



# 电导式分析仪表

上海金山热电厂 方初良

2.1  
F

水利电力出版社

# 电导式分析仪表

---

上海金山热电厂 方初良

水利电力出版社

## 内 容 提 要

本书阐述了电导分析法的理论基础，介绍了几种工业用电导式分析仪表的测量原理、结构特点、电路分析方法，电导式分析仪表的设计、制造要点以及安装、使用、调校的方法和经验。

本书可供火电厂及有关工厂从事化学分析仪表工作的工人、技术人员参考。

## 电导式分析仪表

上海金山热电厂 方初良

\*

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

水利电力印刷厂印刷

\*

850×1168毫米 32开本 5印张 130千字 1插页

1984年1月第一版 1984年1月北京第一次印刷

印数 0001—6800 册 定价 0.55 元

书号 15143·5328

## 前　　言

电导式分析仪表是一种成分分析仪表，用于测量电解质溶液的浓度，在火电厂用于监督汽、水质，凝汽器管铜泄漏，离子交换器失效等，这是一种提高化学监督质量和生产过程自动化水平的不可缺少的监督仪表。

作者多年来在电力生产部门从事电导式分析仪表的使用、改制工作，积累了一定的经验。通过这本小册子拟将我国目前较普遍使用的几种电导式分析仪表的原理、结构、使用及仪表改制工作作些介绍，供同行的工人、技术人员工作中参考。

本书的编写力求通俗易懂，既注意物理概念叙述清楚，也介绍一些实用的计算公式和计算实例。

本书稿的部分章节经华北电力学院何适生、谢积宝同志整理、审阅，北京热电厂热工分场的部分专业人员在审阅过程中提出了不少宝贵意见，在此一并表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中难免有错误与不妥之处，恳请读者批评指正。

上海金山热电厂 方初良

1983年7月

ABAB666

# 目 录

前 言	
绪 论	1
第一章 电导分析法的理论基础	3
第一节 溶液的导电特性	3
一、溶液的电导率(3)   二、溶液浓度与电导率的关系(4)	
三、温度对溶液电导率的影响(8)   四、气体对溶液电导率的影 响和除气方法(11)	
第二节 溶液电导率的测量	14
一、电导池结构(14)   二、测量电路(20)   三、电极误差及 其减小的方法(29)	
第二章 工业电导率仪表	34
第一节 电流法电导率测量仪表	34
一、D258、Z158型电导率表(34)   二、西门子(SIEMENS)式 盐量表(40)   三、DD-4A型盐量表(46)   四、动圈式电 导率表(50)	
第二节 分压法电导率测量仪表	60
一、DDD-32B型工业电导率表(60)   二、自动平衡式电导率 表(79)	
第三节 几种供参考的电导率测量电路和仪表	88
一、捷克电导率表电路(88)   二、DZ、DL型电导率表(90)	
三、西门子K <sub>101</sub> -001型电导率表(94)   四、多单元电导率转换 器(98)	
第四节 高浓度测量仪表	99
一、电磁式浓度计(99)   二、DD-5型硫酸浓度计(109)   三、电 极式酸、碱浓度计(111)	
第五节 DD-03、03A型离子交换器失效监督仪	117
一、工作原理(118)   二、性能与结构(120)   三、校验与 使用(122)	

第三章 电导式分析仪表的使用和设计	127
第一节 安装与使用	127
一、安装(127)   二、使用(129)	
第二节 自制电导率表的设计与制作	137
一、发送器的选型与设计(138)   二、测量电路和显示仪表的选择 与改制(143)   三、校验(147)   四、辅助设备的选择与计 算(148)	
附表 1 氯化钾溶液的电导率(微西/厘米)	153
附表 2 20℃的氯化钾溶液浓度与电导率的关系	153
参考文献	154

## 绪 论

电导式分析仪表是一种应用比较广泛的成分分析仪表，它是利用溶液的成分与电导率之间具有一定关系的特性来分析溶液的成分。它既可用来测量一般的电解质溶液，如酸、碱、盐等溶液的浓度和某些溶解于溶液中的气体浓度，又可用来判断热交换器的泄漏和离子交换器的失效状况，还可用作电导滴定等分析。

这类仪表用于测量酸、碱溶液的浓度时，称为浓度计；用于测量锅炉的给水、蒸汽和炉水中的盐类含量时，称为测盐计或盐量计。

溶液的浓度不同，其电导率也不同，两者间具有一定的关系。因此通过测量溶液的电导率可间接得知溶液的浓度。如要分析溶液中某些可溶性气体的浓度，可利用气体含量与溶液电导率之间的关系进行分析。

溶液的电导率不仅与溶液的特性（溶质、溶剂的特性）和溶液的浓度有关，还与溶液的温度有关。溶液温度的变化，会加大测量误差。因此，在实际测量时，必须采取温度校正措施（如恒温、自动补偿等），以消除温度变化对测量的影响。

此外，在测量锅炉工质的含盐量时，由于水源的自然条件或水处理过程中的因素，使工质中溶有微量的氨（ $\text{NH}_3$ ）和二氧化碳（ $\text{CO}_2$ ）等物质，将使被测溶液的电导率显著地增大，从而干扰测量。所以，在实际测量中，还必须设法消除干扰成分的影响。

电导式分析仪表与其它分析仪表相比，具有结构简单、使用可靠、价格低廉、容易制造等优点，因而应用较为广泛，其新产品也不断出现。

目前，在火力发电厂中，普遍采用电导式分析仪表（盐量

计)来监视锅炉工质(给水、炉水、蒸汽)的纯度,以便控制其含盐量不超过允许值,从而减少工质通道结垢,防止爆管事故、减小机炉效率和出力的降低。由此可见,使用电导式分析仪表对主设备的经济和安全运行有重要的意义。另外,采用电导式分析仪表来监视凝汽器冷凝水及双水内冷发电机的冷却水的纯度,可及早发现设备的泄漏。在水处理系统中,为了掌握各处水质状况、离子交换器是否失效和再生工况等,也使用了电导率表、终点计和酸或碱溶液浓度计等。这些仪表除了监视工况外,还可为水处理系统自动程序操作提供必要的信号。

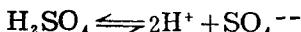
# 第一章 电导分析法的理论基础

## 第一节 溶液的导电特性

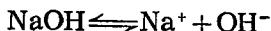
### 一、溶液的导电率

实验证明，纯水几乎是不导电的，但纯水中如溶有某些杂质，则具有导电本领。例如将万用表的（欧姆档）两根测量棒先后插入一杯自来水和一杯蒸馏水中，观察仪表示值即会发现，尽管测量棒的插入深度和棒间的距离相同，但后者的电阻示值比前者大很多；如果在蒸馏水中放入少许食盐，溶匀后再进行测量，则会发现电阻值显著地变小。自来水和溶有食盐的蒸馏水的电阻较小，说明它们具有一定的导电本领。这种导电本领的大小，决定于溶于水中的物质的性质和数量。例如一些酸、碱、盐溶质溶于水成为溶液后，由于这种溶液中的溶质分子会离解为正负离子，故溶液具有较强的导电性能。溶质称为电解质，溶液称为电解质溶液。

例如，硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 分子在水中离解成两个带正电荷的氢离子 ( $H^+$ ) 和带两个负电荷的硫酸根离子 ( $SO_4^{2-}$ )，其离解平衡式为



氢氧化钠的离解平衡式为



食盐（氯化钠）的离解平衡式为



离解成的正负离子，有可能互相结合成分子，这种离解和结合在一定条件下（一定的浓度和温度）保持动态平衡，此时溶液中具有一定数量的正负离子。由于正离子所带正电荷的总和，与负离子所带负电荷的总和相等，所以溶液是中性的。

如图1-1所示，在一个盛有电解质溶液的容器内插入两个电

极，将电极接上电源和仪表，这时溶液中离解所生成的离子在外电场的作用下产生定向运动。正离子移向负电极，并取得极板上的电子；负离子移向正电极，并释放电子给极板。这样电子不断

地借助离子从负电极运送到正电极，经过外电路电子不断流动而形成电流。这种电解质溶液和金属一样可称为导体，但电解质溶液属于第二类导体。

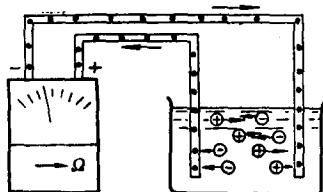


图 1-1 电流通过溶液的示意图  
⊕—正离子； ⊖—负离子； ●—电子  
不能离解成离子，因此其溶液不能导电。

溶液的导电能力可以象金属导体的导电能力一样，用电导率这一物理量来表示。强电解质溶液的导电能力大，其电导率大；弱电解质溶液的导电能力小，其电导率小；非电解质溶液几乎没有导电能力，其电导率趋于零。

## 二、溶液浓度与电导率的关系

### 1. 电导率及其单位

不同的电解质溶液具有不同的导电能力，当电流通过电解质溶液时，所呈现的电阻和金属导体电阻一样可用下式计算：

$$R_s = \rho \frac{L}{A} \quad (1-1)$$

式中  $L$  —— 电解质溶液的导电长度(与电极间距有关)，厘米；

$A$  —— 电解质溶液的导电截面积(与电极面积有关)，  
厘米<sup>2</sup>；

$\rho$  —— 电阻率，欧姆·厘米。

上式中的电阻率  $\rho$  是导电长度为 1 厘米、导电截面为 1 厘米<sup>2</sup> 的溶液所具有的电阻，不同的溶液具有不同的电阻率数值。因此， $\rho$  的大小表示了溶液的导电能力。但是，在衡量溶液的导电

能力时，往往不用电阻率  $\rho$ ，而用它的倒数  $x$  ( $x = \frac{1}{\rho}$ )，这里  $x$  称为电导率。另外，溶液的电阻也用其倒数电导  $G$  ( $G = \frac{1}{R_x}$ ) 来表示。这样，式(1-1)可改写为

$$R_x = \frac{1}{x} \cdot \frac{L}{A}$$

$$G = \frac{1}{R_x} = \frac{A}{L} x \quad (1-2)$$

电导率的物理意义是指导电长度为1厘米，导电截面为1厘米<sup>2</sup>的溶液所具有的电导。换言之，是1厘米<sup>3</sup>溶液的导电能力。电导率的单位是欧姆<sup>-1</sup>·厘米<sup>-1</sup>或西门子·厘米<sup>-1</sup>。但在实际应用中，这个单位太大，常用它的千分之一或百万分之一为单位，并有下述换算关系：

$$1 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1} = 10^3 \text{ 毫欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$$

$$= 10^6 \text{ 微欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$$

用符号表示为  $1 \Omega/\text{cm} = 10^3 m\Omega/\text{cm} = 10^6 \mu\Omega/\text{cm}$

国际单位为  $1 \text{ 西} \cdot \text{厘米}^{-1} = 10^3 \text{ 毫西} \cdot \text{厘米}^{-1} = 10^6 \text{ 微西} \cdot \text{厘米}^{-1}$

用符号表示为  $1 S/\text{cm} = 10^3 mS/\text{cm} = 10^6 \mu S/\text{cm}$

上述各单位在现场习惯叫作“莫”，“毫莫”，“微莫”。

## 2. 溶液浓度与电导率的关系

溶液的电导率与溶液的浓度有关，为了体现两者之间的关系，引入当量电导率的概念。溶液浓度为每升1克当量时，1厘米<sup>3</sup>溶液的电导率称作当量电导率，用符号“ $\lambda$ ”表示，其单位为  
 $\frac{\text{西}}{\text{厘米} \cdot \text{克当量数/升}}$ 。当溶液中所含溶质为 $\eta$ 克当量时，则溶液的电导率为

$$x = \lambda \eta \quad (1-3)$$

若溶液的浓度单位用毫克/升来表示时，浓度符号为 $C$ 。 $C$ 与克当量浓度 $\eta$ 之间存在着下列换算关系

$$\eta = \frac{C}{1000 \delta} \quad (1-4)$$

式中  $\delta$  —— 溶质的克当量，克。

将式(1-4)代入式(1-3)，得

$$x = \frac{\lambda C}{1000 \delta} \quad (1-5)$$

从上式可知，当  $\lambda$  和  $\delta$  不变时， $x$  就仅是浓度  $C$  的函数。溶

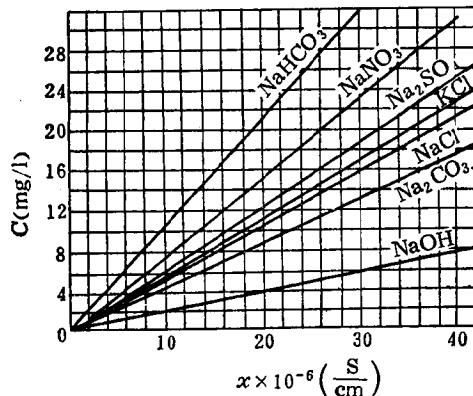


图 1-2 20°C时，几种电解质溶液的电导率与浓度的关系曲线(低浓度)

质的克当量  $\delta$  决定于溶质的分子量，是不变的，当量电导率  $\lambda$  为常数是有条件的。当溶液浓度很低时，当量电导率近似为常数，所以电导率  $x$  与浓度  $C$  的关系接近线性，如图 1-2 所示。但在浓度较高时，电导率与浓度之间出现了非线性和双值关系。

这时的当量电导率就不是常数了。

当量电导率能不能保持为常数，这与电离度随不随浓度发生变化有关。例如有人曾做过这样一个试验，将 6 份重量各为 58.5 克的氯化钠，分别溶解在六个体积不同的蒸馏水中，然后测量电导率，算出电离度（实际离解出的离子数与理论应有的离子总数之比）。现将其数据列于表 1-1 中。

从表 1-1 中可见，溶液浓度以 10 倍率增加，在低浓度时，电导率也接近于 10 倍率增加，电离度接近于 1；随着浓度的增高，电导率增加的倍率愈来愈小，电离度也愈来愈小。这是因为随着溶液浓度的增加，一定容积中的离子数增多了，离子自由运动的空间减小了，互相间碰撞而复合成分子的机会增多，使离解的“效率”降低，因此电离度下降。

氯化钠溶液是这样，其他电解质溶液也是这样，即达到一定

表 1-1 氯化钠溶液浓度与电离度的关系

蒸馏水量 (升)	100000	10000	1000	100	10	1
溶液浓度 (毫克/升)	0.585	5.85	58.5	585	5850	58500
电 导 率 (微西/厘米)	1.029	10.28	100.8	962	8650	69500
电 离 度 (%)	100	100	98	93.5	84.1	67.5

浓度时，溶液的电离度随着浓度的增加而下降。对于不同性质的电解质，即使浓度相同，其电离度和电导率也各不相同。强电解质的电离度大，电导率也大；弱电解质的电离度小，电导率也小，非电解质的电离度趋于零，电导率也趋于零。

电解质溶液之所以能导电，是因为溶液中有离子存在。离子数量的多少决定溶液导电能力的强弱。电解质溶液的离子数量不仅与溶液的浓度有关，还与该浓度下的电离度有关。一般地说溶液浓度增加时离子数量增加，溶液电导率增大，但对于某些电解质溶液，当浓度增加到一定数值时，由于电离度减小很多，反而使离子总数下降，电导率下降，如图 1-3 所示。

电离度、电导率和溶液浓度之间的关系比较复杂，目前尚不能够精确计算。通常是通过试验来测定各种不同浓度的电解质溶液的电导率，然后绘制成图表（如图1-2和图1-3所示）。对于某种电解质溶液，只要测量出它的电导率就可以从上述图表中查到被测溶液的浓度。测量溶液浓度的电导率仪表的标尺若是用浓度单位分度，则可直接读出浓度数值。在溶液电导率与浓度之间不是单值关系时，应限定电导率仪表的测量范围。

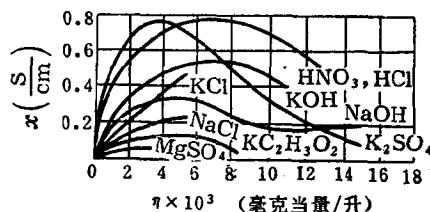


图 1-3 20°C时，几种电解质溶液的电导率与克当量浓度的关系曲线(高浓度)

### 三、温度对溶液电导率的影响

电解质溶液的温度不同，离子运动的速度不同。当温度升高时溶液粘度降低，离子的运动速度加快，在电场作用下，离子的定向运动也加快，因而使溶液的电导率增大；反之，溶液温度下降时，其电导率减小。表1-2所示为在0~3毫克/升范围内测得的1毫克/升浓度氯化钠溶液在不同温度下的电导率。表1-3所示为在不同浓度范围内测得的1毫克/升浓度氯化钠溶液在不同温度下的电导率，以及20℃的不同浓度范围对应的电导率范围。

通常，在较低浓度时，电导率与温度的关系可近似表示为

$$x_t \approx x_{t_0} [1 + \beta_1(t - t_0) + \beta_2(t - t_0)^2] \quad (1-6)$$

式中  $x_{t_0}$ 、 $x_t$ ——温度分别为  $t_0$  和  $t$  时的电导率；

$\beta_1$ 、 $\beta_2$ ——溶液电导率的温度系数。

表 1-2 在0~3毫克/升范围内1毫克/升浓度氯化钠  
溶液在不同温度下的电导率

温 度 (°C)	15	18	20	25	30	35	40
电 导 率 (微西/厘米)	1.68	1.854	1.937	2.18	2.41	2.63	2.94
温 度 系 数 ( $\beta_1$ )	0.0266	0.0214	0.023	0.0254	0.0244	0.0239	0.0259

温 度 (°C)	45	50	60	70	80	90	100
电 导 率 (微西/厘米)	3.20	3.47	4.00	4.53	5.10	5.59	6.10
温 度 系 数 ( $\beta_1$ )	0.0261	0.0264	0.0266	0.0267	0.0271	0.0269	0.0269

由于  $\beta_2(t - t_0)^2$  一项的数值很小，可略去不计，上式简化为

$$x_t \approx x_{t_0} [1 + \beta_1(t - t_0)] \quad (1-7)$$

计算时，温度系数  $\beta_1$  的取值应根据被测溶液的温度和浓度范围查表 1-2 或表 1-3。一般情况下，在 0~50°C 范围内，盐类溶液的  $\beta_1$  平均值为 0.023/°C，酸类溶液的  $\beta_1$  平均值为 0.016/°C，

表 1-3 在不同浓度范围内1毫克/升浓度氯化钠溶液在不同温度下的电导率及20°C下的不同浓度范围  
对应的电导率范围

温 度 (°C)	浓度及电 导率范围 (20°C) $x_1, \beta_1$	微西/ 厘米	接近 0	0~ 57.5	0~ 114.3	0~226	0~556	0~ 2140	0~ 5140
		毫克/升	无限 稀释	0~30	0~60	0~120	0~300	0~ 1200	0~ 3000
0	$x_0$	微西/ 厘米			1.125	1.117	1.100	1.055	1.02
	$\beta_1$	1/°C			0.0205	0.0204	0.0204	0.0204	0.0202
20	$x_{20}$	微西/ 厘米	1.936	1.916	1.906	1.886	1.854	1.782	1.711
	$\beta_1$	1/°C	0.0217	0.0219	0.0224	0.0223	0.0223	0.0219	0.0217
25	$x_{25}$	微西/ 厘米	2.14	2.13	2.125	2.10	2.065	1.98	1.90
	$\beta_1$	1/°C	0.0211	0.0223	0.0229	0.0227	0.0228	0.0223	0.0221
50	$x_{50}$	微西/ 厘米	3.46	3.37	3.34	3.30	3.25	3.07	2.93
	$\beta_1$	1/°C	0.0263	0.0253	0.0251	0.0250	0.0251	0.0241	0.0238
100	$x_{100}$	微西/ 厘米	6.10	6.05	6.01	5.95	5.85	5.55	5.28
	$\beta_1$	1/°C	0.0269	0.027	0.027	0.0269	0.0269	0.0265	0.0261

碱类溶液的  $\beta_1$  平均值为 0.019/°C。对于某单一电解质溶液，其  $\beta_1$  可查表 1-4；对于一般工业用水，含有多种盐类物质的中性水，各种盐的比例不同，其成分亦不固定，常以氯化钠溶液为代表，计算出各种盐类含量的平均值后表示为氯化钠溶液的浓度。

从表 1-2、表 1-3 和式 (1-7) 中可以看出：当溶液浓度不变时，在不同的温度下，就有不同的电导率值。所以若要用电导率来计算和表示溶液的浓度，必须在一定的温度条件下才有意义。这个一定的温度称作基准温度或参考温度。基准温度可规定为 0 °C、18°C、20°C 和 25°C 几种，我国多采用 20°C。如果被测溶液的温度偏离基准温度，则对所测得的电导率要进行修正，即要换算成基准温度下的数值。换算公式如下：

表 1-4

各单一电解质溶液的温度系数 $\beta_1$ 

类 别	盐						
	NaCl	$\frac{1}{2}$ CaCl	$\frac{1}{2}$ MgCl	NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ NaSO <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub>	平均值
$\beta_1\left(\frac{1}{^{\circ}\text{C}}\right)$	0.0226	0.0229	0.0232	0.0220	0.0233	0.0238	0.0230
类 别	酸				碱		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	平均值	KOH	平均值	
$\beta_1\left(\frac{1}{^{\circ}\text{C}}\right)$	0.0164	0.0165	0.0165	0.160	0.0190	0.0190	

$$x_{20} = \frac{x_t}{1 + \beta_1(t - 20)} \quad (1-8)$$

[例] 用电导率仪表测得 50℃ 炉水的电导率为 220 微西/厘米，求炉水中盐的浓度（设电导率与浓度之间为线性关系）。

[解] 表 1-3 中，当被测电导率在 0~226 微西/厘米范围时，其  $\beta_1 = 0.025$ ，基准温度为 20℃ 时，每 1 毫克/升浓度的氯化钠的电导率为 1.886 微西/厘米。根据式 (1-8) 求出

$$x_{20} = \frac{220}{1 + 0.025(50 - 20)} = 125.3 \text{ (微西/厘米)}$$

$$\text{炉水的浓度 } C = \frac{x_{20}}{1.886} \times 1 = 66.5 \text{ (毫克/升)}.$$

如果电导率仪表的读数只用作表明被测溶液的导电能力时，就不必进行温度修正了。只有在用电导率仪表去测量溶液的浓度、纯度或反映溶液的成分时，其读数才必须进行温度修正或在仪表中采用温度补偿措施。

对于测量溶液浓度用的工业电导率仪表，通常是在其测量电路中设置温度补偿电路来消除温度的影响。由式 (1-8) 可以得出当温度变化时，溶液电导率的变化量  $\Delta x_t$  为

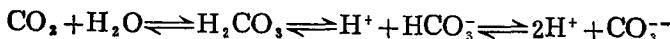
$$\Delta x_t = x_t - x_{20} = x_{20} \beta_1 (t - 20) \quad (1-9)$$

由上式可见，电导率的变化量 $\Delta x_t$ 与温度变化量( $t - 20$ )成正比，与被测溶液在20℃时的电导率 $x_{20}$ 和温度系数 $\beta_1$ 有关。具体的补偿电路将在介绍仪表测量电路时再详细讨论。

#### 四、气体对溶液电导率的影响和除气方法

##### (一)一些可溶性气体的导电性

在溶液中如果溶解了某种气体，如氨、二氧化碳、一氧化氮等，它们与水分子作用后，也能产生带电荷的离子，这就增加了溶液的导电能力，使溶液电导率增加。这些气体与水的化学反应式如下：



氨气溶于水成为弱碱性溶液，二氧化碳溶于水成为弱酸性溶液，都是电解质溶液，人们可根据这个基本原理制作气体浓度计。但这些气体的存在干扰电解质溶液的浓度测量，引起测量误差。

测量浓度极低的水溶液、如电厂锅炉的蒸汽、汽轮机的凝结水时，若水中溶解有上述干扰气体，则将使电导率表的示值比实际值要大十倍以上，有的甚至大几十倍。在许多电厂中，锅炉给水加氨处理和采用联氨除氧等措施，都增加了含氨量。根据部分电厂的调查，锅炉蒸汽的含氨量一般为0.3~1毫克/升；二氧化碳含量一般为0.25~0.6毫克/升；亚硝酸根含量一般为0.02~0.14毫克/升，有的甚至更多。由于这些气体的存在所增加的电导率比没有这些气体存在时的电导率要大得多。所以，用电导分析法测量蒸汽和凝结水的含盐量时，必须除去这些溶解性气体。

##### (二)消除溶解性气体的方法

###### 1. 消除二氧化碳和一氧化氮气体的方法

(1) 采用加热沸腾的方法几乎可以从水中排出全部二氧化碳和一氧化氮，也能逸出一部分氨气；但水样被浓缩，浓缩倍率不易稳定。

(2) 用净化过的空气(即经过KOH溶液洗涤后的空气，