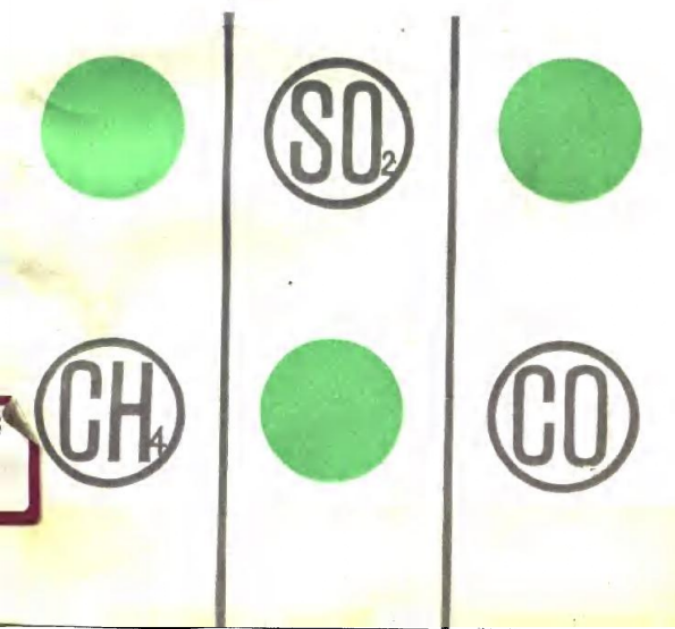


工业酸度计

在线分析仪表丛书

李永和 主编

化学工业出版社



内 容 提 要

本书是《在线分析仪表丛书》的一个分册,全书共分六章,重点介绍工业酸度计工作原理和国内外几种典型的工业酸度计。对pH测量原理、方法、测量系统以及典型电子线路进行了系统、深入地分析,并对工业pH计的安装、调校和维护等使用中常见的问题也作了介绍。

本书可供从事在线分析仪表和实验室分析仪表操作、维护和管理人员、工程技术人员,也可供高等院校自动化、仪器制造专业的师生参考。

在线分析仪表丛书

工 业 酸 度 计

李永和 主编

责任编辑:陈逢阳

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092 1/32 印张14 插页3 字数319千字

1991年2月第1版 1991年2月北京第1次印刷

印 数 1—1,500

ISBN 7-5025-0602-0/TP·16

定 价 9.60元

前 言

为了消化引进技术,总结在线成分分析仪表现场运行维护的经验,管好用好在线分析仪表,普及在线分析仪表的理论和应用知识,提高分析仪表使用、维修及管理人员的技术水平,化学工业部化肥司组织有关高等院校的教师、研究院所和工厂的工程技术人员,在总结引进大化肥厂在线分析仪表运行经验的基础上,编写了这套《在线分析仪表丛书》。

《工业酸度计》是其中的一个分册。酸度计是电化式分析仪器之一,因此,书中对必要的电化学理论基础作了简要介绍。对工业pH计而言,当前应用最基本的传感器是玻璃电极,所以,以它为重点来讨论pH值的测量方法,并对pH计的转换电路进行了比较系统的分析。本书还介绍了仪器的校验、使用和维护等知识。

第一章至第四章由李永和编写,第五、六章由程光仪编写。

本书由南开大学冯建兴教授主审,天津大学周昌震教授也审阅了本书的第五、六章。他们对编写工作给了许多具体指导和帮助,在此表示衷心地感谢。云南天然气化工厂、浙江炼油厂、齐鲁二化、山西化肥厂、大庆化肥厂、四川化工厂、沧州化肥厂、栖霞山化肥厂、大连工学院、沈阳化工学院等单位提供了有关资料,在此一并表示感谢。

本书适应的对象为具有中等以上文化水平的工程技术人员,也可以作为大专院校和科研单位有关人员的参考书。

编写本书时，由于编写素材为几种引进仪器的使用说明书，其他资料难寻，又加受时间和编者水平所限，所以书中难免存在某些错误和缺点，望广大读者给予指正。

编者

本书常用符号表

一、物理化学符号：

- K_a ——离解常数
 M ——体积摩尔浓度单位, mol/L
 m ——重量摩尔浓度单位, mol/kg
 $a_{\pm}$ ——电解质的平均活度
 a_i ——离子的活度
 γ ——离子的活度系数
 $\gamma_{\pm}$ ——电解质的平均活度系数
 C_i ——离子浓度
 $C_{\pm}$ ——电解质的平均浓度
 μ ——化学位
 μ° ——标准化学位
 μ_i ——离子的化学位
 $\bar{\mu}$ ——电化学位
 ν_+, ν_- ——电解质离解的离子数
 I ——离子强度
 Z_+, Z_- ——正、负离子价数
 k ——玻尔兹曼常数
 ε ——介电常数
 $T^{\circ}K$ ——绝对温度
 ρ ——电阻率
 L ——电导

κ ——电导率
 K_c ——电导池池常数
 Λ ——当量电导
 u_i ——离子淌度
 t_+ 、 t_- ——正、负离子的迁移数
 F ——法拉第常数, 96500C/mol
IUPAC——国际纯化学和应用化学联合会
 E_c ——电池电动势
 ϕ ——电极电位
 E° ——标准电动势
 ϕ° ——标准电极电位
SHE——标准氢电极
 ΔG ——自由焓变量
 n ——参加电极反应的电子数
 S ——能斯特斜率
 E_j ——液接电位
 ΔE_j ——残余液接电位
NBS——美国国家标准局
 i ——极化电流密度
 ϕ_e ——平衡电极电位
 $\Delta\phi$ ——过电位
 i_0 ——交换电流密度
 K_{sp} ——溶度积
 E_M ——膜电位
 E_d ——扩散电位
 K_w ——水的离解常数
pH——合理的酸度标度

BSI——英国标准学会

ϕ_g ——玻璃电极的电极电位

β_s ——电池的电动势效率

$K_{H.M}$ ——pH玻璃电极的电位选择性系数

R_g ——玻璃电极的电阻

pH_t ——等电位pH

e_r ——活度或浓度相对误差

二、电学符号:

I ——直流电流

i ——交流电流

U ——直流电压

u ——交流电压

C ——电容

r 或 R ——电阻

A_{v0} ——放大器的开环电压或电流增益

A_v ——放大器的闭环电压增益

A_i ——放大器的闭环电流增益

g_m ——放大器的互导

U_f ——反馈电压

R_t ——温度补偿电阻

α_t ——温度补偿电阻的温度系数

α_s ——电极斜率的温度系数

t ——时间

ω ——角频率

f ——频率

R_i 或 r_i ——放大器的输入电阻

R_o 或 r_o ——放大器的输出电阻

CMRR——共模抑制比

r_o ——放大器的共模输入阻抗

U_n ——运放的反相端加和点电位

U_p ——运放的同相端加和点电位

GE——pH计的玻璃电极输入端

RE——pH计的参比电极输入端

S——屏蔽接线端

SE——溶液接地端子

B ——磁感应强度

U_{cm} ——地电共模电压

目 录

第一章 导论	1
第一节 电解质溶液	2
一、电解质的电离	2
二、活度和活度系数	3
三、离子的电迁移	5
第二节 原电池的基本概念	7
第三节 电极电位	10
一、相间电位	10
二、氢标电极电位	12
三、能斯特方程	13
第四节 液体接界电位差	18
一、液接电位产生的原因	18
二、液接电位的估算公式	19
三、盐桥	21
四、溶液对液接电位的影响	22
第五节 可逆电池与极化	24
一、电化学极化	25
二、浓差极化	29
三、欧姆极化	30
第六节 原电池的等效电路与电极分类	31
一、原电池的等效电路	31
二、电极的分类	34
第七节 离子选择性电极与膜电位	37
一、膜电位	37

二、离子选择电极的分类	38
第二章 pH值的定义及测量方法	40
第一节 pH值的定义	40
一、酸度及其标度单位	40
二、pH标准	43
第二节 pH值的测量方法	45
一、氢电极	45
二、氢醌电极	46
三、铈电极	48
第三节 pH玻璃电极	49
一、pH玻璃电极的结构	49
二、pH玻璃电极的理论	51
三、pH玻璃的成分	55
四、玻璃膜的吸水性对pH响应的影响	56
五、内参比电极系统	56
六、pH玻璃电极的特性参数	58
七、pH玻璃电极的类型及使用注意事项	56
第四节 参比电极	67
一、甘汞参比电极和盐桥装置	67
二、Ag-AgCl参比电极	72
三、其他参比电极	74
四、高温高压下的参比电极	75
第五节 pH测量系统的标定及温度补偿	78
一、仪器的标定	79
二、温度特性及温度补偿	80
第六节 直接电位法的误差及有关工业测量的几个问题	86
一、直接电位法简介	86
二、直接电位法的误差分析	89
三、工业测量中的几个问题	91
第三章 pH计的电路特征	98

第一节 放大器的特征	100
一、前置放大器的输入阻抗和零漂	100
二、负反馈的应用	108
三、定位调节电路	114
四、斜率补偿和温度补偿电路	117
五、等电位调节	123
第二节 电子管式直流放大器	124
第三节 减小零漂的几种放大器	129
一、自动校零式直流放大器	130
二、脉冲式放大器	133
三、触点调制式放大器	136
四、振动电容式放大器	138
第四节 场效应管式差分放大器	141
一、单管放大器	142
二、场效应管差分放大器	144
第五节 变容二极管式参量振荡放大器	172
一、受控桥式反馈网络	175
二、变压器耦合式振荡器	179
三、选频电路	181
四、输入阻抗和闭环电流增益	182
五、振荡器中的 A_1 放大器	184
第六节 双高阻式直流放大器	187
第四章 典型pH计	198
第一节 CL54型pH/ORP变送器	198
一、前置放大器	201
二、主放大器	201
三、隔离器	213
四、变送器的简化电路及表头指示电路	226
五、电源电路	231
六、控制-报警电路	233

第二节 CFPZ型工业pH计	248
一、前置放大器	250
二、0~20mA后置放大器	257
三、4~0mA后置放大器	262
四、隔离器	266
五、电源电路	266
六、其他问题	267
第三节 K5型工业pH分析器	269
一、前置放大器	270
二、隔离器	273
三、电压-电流转换器	277
四、稳压电源	282
五、其他问题	285
第四节 二线制变送器	286
第五节 8511型pH变送器	295
一、前置放大器	296
二、电压-电流转换器	299
三、超声波清洗器	305
第六节 pH6F型pH变送器	313
一、前置放大器	315
二、电压-电流转换器	318
第七节 pHG-21B型工业酸度计	326
一、前置放大器	327
二、交流电压放大器	328
三、整流电路和直流放大电路	333
四、整机输入信号和输出信号之间的关系	335
五、电源及其他问题	340
第八节 接地及屏蔽	341
一、概述	341
二、串模干扰及其抑制	344

三、共模干扰及其抑制	346
第五章 工业pH计的应用	360
第一节 在线pH测量	360
一、自动清洗方法	360
二、周期采样	366
三、仪表选型	369
第二节 工业pH控制	371
一、对象的静特性	371
二、pH测量的动特性	373
三、线性控制	375
四、串接非线性环节	376
五、采用非线性调节器	378
六、自适应控制	382
七、微处理机的应用	386
八、pH的多级槽控制	387
九、小结	390
第六章 工业pH计的安装、调校和维护	391
第一节 工业pH计的安装	391
一、安装地点的选择	391
二、配管	393
三、配线	393
四、其他	395
第二节 工业pH计为维护	396
一、巡回检查	396
二、定期检查	396
三、维护中需要注意的几个问题	398
第三节 工业pH计的调校和维护	399
一、构成	399
二、调校	399
三、故障检查	409

第四节 8511型流通式pH变送器	416
一、构成	416
二、调校	416
三、维护	417
四、典型故障分析与处理	417
第五节 pHG-21B型工业酸度计	419
一、调校	419
二、维护	420
三、典型故障分析与处理	421
第六节 缓冲溶液	422
一、缓冲溶液的性质	422
二、标准缓冲溶液的配制	425
三、标准缓冲溶液的保存	426
参考文献	428
附图一 CL54型pH/ORP变送器原理电路图	
附图二 CFPZ型pH计原理电路图	
附图三 K5型pH计原理电路图	
附图四 8511型流通式pH变送器原理电路图	
附图五 pH6F型pH计原理电路图 (非防爆型)	
附图六 pH6F型pH计原理电路图 (防爆型)	

第一章 导 论

pH值是溶液的酸度标度单位，pH的概念最早是由丹麦科学家索伦森(Sørensen)在1909年提出的。测量溶液的pH值实际上就是测量溶液的氢离子活度。pH玻璃电极、锑电极、氢醌电极等都可用于pH测量。但目前应用最广泛的仍限于pH玻璃电极。pH玻璃电极是克里墨(Cremer)、哈伯(Haber)首先发明的，后经尼可里斯基(Никольский)以及埃森曼(Eisenman)等人的研究，使pH玻璃电极的理论不断完善，电极的性能不断得到改进，其选择性和线性范围皆优于其他电极。1970年出现了离子选择性场效应管电极，据报道可响应氢离子活度，但至今仍未见有商品电极的报道。

随着电子技术的发展，仪器由电子管电路、晶体管电路进入了集成电路，集成电路不仅使仪器的性能有很大提高，而且可使仪器电路结构简单，便于仪器的小型化。微机在pH计的应用更有力地提高了仪器的性能和自动化程度。

pH计在科研、工农业生产以至于宇航事业中皆有应用，就工业而言，可说pH计是在石油、化工、发电等部门应用最广泛的分析仪器之一。

pH计亦称酸度计，它由pH测量电池和电位测量仪器两大部分构成，如图1-1所示。pH测量电池主要由pH测量电极、参比电极和被测溶液组成，通过两支电极可把溶液的氢离子活度转化为电位信号，该电位信号经过电位测量仪器进行某些处理后，仪器便可显示被测pH值。

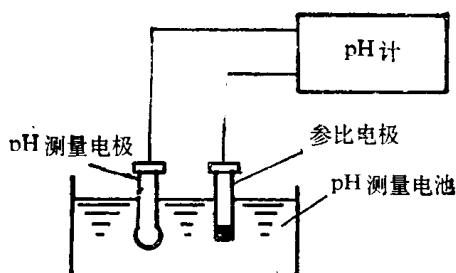


图 1-1 pH计的组成

pH计可分为实验室型和工业型两大类。实验室型pH计一般要求测量精度高、适应的测量范围宽，通常带有手动温度补偿。工业型pH计主要要求有较高的稳定性、专用性强，一般可实现自动温度补偿，并为便于与DDZ-Ⅰ、DDZ-Ⅲ型电动单元组合仪表配套，仪器应能输出标准电压或电流信号，如0~10mA，0~10mV或4~20mA、1~5V等。

pH测量电池属电化学式检测器，因此要了解pH计的工作原理，必须掌握必要的电化学基本知识。

第一节 电解质溶液

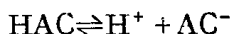
电解质溶液是被分析对象。在测量电池中，溶液中的有关离子不仅直接参加电极反应，而且还担负电池内部的导电任务。

一、电解质的电离

电解质明显的特征是具有离子导电的性能。电解质可分为强电解质和弱电解质。象NaCl就是强电解质，其固体本身就是离子晶体，在水溶液中，NaCl是以 Na^+ 、 Cl^- 离子存在的，故强电解质并不存在在溶液中电离的问题。但强电解质溶液比较复杂，在极稀的强电解质溶液中，带电离子之间的相互作用力可忽

略，离子可以自由活动，在此情况下，可认为溶液的导电能力与离子的浓度呈线性关系；在较浓的溶液中，由于离子间的静电作用力增大，根据德拜-尤格尔（Debye-Hückel）理论，认为溶液中的正负离子相互间可形成离子氛，离子氛的形成使单个离子的自由活动能力下降。在更浓的溶液中，部分正负离子甚至可直接缔合。因此在浓的溶液中，溶液的导电能力与离子浓度呈非线性关系。

弱电解质在水中仅能部分电离成为离子，因此弱电解质水溶液一般导电能力很低。象HAC对溶剂水而言就是弱电解质（在液氨中HAC表现为强电解质特征），在水溶液中有如下离解平衡



由于 H^+ 、 AC^- 的浓度很小，其平衡常数可表示为

$$K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{AC}^-}}{C_{\text{HAC}}}$$

K_a 受温度的影响。显然 K_a 越大，溶液的氢离子浓度越大。

二、活度和活度系数

实验发现，若配制的HCl的化学计量浓度为0.1M，再通过仪器用电导法测出该溶液的“表观”浓度则为0.084M。这种差别可用前述的德拜-尤格尔理论解释。在化学上把“表观”浓度称为活度，用 a 表示，化学计量浓度常用符号 c 表示。

活度 a 和浓度 c 有如下关系

$$a = \gamma c$$

或

$$\gamma = \frac{a}{c} \quad (1-1)$$

γ 称为活度系数。一般 γ 小于1，只有在无限稀释的溶液中才可认为 $\gamma = 1$ 。