

# 水质分析仪

在线分析仪表丛书

陈彦萼 主编

化学工业出版社



在线分析仪表丛书

# 水质分析仪

陈彦萼 主编

化学工业出版社

(京)新登字 039 号

在线分析仪表丛书

**水质分析仪**

陈彦萼 主编

责任编辑：刘 哲

刘小平

封面设计：季玉芳

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号)

北京市燕山联营印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

开本 787×1092  $\frac{1}{32}$  印张 7 $\frac{7}{8}$  插页 2 字数 172 千字

1993 年 11 月第 1 版 1993 年 11 月北京第 1 次印刷

印数：1 1000 册

ISBN 7-5025-1131-8/TP·37

定 价 6.05 元

## 内 容 提 要

本书是《在线分析仪丛书》的一个分册。全书共分三章，从基础理论入手，介绍了二氧化硅、电导、浊度等的检测方法，仪表工作原理和性能特点，同时也考虑了实际应用中的有关问题，介绍了仪表的安装、调校和维护等内容。

本书由陈彦萼主编，胡满江主审。第一章由陈彦萼、张雪中、樊县圃编写，第二章由王允肃、何玉樵、韩德禄、程光仪、胡端瑞编写，第三章由吴启寿编写。

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

## 前 言

在线分析仪表在我国化工、化肥装置的生产、节能、安全、环保等方面起着越来越重要的作用。它的应用是近代科技发展的产物。生产过程的温度、压力、流量、物位四大热工参数是主要的监控对象，但它们毕竟是质量控制的间接参数，而成分测量，则提供了最为直接的质量指标。过去，因在线使用的分析仪表技术水平低，品种数量少，可靠性不高，稳定性差，维修难度大，限制了它的应用范围。70年代中期，随着三十万大化肥、乙烯等大型化工生产装置的引进，分析仪表开始有了较为广泛的应用，它们参与了生产过程质量参数的监测和控制，有的还投入了安全生产在线联锁系统，成为工厂自动化水平的重要标志。但这些仪表在安装、调试、投运过程中也暴露出大量问题，特别是样品预处理系统问题更多。为此，我司组织了工厂和国内部分研究所、专业制造厂、大专院校等单位联合攻关，共同攻克了不少应用中的疑难问题，取得了丰硕的成果。为推广这些技术成果，决定组织编写本套丛书。书中的内容，理论部分主要由高等院校的老师负责，实际应用部分则由工厂组成的编写组完成。工厂编写组在对引进和国产的各类化工生产装置进行广泛深入调研的基础上，分工完成了书中有关仪表安装、调校、维护及各类故障处理等应用方面的内容。可以说，这套丛书是十几年来现场技术工作的结晶，是攻关成果的汇总，它对于提高我国化工生产控制分析仪表的应用水平，改善产品质量，提高效益，有着重大的现实意义。

丛书编写中得到了四川化工总厂、云南天然气化工厂、湖

北化肥厂、金陵石化公司化肥厂等70年代引进的三十万吨大化肥厂的全力支持，同时镇海石化总厂化肥厂、山西化肥厂、四川维尼纶厂、燕山石化总公司第一化工厂、金山石化总厂、大庆石化总厂、南京烷基苯厂、南京化工公司、化工部自动化研究所、南京炼油厂、苏州硫酸厂、四川川东脱硫总厂、乌鲁木齐石化总厂化肥厂、齐鲁石化总厂第二化肥厂、沧州化肥厂、泸州天然气化工厂、南京分析仪器厂、四川仪表九厂、北京分析仪器厂、浙江大学、大连理工大学、华东化工学院、沈阳化工学院、化工部第八设计院、广州石化总厂化肥厂等诸多单位提供了许多有益的资料。在此，一并向这些单位和有关人员表示衷心感谢！

工厂编写组的魏正森、程光仪、樊县圃、胡端瑞、李德厚、顾世超等同志直接参加了丛书有关部分的编写工作，杨嘉玲、易德君、崔先鸿、黄秉宁、王介、郑保山、宋连铭、胡楼善、李仲杰等同志为丛书的编写提供了不少宝贵意见和建议，在此，谨向他们表示最诚挚的谢意！

由于水平有限，错误和缺陷在所难免，恳请读者批评指正。

化工部化肥司

# 目 录

绪 论 .....	(1)
第一章 硅表 .....	(6)
第一节 硅分析基础 .....	(6)
一、光的性质 .....	(7)
二、物质对光的选择吸收特性 .....	(8)
三、吸收定律 .....	(10)
四、显色反应及显色剂 .....	(15)
五、比色分析法和仪器 .....	(23)
第二节 钼蓝法硅分析仪 .....	(28)
一、硅钼蓝的显色反应 .....	(28)
二、ASD-405 型二氧化硅分析仪的组成结构 和工作原理 .....	(29)
三、ASD-405 型二氧化硅分析仪的电路分析 .....	(33)
四、二氧化硅分析仪的使用和调校 .....	(55)
第二章 电导分析仪 .....	(65)
第一节 电导分析基础 .....	(65)
一、电解质溶液的导电机理 .....	(65)
二、溶液的电导和浓度 .....	(66)
第二节 电导分析仪的测量原理 .....	(70)
一、电导分析仪的组成及工作原理 .....	(70)
二、影响溶液电导测量的主要因素及其补偿 .....	(80)
三、电导分析仪的刻度方法 .....	(86)
第三节 工业电导仪 .....	(87)
一、7073-17 型工业电导监控仪 .....	(87)

二、8531 型盐量计 .....	(106)
三、CFLZ 型组合式电导仪 .....	(112)
四、5242 型电导仪 .....	(140)
五、VKB 型电导指示记录仪 .....	(153)
六、EKR-2 型电导率变送器 .....	(157)
第四节 工业电导仪的使用和调校 .....	(170)
一、工业电导仪的作用 .....	(170)
二、电导池的安装和维护 .....	(176)
三、工业电导仪的使用和调校 .....	(183)
<b>第三章 浊度计 .....</b>	<b>(198)</b>
第一节 浊度测量基础 .....	(199)
一、光的散射 .....	(199)
二、瑞利散射和瑞利定律 .....	(200)
三、散射光的偏振 .....	(204)
四、光的吸收 .....	(205)
五、光通过具有大颗粒悬浮液时的衰减 .....	(207)
第二节 浊度检测器 .....	(211)
一、透光式检测器 .....	(211)
二、散射光式检测器 .....	(214)
三、透射光和散射光比较测定法 .....	(216)
四、表面散射光测量法 .....	(218)
第三节 浊度计的水路系统和光电部件 .....	(221)
一、水路系统 .....	(221)
二、光源系统 .....	(223)
三、光电元件 .....	(224)
四、自动清污器 .....	(224)
五、光源室和光电池室透光表面的防雾 .....	(225)
第四节 浊度计的电路分析 .....	(225)
一、光源和稳压电源 .....	(225)
二、光电检测的放大电路 .....	(228)



第五节 8562 型浊度计 .....	(229)
一、光学系统 .....	(229)
二、水路系统 .....	(231)
三、浊度标准液的制备 .....	(232)

## 绪 论

环境污染是当前国内外十分关心的问题。各国都在研究更为有效地减少污染和防止污染的措施，同时规定严格的控制及监测要求和手段。废气、废液和废渣的处理日益成为人们关注的问题。在废液中，尤其是废水所涉及的面很广。如果能有效地监视和控制从污水处理站排入江河、水源中的有害物质含量，不仅对保障人们的健康有利，而且对工业生产过程取得良好品质的水源也十分有益。水中有害杂质不仅来源于自然界，往往也与工业污水处理不善有密切的关系。工业愈发展，排出的废水愈多，成分愈复杂，就要求有新的更为有效的监测和控制方法去减少或防止废水的危害。本书虽然着眼于工业过程，特别是化学工业，但它所涉及和应用的领域可扩大到自然水、工业水、饮用水、冷凝水、污水及其它水的质量监测中去。

水质分析要求测定的参数很多，如电导率、混浊度、剩余硬度、pH 值以及钠、联氨、硅、残余氯、溶解氧和其它化合物或离子的含量。与此相应，需要采用合适的分析方法和测量仪表。用来分析水质的仪表可分为实验室用和工业用两类。适用于工业生产过程的在线水质分析仪表虽然对分析精度要求一般，但由于环境条件和试样的复杂性，以及实时要求等特点，往往造成技术和结构上的复杂化，价格也为之升高。另外，不少工业用在线分析仪表是在实验室型仪表的基础上改进而成的，例如，加上合适的自动采样、自动操作、自动校零和自动记录等措施后，使得原来只适用于实验室的分析仪表成为可以自动

连续或间歇工作的工业用在线分析仪表。

水质分析涉及的检测参数很多，本书只介绍二氧化硅、浊度、电导等的检测方法，仪表工作原理和性能特点，从基础理论入手，同时考虑到实际使用中的有关问题，力求阐述系统、简要。

为便于分析，下面对水质分析中常用的检测参数给予综合性介绍。

### 一、电导率

溶液的电导率与该溶液里存在的离子数直接有关。工业上用电导率测定法的主要用途之一是精确测量非电导溶液中的杂质和一些化合物的浓度。超纯度的水几乎是非导体，而河水和其它天然水则是较好的导体。超纯水的电导率至多为  $0.1\mu\Omega/\text{cm}$ ，而江河水则达到  $1000\mu\Omega/\text{cm}$ ，两者相差极大，其原因多是由于水中可溶性物质的浓度不同。因此，测量水的电导率是确定水中杂质浓度的可靠方法，即使水污染浓度的细微变化（小于  $0.05\text{ppm}$ ），也可用电导法检测出来。

电力工业和化学工业等的锅炉装置中，均采用电导率测定方法确定锅炉进水及冷凝液中总的溶解物的含量，并且随着高压蒸汽发电系统的采用，蒸汽纯度的测量也成为一个重要因素。另外，溶液的温度对电导率有明显的影响，因此在电导率测定中必须考虑到对温度影响的修正或补偿。

### 二、浑浊度

浑浊度反映水中非溶性物质微粒的含量，是水质最重要参数之一。浑浊度测量可用于水处理或别的工业生产中水的澄清、过滤过程物理量的标志。

对浑浊度的测量，在线的和实验室用的多数采用光学方法。必须考虑到用光学方法测量浑浊度，其结果决定于构成浑浊的

粒子的大小、形状、颜色和折射率，因此对仪表校准极为重要，必须予以足够的注意。

### 三、剩余硬度

水中的剩余硬度是由于水中存在痕量浓度（几个 ppm）的碳酸氢钙的结果。由于碳酸氢钙会导致生成水垢，对锅炉和其它传热设备的操作效率及安全运行不利，必须予以监测和控制。工业上测量剩余硬度是作为蒸汽发电装置和有关设备的保护手段，可监视沸石软化水过程的操作，检测净水被污染的程度等等。

### 四、钠离子

现代蒸汽发电装置所用的高纯度水中，即使含十亿分之几的钠离子，也会使昂贵的设备造成污染。有些工厂用海水作冷却介质，一旦漏入冷凝液，便会造成严重的腐蚀，这是由于海水中存在氯化钠的缘故。也可用测定蒸汽含钠离子浓度来检查。锅炉的沸腾延时。对于换热设备，可用测定蒸汽和冷凝液中钠离子是否相等来确定有无泄漏。钠离子分析方法也可用来监视成品水的质量，蒸汽发电装置所用的成品水通常是用生水（硬水）经过离子交换软化而成，该过程将钙和镁离子换成钠离子，再蒸发之可得高纯度的冷凝水。钠离子分析方法还广泛地用于检测透平、核动力装置和催化蒸汽重整装置中。

### 五、联氨

锅炉进水中氧的存在会导致进水系统和锅炉的腐蚀。联氨由于能与氧反应生成氨和水，故经常被用作除氧剂。水中保持一定的联氨含量可以保证氧的完全清除。对联氨浓度的连续测量可以保证经济而有效地使用添加剂。

### 六、硅

硅和剩余硬度一样，锅炉进水中存在硅，会导致锅炉及有

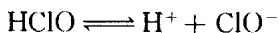
关设备（如蒸汽透平）大量结污。对水处理和软化装置的流出水进行频繁的硅分析，可以防止污染和检测离子交换床的消耗。所以，硅分析在工业用水，特别是锅炉进水中具有重要的意义。

## 七、残余氯

在水溶液中氯之所以具有消毒作用，是由于氯的水解生成次氯酸的缘故：



次氯酸在水溶液中又电离成氢离子和次氯酸根离子：



上述反应与 pH 值有关，pH 值愈低，存在的次氯酸的百分比愈高。次氯酸和次氯酸根离子被认为是游离残余氯的标志。

在氯化过程中，由于很难预言需要多少氯才能达到完全杀菌的目的，因此常常加入足够的氯，保证杀菌之后在水中还有一定的氯余量，以表明细菌机体已被破坏。对于这一游离残余氯（氯余量）的连续测量，可以用来精确控制和确定进入水氯化系统中氯的进料速度，以保证装置的正确操作，还可以对不正常情况及时发出报警。

## 八、耗氧量

水的耗氧量也是水被污染的标志之一，反映出水中含有有机物质。例如植物和部分动物残骸的分解产物——腐殖物质，是各种细菌（包括会引起传染病的细菌）繁殖的良好媒介物，因此饮用水中是不允许存在的；对于工业锅炉进水，由于腐殖物质对锅炉炉壁有破坏作用而不允许其存在。

对水中耗氧量的测定，不论从环境保护，还是工业过程来讲，都十分重要。

除上述八种参数外，尚有许多其它参数对于环境保护和工

业过程也相当重要，如水中油、氟化物、氰化物、硝酸盐、磷酸盐、pH 值（氢离子浓度）、铵、汞、铬、铅、钴以及硫化物等，在此不一一列举。

# 第一章 硅 表

硅表是用来监测锅炉给水处理中除硅程度的仪表。水中硅化物的存在是造成水垢的原因之一。

水垢由于其导热系数远比金属要小,致使影响锅炉传热,造成热量损失和燃料浪费,同时也会使锅炉产生局部过热而损坏。水垢还会引起沉积物下面金属的腐蚀,危及锅炉的安全运行。因此,对锅炉给水的处理极为重要。

水垢按其化学成分有钙、镁水垢、氧化铁水垢和硅酸盐水垢等。

给水中含有硅化物是造成硅酸盐水垢的原因。硅酸盐水垢主要沉积在热负荷较高或水循环不良的管壁上。此外,硅化物由于能溶解在高压蒸汽中,而被携带到汽轮机内,在汽轮机的喷嘴或叶片上形成二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )沉积物,危及汽轮机的安全运行。

在锅炉给水处理中,通过混凝沉淀及离子交换法除硅,但一般难以达到完全纯净的程度。水中硅化物的含量,常以换算成每立升给水中所含 $\text{SiO}_2$ 的微克数来表示,根据锅炉给水的品质标准,要求 $\text{SiO}_2 < 20$  ( $\mu\text{g/L}$ )。硅表可被用来监测水处理过程中除硅质量。对于微量硅的分析,通常采用颜色分析方法。

## 第一节 硅分析基础

分析水中硅化物的含量,通常是通过 $\text{SiO}_2$ 的颜色反应,比较溶液颜色的变化深浅而推知其含量。从机理上讲,要涉及到

光的性质、物质对光的选择性吸收、吸收定律、显色反应和显色剂，以及影响颜色分析精度的因素等。

### 一、光的性质

光是一种电磁波，并且不是单一波长的电磁波，它包括一定宽度的波长范围。可见光仅是电磁波谱范围内的极小一段。紫光的外侧为紫外线，红光的外侧为红外线。颜色分析仅仅利用可见光这一段，其波长范围约为 400~760nm。

按照近代物理学观点，光具有波动性和粒子性。光的波动性是指光是具有一定波长  $\lambda$  和频率  $\nu$  的电磁波，不同波长的光在同一介质中的传播速度  $c$  是相等的，且  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ，即波长愈短的光，其频率愈高。光在介质中以波动形式向四面八方传播。光的粒子性是指光由大量的、以光速运动的粒子所组成，这种粒子称为光子，每个光子具有一定的质量和能量。当光与物质相互作用时，只能以光子为最小能量单位被物质吸收或发射。光子的能量  $E$  与光的频率  $\nu$ 、波长  $\lambda$  之间存在下列关系：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

式中  $h$ ——普朗克常数，其值为  $6.624 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ；  
 $c$ ——光速。

上式表明，不同  $\nu$  或  $\lambda$  的光，其光子所具有的能量  $E$  是不同的，例如  $\gamma$  射线的  $\nu = 10^{21}$ ，它具有  $10^6$  数量级电子伏特的能量，而可见光  $\nu = 10^{15}$ ，其能量只有 1 电子伏特数量级。所以，频率愈高，波长愈短，光子的能量便愈大，反之则小。

光的强度取决于单位时间内通过与光传播方向垂直的单位面积上的光子数目。单位时间内通过上述单位面积的光子数越大，则光强度越大，反之则小。

此外，在一定条件下，物质如果受到外界提供的足够大的



能量（热、电、光能等）的激励，会发射出不同波长的光线。同样，在一定条件下，光可以被所照射的物质吸收。光在其传播过程中还会出现诸如反射、折射、透射、散射等现象。

## 二、物质对光的选择吸收特性

### 1. 复合光和单色光

可见光是指能被人们肉眼所辨别（颜色）的电磁波。日常所见到的白光，例如太阳光和日光灯光等，实际上是一种具有一定波长范围的复合光，当一束白光通过三棱镜后，被分解成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等色光所组成的彩色光带，但是各种色光光带之间并无明显的界限。可见，白光实际上是由各种色光按照一定的强度比例混合而成的复合光。各种色光的近似波长如图 1-1 所示。

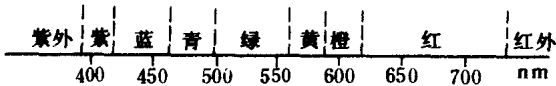


图 1-1 各种色光的波长范围

白光经过三棱镜分解成各种色光的过程，称为色散。具有单一波长（颜色）的光称为单色光。

### 2. 色光的互补关系

如果把两种颜色的光按适当的强度比例混合后，即成白光，则称这两种色光为互补色。各种色光的互补关系如图 1-2 所示。图中各直线所指的色光具有互补关系，例如黄光和蓝光混合后可变成白光，故黄和蓝为互补色。

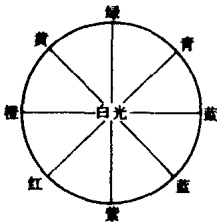


图 1-2 互补色示意图