监控仪表的配置见图0-3。因各厂配置情况不一致，该图仅供参考。

化学监控仪表使用方便、操作简单，可节省人力、减轻劳动强度、改善劳动条件，并且，具有连续分析、自动分析、准确、及时等优点，因此大大提高了监督质量，其优点是手工分析无法比拟的。另外，它们能随时提供自动控制信号，为实现全自动化打下良好基础。分析仪表对现代化火力发电厂不但是重要的，而且也是十分必要的。

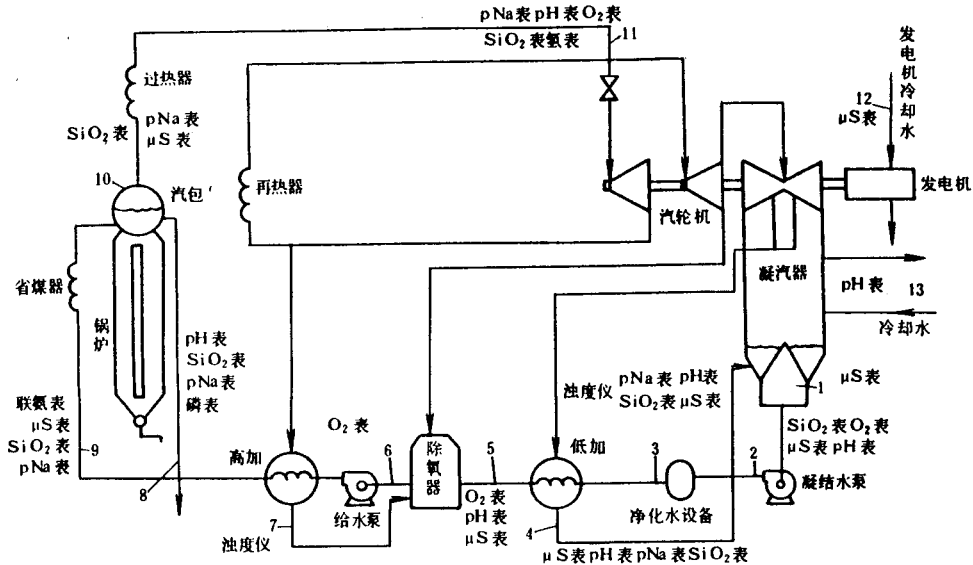


图 0-3 大型机组的水汽循环系统化学监控仪表的配置图

- 1—热井；2—凝结水泵出口；3—凝结水处理设备出口；4—低压加热器疏水出口；5—除氧器入口；6—除氧器出口；7—高压加热器疏水出口；8—汽包下部（炉水）；9—省煤器入口；10—汽包上部（饱和蒸汽）；11—主蒸汽管；12—冷却水入口；13—循环冷却水入口

自动化是指人们掌握某些生产过程的客观规律以后，用一些技术工具（自动化装置）按人们预先给定的指标来检查或控制生产过程。

自动化系统包括对象和自动装置。对象是指各种生产设备，例如锅炉、汽轮机、水处理设备、加热器、水箱等，而自动化装置就是用以检查和控制这些设备的技术工具。

### 三、电厂化学自动化系统的类型

#### 1. 自动检测系统

在此系统中设置了检测仪表和显示仪表，其作用是对设备或系统的运行参数自动连续

地进行检测和显示，例如，对温度、压力、浓度等参数进行连续检测和显示，为运行操作人员提供准确、可靠的数据。前述的仪表大部分都属于检测仪表，它们没有把参数信号输回给控制对象，所以检测系统是最初步的自动化系统，如图0-4所示。

### 2. 自动保护系统

自动保护系统用来保护设备和生产的安全。例如水处理系统中，当出现水箱（酸、碱箱）液位过高、过低、水质变坏，反冲洗跑树脂等情况时，自动保护装置发出声（电铃）或光（红灯）信号。又如，当锅炉压力过高时，安全阀自动开启，等等。

### 3. 自动操作系统

为实现设备或系统的启动、停运、以及系统的切换等工序，可利用自动装置进行操纵，这时操作人员只要对自动装置发出命令，全部工序就能自动完成。自动操纵示意图0-5。自动操纵有远距操纵和程序操纵两种：



图 0-4 自动检测系统示意图

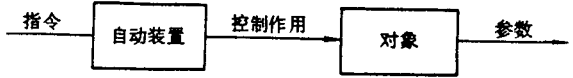


图 0-5 自动操纵示意图

(1) 远距操纵：通过按钮对设备进行的远距离操纵，如启停等运行操纵。

(2) 程序操纵：它可分为行程程序控制和时间程序控制两种。行程程序控制按一定的生产流程，按一个个程序进行；时间程序控制是由一个程序计数器，按时间进行生产过程各个工序的操作。在水处理设备自动操纵中，两者均有，后者居多。

### 4. 自动调节系统

自动调节系统用以保证某些工艺参数的稳定，使它不能远离给定值，这对生产质量和安全是很有利的。自动调节是自动化的重要部分，随着电厂化学工作的进展，其应用将更为普遍。

# 第一章 电导式分析仪

电导分析是以测定电解质溶液的导电特性为基础的一种电化学分析方法，它是最古老的物理化学分析法中的一种。用于该分析法的仪表，称为电导式分析仪。

电导式分析仪一般由电导池（又称为发送器或传感器）和转换器（又称为变送器或二次仪表）两个分立部分组成。电导池的作用是把被测电解质溶液的浓度转换为易于测量的电导或电阻。按作用原理的不同，电导池有电板式和电极感应式两种。转换器通常包括测量电路、放大器和显示部分。根据测量原理的不同，测量电路可分为分压式和电桥式两种，其中，电桥分平衡电桥和不平衡电桥。转换器的作用是检测溶液电导或电阻的大小，还有些电导仪根据电导或电阻与溶液浓度的关系，直接以浓度刻度。

电导测定方法具有简便、快速等优点，在工业生产中应用极为广泛，火力发电厂中常利用电导测定法监控热力系统中各种水、汽品质。随着这类仪器仪表的创新，电导测定已成为电厂化学专业仪表化、自动化的一项很重要的项目。

## 第一节 电导分析的基本原理

### 一、电解质溶液的导电性

电解质溶液和非电解质溶液的最明显区别就是前者能够导电，而后者不能。电解质溶液与金属导体一样，是电的良导体。金属导体是通过自由电子的运动来导电的，而电解质溶液是通过正离子与负离子的移动来导电的。电解质（如酸、碱、盐）溶于水中或者在溶化状态下，都可以电离出正离子和负离子，在外加电场的作用下，正、负离子分别向两电极定向迁移，产生导电现象。

根据欧姆定律，通过导体的电流 $I$ 与外加电压 $U$ 成正比，与导体的电阻 $R$ 成反比，即

$$I = \frac{U}{R} \quad (1-1)$$

对于不同的导体，在相同的电压下流过的电流是不相同的。 $R$ 越大，电流越小，所以电阻 $R$ 可表示物体阻滞电流的能力，显然电阻的倒数则体现了物体导电的能力。电阻的倒数称为电导，如果以符号 $G$ 表示电导，则

$$G = \frac{1}{R} \quad (1-2)$$

$R$ 的单位名称是欧姆，简称欧（ $\Omega$ ）， $G$ 的单位名称是西门子，简称西（ $S$ ），电厂中常用微西（ $\mu S$ ）作为电导单位，两者的关系是 $1\mu S = 10^{-6} S$ 。

在条件（材料、温度、压力等）给定时，物体的电阻还与它的形状有关。实验表明，若导体具有均匀截面，则其电阻与截面积 $A$ 成反比，与长度 $l$ 成正比，即

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1-3)$$

式中比例常数 $\rho$ 是与导体材料和温度有关的量,称为电阻率或比电阻。从式(1-3)可知

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

$\rho$ 代表具有单位长度、单位横截面积的一段导体的电阻。电阻率的单位为 $\Omega \cdot \text{m}$ 。

相应地可得知物体的电导与形状的关系为

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l}$$

令 
$$\gamma = \frac{1}{\rho}, \quad K = \frac{l}{A}$$

则上式可写成

$$\gamma = KG \quad (1-4)$$

式中 $K$ 由电导池的构造决定,称为电极常数,单位是 $\text{m}^{-1}$ 。 $\gamma$ 称为电导率或比电导,代表具有单位长度、单位横截面积的一段导体的电导。电导率的单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,实际应用中常采用 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 或 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,两者的关系是 $1\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

如果把两块导体作为电极平行地置于电解质溶液中构成一个电导池,电导率就是电极面积为 $1\text{cm}^2$ 、电极距离为 $1\text{cm}$ 时溶液的电导,也就是边长为 $1\text{cm}$ 的一个立方体溶液的电导,如图1-1所示。可见,应用电导率概念可以方便地衡量溶液的导电性。因为电导率与电极面积和距离无关,电导不仅与浓度有关,而且和两电极的面积、距离有关,所以比较不同导体的导电能力大小时,应比较它们的电导率大小,直接比较实验测得的电导 $G$ 的值是没有意义的。

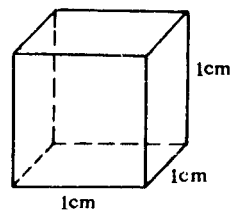


图 1-1 溶液电导率示意

## 二、电导池电极常数的测定

对于一个结构已定的电导池, $l$ 和 $A$ 都是定值,电极常数

可按关系式 $K = \frac{l}{A}$ 来计算。但是,溶液的导电情况比较复杂,不能用几何尺寸 $A$ 代表电解质溶液导电的有效面积,所以上式只能作粗略估算,电极常数的准确值须通过实验确定。常用的实验方法有标准溶液法和比较测量法。

### 1. 标准溶液法

将已知电导率的标准溶液置于待测电导池中,测量其电阻值 $R$ 或电导值 $G$ ,根据式(1-4)计算出 $K$ 值。

最常用的标准溶液是氯化钾溶液。不同浓度、温度下的电导率值已被精确测出,如表1-1所示。

### 2. 比较测量法

用一已知电极常数为 $K_1$ 的电导池与一未知电极常数为 $K_x$ 的电导池去测量同一溶液的电导或电阻,分别测得电导值为 $G_1$ (或电阻值 $R_1$ )、 $G_2$ (或电阻值 $R_2$ )。因为同一溶液的电导

表 1-1

氯化钾标准溶液的电导率

电导率 ( $S \cdot cm^{-1}$ )	浓度 ( $mol \cdot L^{-1}$ )	温度 $^{\circ}C$			
		1	0.1	0.02	0.01
5		0.07414	0.00822	0.001752	0.000896
10		0.08319	0.00933	0.001994	0.001020
15		0.09252	0.01048	0.002243	0.001147
20		0.10207	0.01167	0.002501	0.001278
25		0.11180	0.01288	0.002765	0.001413
30		0.12165	0.01412	0.003036	0.001552

率是定值，所以有

$$K_1 G_1 = K_x G_2 \quad \text{或} \quad \frac{K_1}{R_1} = \frac{K_x}{R_2}$$

故

$$K_x = \frac{G_1}{G_2} K_1 = \frac{R_2}{R_1} K_1$$

在测量中，若溶液的电导率很低，其数值往往很不稳定，因此需要快速测量，并且要取其多次测量结果的平均值。

### 三、溶液电导率与溶液浓度的关系

电解质溶液是靠离子的迁移传导电流的，显然离子浓度的大小影响电解质溶液的导电能力。溶液浓度越大，单位体积溶液中参加导电的离子数量就越多，溶液的导电性能就越强。图1-2表示在  $25^{\circ}C$  时，某些电解质溶液的浓度和电导率  $\gamma$  的关系。

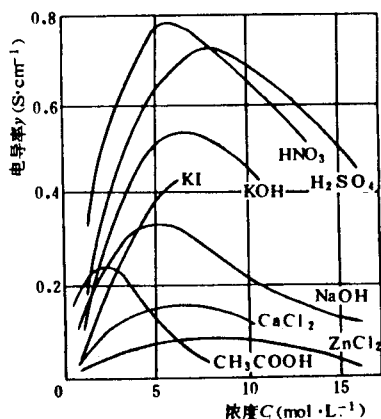


图 1-2 电导率和溶液浓度的关系 ( $25^{\circ}C$ )

从图中看出， $\gamma$  的数值随离子的种类及浓度不同而不同。强酸的电导率比较大，强碱次之，盐类较低，弱电解质（如醋酸）的电导率很低。另外这些曲线都有一个极大点，当浓度较小时，电导率随溶液浓度的增大而增大，而且近似地有正比关系；当溶液的浓度达到一定数值后，电导率随浓度的增加而下降。除了一些溶解度较低的盐类，它们在曲线没有到达极大点时就已经饱和了外，其他的电解质都有类似的情况。这是因为在较低的浓度范围内，随着浓度的增大，单位体积中离子的数目增多，因而  $\gamma$  随之增大；当溶液浓度增大到一定程度后，出现了电解质的电离度随浓度增加而降低的现象。这一现象对离子活度的影响，将超过增加溶液中电解质的总浓度对离子活度产生的影响，这样反而引起离子活度减小。同时，离子间会因相互作用（主要是吸引）的加强而产生缔合，或者减小移动速度，也会使溶液的电导率下降。所以应用电导法进行分析时，应选择溶液电导率与浓度呈线性关系的浓度范围。

电厂中用电导率表示水质时，导电能力是指水中各种离子导电能力的总和，所以电导率的大小只能表示水中可溶盐的总含量，而不能分别表示各种离子的含量。

## 第二节 溶液电导率的测定及影响因素

### 一、溶液电导率的测定方法

在一定条件下，如果溶液的电导率已知，则溶液的浓度也就得知。下面仅就电导式分析仪中常用的几种测量方法、原理、性能进行一些介绍。

#### 1. 分压式测量电路

如图1-3所示，溶液电阻 $R_x$ 与分压电阻 $R_m$ 相连，加上电源电压 $u$ ，构成一分压电路。电阻 $R_m$ 上的分压为

$$u_m = \frac{R_m}{R_x + R_m} u$$

由式(1-4)可知

$$R_x = \frac{K}{\gamma}$$

代入上式得到

$$u_m = \frac{R_m}{\frac{K}{\gamma} + R_m} u$$

一般， $R_x \gg R_m$ ，所以上式近似为

$$u_m = \frac{\gamma R_m}{K} u \quad (1-5)$$

式中 $u$ 、 $R_m$ 、 $K$ 是常数，因此 $u_m \propto \gamma$ 。可见，如能测知分压电阻 $R_m$ 上的分压 $u_m$ ，根据式(1-5)就可以计算出溶液的电导率。在实际测量中，指示仪表直接按电导率或浓度的数值刻度，免去了使用中换算的麻烦。

在上述讨论中看到，如果从 $u_m$ 与 $\gamma$ 的线性关系考虑，分压电阻 $R_m$ 的值越小越好。但是 $R_m$ 过小，信号 $u_m$ 就太小，仪器灵敏度就很低，故对 $R_m$ 的选择要兼顾仪器的线性度及灵敏度两个方面。一般 $R_m$ 取测量上限时溶液的等效电阻 $R_x$ 的1%左右，即 $R_m/R_{x,\min} \approx 1\%$ ，称 $R_m/R_{x,\min}$ 为分压比。

#### 2. 桥式测量电路

根据读取仪器示值时桥路状态的不同，有平衡电桥测量电路和不平衡电桥测量电路。

(1) 平衡电桥：其测量原理如图1-4所示。这是简单的惠斯顿电桥。桥的四臂分别由电导池等效电阻 $R_x$ 、固定电阻 $R_1$ 、 $R_2$ 和带刻度盘的可调电阻或精密的多位数电阻箱 $R_3$ 组成。交流电压 $u$ 加到桥的 $A$ 、 $B$ 两端作为测量桥路电源， $C$ 、 $D$ 端为桥路输出。当溶液电阻 $R_x$ 为某一数值时，若电桥失去平衡，则 $C$ 、 $D$ 两端有不平衡信号输出。根据示零装置指针的偏移方向，将 $R_3$ 作相应改变，直至指针指示零为止，此时电桥处于平衡状态，故有

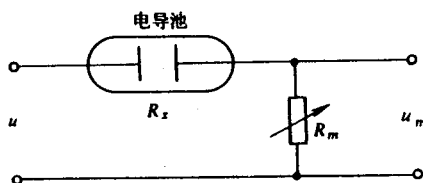


图 1-3 分压式测量电路原理



$$R_x = \frac{R_1}{R_2} R_3$$

式中 $R_1$ 、 $R_2$ 称为比例臂，是准确电阻， $R_1/R_2$ 比值可选择0.1、1.0及10。当溶液电导率变动时， $R_x$ 发生变化，电桥失去平衡。经上述相同调整过程，电桥重新处于平衡状态，此时的 $R_3$ 值与新的 $R_x$ 对应。经过换算，仪器按溶液的电导率值或浓度值进行刻度。

平衡电桥对电源电压的稳定性要求不高，加之实际应用中多采用高灵敏度的电子自动平衡电桥，测得结果比较精确。仪器适用于高浓度低电阻的溶液，刻度关系多为非线性的，因此刻度不均匀，读数不便。

(2) 不平衡电桥：其测量原理如图1-5所示。电导池等效电阻 $R_x$ 与 $R_4$ 并联构成一个桥臂， $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$ 。当溶液电阻为无限大，即溶液电导率为零时，电桥处于平衡状态，桥路无输出，仪表指示为零。当溶液电阻为 $R_x$ 时，由于 $R_4$ 与 $R_x$ 的并联电阻值小于 $R_4$ ，电桥

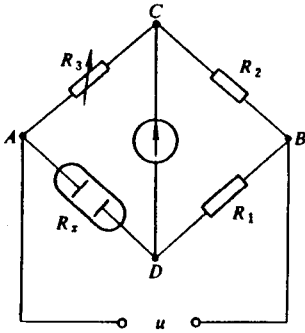


图 1-4 平衡电桥原理示意

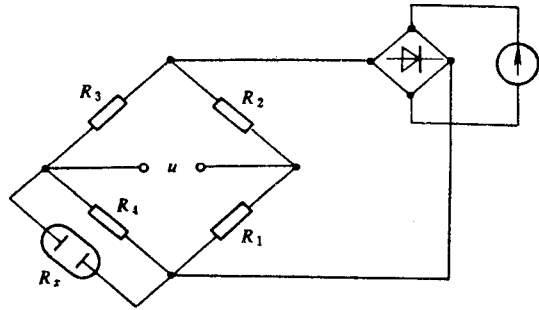


图 1-5 不平衡电桥原理示意

失去平衡，有信号输出。而且 $R_x$ 愈小，即溶液电导率愈大时，该并联电阻值愈小，电桥输出愈大。由于磁电式仪表的灵敏度较高，所以电桥的输出信号经过整流以后直接输入磁电式仪表进行被测量的指示，一般在表头上以溶液电导率（或浓度）值进行刻度。不平衡电桥测量虽然比较简单，但对电源的稳定性要求较高。

## 二、影响电导率测定的因素

### 1. 溶液温度的影响

电导率的大小与电解质在水中的离解度及离子迁移速度有密切关系，而离解度及迁移速度又与溶液的温度有关，可见电导率必然受溶液温度的影响。

当温度升高时，溶液中电解质的离解度增大，水化作用减弱，同时溶液粘度降低，离子运动的阻力减小，因而溶液电导率增大；反之，温度降低时电导率减小。但是，对于气体来说，在一定压力下升高温度，它在水中的溶解度将减小。例如，空气中的 $\text{CO}_2$ ，在高温时温度对溶液电导率的影响较小，温度越低，温度的影响越大。

在低浓度时，电导率与温度有如下近似关系：

$$\gamma_t = \gamma_{t_0} [1 + \beta_1(t - t_0) + \beta_2(t - t_0)^2] \quad (1-6)$$

式中  $\gamma_t$ ——溶液温度为 $t$ 时的电导率；

$\gamma_{t_0}$ ——溶液在基准温度 $t_0$ 时的电导率；

$\beta_1, \beta_2$ ——溶液电导率的温度系数。