



## 第22篇 过程分析仪器

**主编单位**

北京分析仪器研究所

**编写单位**

北京分析仪器厂

北京环保仪器厂

**合稿人**

李树田

**编写人**

李选培 沙荣元 张尧海 周宝虹

尹翼开 汤有纶

**特约编辑**

周昌震

CA 14/2705

## 常用符号表

|                                  |                                                                  |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| $A$ ——吸光度                        | ORP——氧化-还原电势                                                     |
| $a$ ——活度                         | $P$ ——压力                                                         |
| (光)吸收率                           | 透射辐射强度                                                           |
| $a_{ox}$ ——氧化态物质活度               | $P_0$ ——入射辐射强度                                                   |
| $a_{red}$ ——还原态物质活度              | pH——溶液体氢离子活度对数的负数, 即 $pH = a_{H^+}$                              |
| API——大气压电离                       | ppb——十亿分之一 (即 $10^{-9}$ )                                        |
| 大气压电离源                           | ppm——百万分之一 (即 $10^{-6}$ )                                        |
| $C$ ——浓度                         | $Q$ ——气体流量                                                       |
| CI——化学电离                         | $R$ ——(色谱)分离度                                                    |
| 化学电离源                            | 气体常数, $9.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| $E$ ——电极电势 (或电极电位)               | [Red]——还原态物质浓度                                                   |
| $E^\circ$ ——标准电极电势 (或标准电极电位)     | $S$ ——灵敏度                                                        |
| $e$ ——荷电量                        | $T$ ——透射比                                                        |
| ECD——电子捕获检测器                     | $t$ ——(色谱)保留时间                                                   |
| EI——电子轰击电离                       | $t_R$ ——绝对保留时间                                                   |
| 电子轰击电离源                          | $t'_R$ ——校正保留时间                                                  |
| $F$ ——法拉第常数, $96500$             | TCD——热导检测器                                                       |
| $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $V$ ——体积, 容积                                                     |
| FI——场致电离                         | $Z$ ——原子序数                                                       |
| 场致电离源                            | $\alpha$ ——相对保留值                                                 |
| FID——氢焰电离检测器                     | 电阻温度系数                                                           |
| FPD——火焰光度检测器                     | $\beta$ ——导热率的温度系数                                               |
| $G$ ——电导                         | 电导率的温度系数                                                         |
| $G_N$ ——当量电导                     | $\gamma$ ——电导率                                                   |
| $G_0$ ——极限当量电导                   | $\eta$ ——粘度                                                      |
| $H$ ——磁场强度                       | $\kappa$ ——体积磁化率                                                 |
| $[H^+]$ ——氢离子浓度                  | $\kappa_0$ ——标准状态下的体积磁化率                                         |
| $K$ ——(色谱)分配系数                   | $\lambda$ ——导热率 (导热系数)                                           |
| $k$ ——电导池常数                      | $\lambda_0$ —— $0^\circ\text{C}$ 时的导热率                           |
| 选择性系数                            | $\lambda_t$ —— $t^\circ\text{C}$ 时的导热率                           |
| Kpot——(电位法)选择性系数                 | $\mu$ ——导磁率                                                      |
| $M$ ——质量                         | 线性吸收系数                                                           |
| $m$ ——质量数                        | $\mu_1$ ——质量吸收系数                                                 |
| mmHg——毫米汞柱                       | $\rho$ ——密度                                                      |
| $n$ ——折射系数                       | $X$ ——比磁化率                                                       |
| 电极反应式中的电子转移数                     |                                                                  |
| $[O_x]$ ——氧化态物质浓度                |                                                                  |

# 第1章 概述

测量物质的化学组成、结构及某些物理特性的仪器仪表,称为分析仪器。

根据使用的场合不同,分析仪器可以分为实验室用分析仪器与工业流程用分析仪器(或称过程分析仪器)两大类。本篇主要叙述过程分析仪器。但由于目前我国工业自动化领域中,过程分析仪器与装置的发展,不能适应客观的要求,而成为薄弱环节,完整的体系还未形成。因此本篇收集的某些内容,目前仍以实验室应用为主,而从发展的眼光来看,有可能推广到过程中应用。

## 1 分析仪器的分类

分析仪器是根据被分析物质的物理化学性质的特点而进行分类的。因此,通常依据分析仪器的作用原理进行分类。目前,我国将分析仪器分为如下八大类。

### (1) 电化学式

包括电导式分析仪、离子浓度计、原电池式分析仪、电解式分析仪、极谱仪等。

### (2) 热学式

包括各种热分析仪、热导式分析仪、热化学分析仪等。

### (3) 磁学式

包括磁式气体分析仪、核磁共振波谱仪等。

### (4) 光学式

包括发射光谱仪、分光红外及紫外分析仪、红外分光光度计、紫外及可见光光度计、荧光分光光度计、原子吸收分光光度计、光干涉式分析仪、散射式分析仪、旋光仪、折光仪、偏振分析仪等。

### (5) 射线式

包括X射线衍射仪、X射线吸收式分析仪、X射线荧光分析仪及 $\gamma$ 射线分析仪。

### (6) 电子和离子光学式

包括电子探针、离子探针、电子能谱仪、以及各种质谱仪等。

### (7) 色谱仪

包括气相色谱仪、液相色谱仪、薄层色谱仪等。

### (8) 其它分析仪器

凡不属于上述类别的分析仪器,以及涉及两类或两类以上分析原理的分析仪器。

## 2 过程分析仪器的构成

过程分析仪器一般由三部分构成:取样系统;传感器部分;信号处理与显示部分。

取样系统的功用是选取被分析物质,经过一定的预处理(如冷却、加热、汽化、减压、过滤等),然后送入仪器的传感器部分进行分析。

传感器部分包括检出器,它是分析仪器的核心,往往利用一种或数种敏感元件,将被测量的变化转变为电信号。常用的敏感元件有:热敏电阻、热电偶、微音器、压敏元件、光敏元件(光电池、光导管、光电倍增管等)、磁敏元件、离子选择电极、原电池、静电计等。

分析仪器的测量精确度,基本上取决于传感器性能的优劣。传感器结构比较复杂,而且由于物质的各种物理、化学性质,往往和环境温度有关,所以大多数分析仪器常采用恒温措施或进行适当的温度补偿,以提高分析的精确度。

信号处理部分主要是电信号处理,包括信号放大、处理、记录与显示,以及电源等部分。这里常采用通用的电测技术。但应指出,在分析仪器中,常常测量微弱的电信号(一般以 $mV$ 级,个别甚至 $\mu V$ 级),这就要求在电测系统采取相应措施,以降低噪声与提高仪器的抗干扰能力。

## 3 分析仪器的主要技术指标

以下所述的技术指标是除取样系统外,分析仪器应满足的一般性能要求。至于取样系统的技术指标,在系统设计时另行规定。

### 3.1 测量范围

测量范围是指分析仪器能够测量的被测物质含

量的最大变化范围。

由于测量对象不同,被分析物质的含量有以下几种表示方法:

(1) 体积浓度法。用被测组分在混合物中所占的体积百分比表示。绝大多数气体分析仪器采用体积浓度来表示测量范围。对于低浓度气体,常采用 ppm ( $10^{-6}$ )、ppb ( $10^{-9}$ ) 和 ppt ( $10^{-12}$ ),以代替百分(%)浓度单位。

(2) 重量浓度法。用被测物质在混合物中所占的重量百分比表示。一般分析液体用的分析仪表常采用这种方式。例如:10% NaOH 表示每 100 g 水溶液中含有 10g NaOH。

(3) 以单位体积的混合物内被测物质的重量表示。如  $\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $\text{mg}/\text{l}$  等。这些单位通常用来表示空气或气体中有害物质(如粉尘、易燃蒸汽等)的含量。但应指出,采用这一单位表示气体浓度时,应考虑环境温度与大气压力的因素。

(4) 其它表示法。例如,克分子浓度( $\text{mol}/\text{l}$ )、当量浓度(克当量/升)、摩尔浓度( $\text{mol}/\text{m}^3$ )、质量摩尔浓度( $\text{mol}/\text{kg}$ )等。溶液中离子浓度常用对数之负值(无量纲)表示,例如:气离子浓度为  $10^{-8}N$  溶液的  $\text{pH} = 3$ , 这里,  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 。

### 3.2 精确度、精密度与基本误差

精确度是分析仪器示值与公认的约定负值或理想值之间的最大偏差,通常以测量范围的百分比表示。

精密度指测量中所测数值重复一致的程度。有些分析仪器,例如气相色谱仪,具有通用性质,其显示、记录仪表都往往不按某一种组分浓度刻度,特别适合于用精密度而不是精确度来表示。此外,由于成分量基准缺乏且传递不便,许多分析仪器产品习惯于采用精密度这一指标。

基本误差是指仪器处于参比工作条件下所测得的误差。在仪器工作正常的条件下向仪器通入标准样品,读取仪器指示,并用下列公式计算,仪器的基本误差

$$\delta = \frac{\Delta C}{C_2 - C_1} \cdot 100\%$$

$$= \frac{C_r - C_s}{C_2 - C_1} \cdot 100\% \quad (22.1-1)$$

式中  $C_s$ ——标准样本的浓度

$C_r$ ——仪器指示的浓度

$C_1$ ——仪器测量下限相应的浓度

$C_2$ ——仪器测量上限相应的浓度

参比工作条件通常指环境空气温度为  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、环境大气压力偏离仪器校正时的压力不超过  $\pm 25 \text{ mmHg}$ , 以及环境空气的相对湿度  $\leq 80\%$ 。对于由交流电网供电的仪器而言,还包括供电电压频率变化偏离额定值不超过规定范围等条件。而且分析仪器的各项工作参数都应保持为额定值,外部机械作用影响和电磁场干扰在规定的范围以内。显然,分析仪器的基本误差是在良好的环境条件下与工作条件下测定的,有些仪器说明书对基本误差的参比工作条件作了明确规定。

分析仪器的基本误差由分析原理误差、标准样品误差与电测误差(仪器误差)三个部分组成。

### 3.3 稳定性

分析仪器的不稳定性可分为零点不稳定性与范围不稳定性两部分。

零点不稳定性包括仪器的零点漂移、波动和噪声。

### 3.4 附加误差

附加误差表示分析仪器使用条件超出参比条件时,各种误差因素对仪表示值的影响。

分析仪器的正常工作条件,包括正常环境条件与额定工作条件两部分。

正常环境条件及其变化范围的通常规定是:

(1) 环境温度:  $5 \sim 40^\circ\text{C}$

(2) 大气压力:  $0.92 \sim 1.02 \text{ kgf}/\text{cm}^2$

(3) 供电电压: 额定值的  $\pm 10\%$

(4) 交流供电频率:  $50 \pm 1 \text{ Hz}$

(5) 外部干扰磁场: 交流磁场  $0 \sim 400 \text{ A}/\text{m}$   
直流磁场  $400 \text{ A}/\text{m}$

(6) 环境振动: 振幅  $0.1 \text{ mm}$ , 频率  $25 \text{ Hz}$

额定工作条件及其变化范围:

(1) 仪器的空间位置。根据仪器的结构型式而定。对固定式的仪器一般不允许有明显的倾斜;对移动式的仪器倾斜度为  $\pm 15^\circ$ 。

(2) 被分析混合物的工作参数。包括: 压力、流量、温度、湿度、机械杂质(如灰尘、悬浮颗粒

等)、腐蚀性杂质含量等。这些参数的额定值及其变化范围应在产品技术条件中明确规定。

(3) 被分析混合物中, 干扰组分的额定值及变化范围应有所规定。

分析仪器的主要附加误差分别说明如下。

### 3.4.1 环境温度误差

在环境温度偏离参比温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 时, 在正常工作温度范围内每变化 $10^\circ\text{C}$ , 仪器指示的变化不应超过某一定值, 例如基本误差之半。

一般分析仪器对温度变化是敏感的。因为分析仪器是对物质的各种物理、化学特性进行测量, 而这些特性常常与温度有密切的关系。

降低温度误差最直接的方法是恒温, 实际上很多分析仪器都具有恒温系统。当然, 采取了恒温措施以后就加长了仪器的起动时间。要求迅速起动的仪器或便携式仪器一般不采用恒温, 只能采取温度补偿措施。简便的补偿方法是在电测系统里使用热敏电阻, 但这种方法的补偿效果往往是非线性的。更完善的补偿方法是采用参比测量系统(如在一些热导式、热磁式气体分析器中采用的双电桥测量系统), 但这些方法会使仪器结构更复杂。

### 3.4.2 大气压力误差

大多数气体分析仪器都有显著的大气压力误差, 因为根据气体状态方程, 气体密度与气体压力近似地成正比。当仪器使用地点海拔高度很大时, 此项误差相当可观, 此时应给出压力修正系数。

在气体分析器中, 降低大气压力误差的措施之一是采用绝对压力调节器, 使仪器气路系统保持恒定的绝对压力。

### 3.4.3 电源电压、频率变化引起的误差

目前, 在分析仪器中, 普遍采用了各种稳压电源, 因此电压变化所引起的误差对直流测量系统来说是很小的。但对于交流测量系统中采用的铁磁饱和稳压器, 它对频率变化非常敏感, 应进行改进。

大多数分析仪器不能很好地抑制频率变化的影响。

应当指出, 由交流电网供电的分析仪器, 往往因为一些电器设备的起动、关闭等原因, 设备中电磁能量的释放致使在电源的50周波形上载有高频谐

波, 严重的干扰仪器的正常工作。尤其是对仪器的开关线路及数字仪表干扰更大, 此时应考虑在仪器供电回路设置电源滤波器以抑制干扰。

### 3.4.4 非测量组分引起的附加误差

非测量组分引起的误差大小表明分析仪器选择性的优劣。此项误差主要与仪器的分析原理有关。一般认为热学式分析仪器选择性较差, 光学式分析仪器选择性较好。而在分析过程中包含分离作用的仪器如色谱, 色-质谱计等则具有优越的选择性。

非测量组分干扰的误差可用下述方法检查: 配置两种标准样品, 两种样品中待测组分相同, 但干扰组分含量不同, 可将它们先后通入仪器, 读取仪器的示值变化。

## 3.5 动态特性

在分析仪器中, 通常采用过渡过程曲线来表示动态特性。过渡过程曲线是这样求出的: 配制两种标准样品, 二者所含待测组分之差不低于测量范围的20%, 仪器示值用适当的方式记录。当待测组分突然变化后, 仪器记录的曲线即为过渡过程曲线。典型的过渡过程曲线如图22.1-1所示。图中:

$t$ ——起始响应时间, 亦称时滞;

$\tau$ ——时间常数, 即63.2%响应时间;

$T$ ——响应时间, 例如 $T_{0.95}$ 。

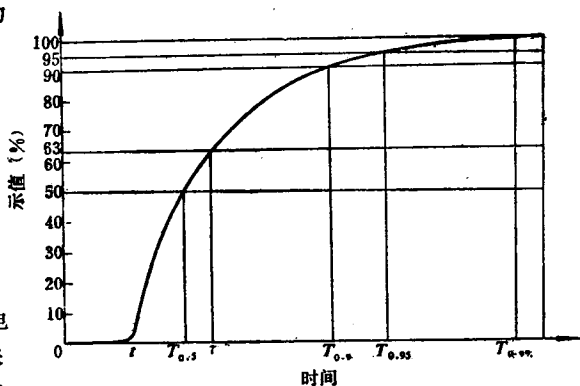


图22.1-1 分析仪器过渡过程曲线

## 3.6 灵敏度与检测极限

在一些多组分分析用的仪器中(如色谱仪、分光光度计等), 由于测量对象很多, 适用的测量范围也很广, 往往采用灵敏度与检测极限作为仪器的

主要技术指标。

灵敏度以待测物质浓度的单位变化所引起的测量信号变化大小来表示。例如色谱仪热导检出器的灵敏度用单位体积载气中携带单位重量的待测组分时测量电桥产生的不平衡电压大小来表示。(单位是  $\text{mV} \cdot \text{ml/mg}$ )

一般地说,只提测量灵敏度并不能完善地表达

仪器的分析效能,因为它没有考虑到仪器的测量系统的噪声。所以目前在分析仪器中多采用另一个能反映测量信号对噪声之比的指标,即检测极限,或称最小检测量。

检测极限指分析仪器在参比工作条件下,相应于仪器测量信号为噪声两倍的待测物质浓度。实际上这就是仪器所能检测的待测组分的最低含量。

## 第2章 电化学式分析仪

### 1 概述

电化学式分析仪是由电化学式传感器和电子线路所组成。所谓电化学式传感器是由一个或多个敏感元件所构成,而敏感元件所产生的电信号与待测组分的某种化学性质存在着一定的关系。一般电化学式分析仪的成分敏感元件是由电解质溶液和处于其中的两支或多支电极组成的电化池。

电化池有原电池(又称自发电池)、电解池和电导池等。原电池能够自发地将化学能转换成电能,而电解池和电导池则需要有外部电源。

大多数化学分析法中采用一支电极来响应激发信号和被测溶液的化学成分,而在正常测量时间内,对溶液的总(非局部)成分并无显著影响。这样的电极称为指示电极或测试电极。如果因通过电池的电流而使溶液的总成分发生显著变化,则此电极称为工作电极。在实际电化学测量条件下,本身电势保持基本不变的电极,则为参比电极。

对某些用途来说,仅要求电极同电池内溶液保持电接触而不同溶液中的任何组分起化学反应。这类电极称为惰性电极。适用于这一目的的电极材料是各种贵金属,通常采用铂,有时采用金或银。在某些情况下,可以采用碳(石墨电极)。

另一类电极称为活性电极,它们由某种元素的单质构成,工作时与电池溶液中的同元素离子处于化学平衡状态。这类电极的电势与溶液中该离子的浓度有关。

还有一些电极,例如甘汞电极和玻璃电极,实际上是由惰性电极或活性电极同适当化合物构成的组件,严格地说,应该称为半电池。活性电极与同

元素离子溶液的组合也称为半电池。

#### 1.1 电极电势

所谓电极电势(又称电极电位),指存在于电极和电极所浸入的溶液(或电解质)之间的电压。按IUPAC(国际理论与应用化学协会)规定,是指电极与标准氢电极组成电池时,电极反应(亦称半电池反应)写成还原反应形式的电极电势。

电极反应物的还原态和氧化态的活度相等或者电极反应的所有参与物和生成物的活度均为1时的电极电势,称为标准电极电势,常用符号为 $E^\circ$ 。电极反应式中涉及的固体纯物质的活度均看成为1。

任何电极的电势与电极反应物还原态和氧化态的活度之间的关系可用能斯特方程表示如下:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (22.2-1)$$

或写成:

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{a_{red}}{a_{ox}} \quad (22.2-2)$$

以上二式中  $E^\circ$ ——标准电极电势 V

$R$ ——摩尔气体常数 等于  $8.316 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T$ ——绝对温度 K

$n$ ——电极反应式中的电子转移数

$F$ ——法拉第常数, 等于  $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$a_{red}, a_{ox}$ ——分别为电极反应物还原态和氧化态的活度

设浓度等于活度, 则式(22.2-2)可写成:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{O}_x]} \quad (22.2-3)$$

如果温度为25°C, 则可写成为:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05915}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{O}_x]} \quad (22.2-4)$$

以上二式中的[Red]和[O<sub>x</sub>]分别代表电极反应物还原态和氧化态的浓度。对于金属离子和同元素金属所构成的半电池而言, 可写成:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.05915}{n} \lg [\text{O}_x] \quad (22.2-5)$$

附录 22-1 列出了一些较常用的标准电极电势数据及有关的半电池反应式。

## 1.2 电极类别

常用电极的类别和说明见表22.2-1。

表22.2-1 常用电极的类别

| 电极类别    | 说 明                                              | 电 极 举 例                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 第一类电极   | 构成电极的金属与溶液中同元素离子处于可逆平衡状态                         | 银电极:<br>$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$<br>铜电极:<br>$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$                                                                                                                                |
| 第二类电极   | 构成电极的金属与同元素离子微溶性盐饱和溶液处于可逆平衡状态。广泛用作参比电极           | 银-氯化银电极:<br>$\text{AgCl}(\text{固}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$<br>甘汞电极:<br>$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$                                                                 |
| 第三类电极   | 一种金属(常用汞)及其难离解络合物和另一种金属元素与同种络合剂形成的难离解络合物所构成的电极系统 | 一种用作金属离子M <sup>n+</sup> 指示电极与被测溶液中M <sup>n+</sup> 所形成的半电池: $\text{Hg} \text{HgY}^{2-}, \text{MY}^{(n-4)+}, \text{M}^{n+}$ (Y代表EDTA), 电极电势比例于溶液中M <sup>n+</sup> 同MY <sup>(n-4)+</sup> 的浓度比。HgY <sup>2-</sup> 和MY <sup>(n-4)+</sup> 都是难离解络离子, 但前者比后者更稳定得多 |
| 氧化-还原电极 | 构成电极的材料不参与电池反应, 电极电位比例于溶液的均匀度可逆氧化-还原系统中两种氧化态的活度比 | 铂电极<br>汞电极 (包括滴汞电极)<br>金电极<br>碳电极                                                                                                                                                                                                                       |

(续)

| 电极类别   | 说 明                                                              | 电 极 举 例                              |
|--------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 离子选择电极 | 这类电极通过本身一种薄膜的离子交换作用, 产生比例于薄膜两侧(内侧包含参比溶液和参比电极, 外侧为待测试样)同一种离子活度的电位 | 晶体电极<br>玻璃电极<br>液膜电极                 |
| 电导电极   | 在电导法中用以传递电子, 以测量电导电流 (非法拉第电流)                                    | 铂电极(镀铂黑或不镀铂黑)<br>金电极<br>不锈钢电极<br>镍电极 |

## 1.3 电化学式过程分析仪器的类别和用途

过程自动测量用电化学分析仪器按作用原理分类, 主要有电导式、电位式、原电池式、电量式(又称库仑式)和极谱式等。此外, 还有一些新型的、在结构上与一般常用型式不同的电化学式分析仪器, 其中包括固体电解质式、干电化学式和半导体气敏元件式等。

电化学式过程分析仪器与其他类别的过程分析仪器相比, 一般具有结构简单、造价低廉、灵敏度高、可测浓度范围宽和选择性良好等优点, 在化工、石油、冶金、电站、制药、纺织、食品等工业过程监测和环境污染监测以及临床自动分析等方面应用甚广。

## 2 电导式分析仪

电导式分析仪是基于电解质溶液电导与待测组分浓度之间的关系, 从而取得待测组分浓度数据的分析仪器。

电导式分析仪的电化池(成分敏感元件)称为电导池。由定义知为电阻的倒数, 即

$$G = 1 / R \quad (22.2-6)$$

式中 G——电导 S(西门子)或Ω<sup>-1</sup>

R——电阻 Ω

边长为1 cm的立方体内所包含液体的电导称为电导率。电导池内两电极之间液体的电导与液体电导率之间的关系为:

$$\gamma = G \cdot \frac{l}{A} \quad (22.2-7)$$

## 22-8 第22篇 过程分析仪器

式中  $\gamma$  ——电导率,  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (电导率  $\gamma$  为电阻率  $\rho$  的倒数, 即  $\gamma = 1/\rho$ )

$l$  ——两电极的间距  $\text{cm}$

$A$  ——电极面积  $\text{cm}^2$

式(22.2-7)中的  $l/A$  项为表示特定电导池结构特征的数据, 称为电导池常数, 即

$$k = l/A \quad (22.2-8)$$

式中  $k$  ——电导池常数  $\text{cm}^{-1}$

从以上三式可得:

$$k = \gamma/G = \gamma R \quad (22.2-9)$$

含有 1 克当量溶质的溶液的电导称为当量电导, 它等于溶液的电导率乘以含有 1 克当量溶质时该溶液的容积, 即

$$G_N = \gamma \cdot \frac{1000}{C} \quad (22.2-10)$$

式中  $G_N$  ——当量电导 西门子·厘米<sup>2</sup>·克当量<sup>-1</sup>

$C$  ——溶液的当量浓度 克当量·升<sup>-1</sup>

当量电导与溶液浓度有关; 随着浓度降低而当量电导变大。当浓度趋于无限稀释时, 当量电导数值达到一定的极限值, 称为极限当量电导 (或无限稀释当量电导)。在进行计算时, 一般稀溶液的当量电导可以取同温度的极限当量电导数值  $G_0$  (西门子·厘米<sup>2</sup>·克当量<sup>-1</sup>)。于是, 式 (22.2-10) 可写成

$$G_0 = 10^3 \gamma/C \quad (22.2-11)$$

从式 (22.2-9) 和式 (22.2-11) 得:

$$G = \gamma/k = 10^3 k^{-1} G_0 C \quad (22.2-12)$$

或写成

$$C = 10^3 k G_0^{-1} G \quad (22.2-13)$$

用浓度单位  $\text{mg/l}$  代替当量浓度, 并用  $G = 1/R$  代入式 (22.2-13), 得

$$C = 10^6 k \delta G_0^{-1} R^{-1} \quad (22.2-14)$$

式中  $C$  ——稀溶液中的电解质浓度  $\text{mg/l}$

$\delta$  ——每克当量电解质的克数 克/克当量  
对于给定的电解质而言,  $\delta$  和  $G_0$  均为常数; 对于给定的电导池,  $k$  为常数。于是得:

$$C = K R^{-1} \quad (22.2-15)$$

式中  $K$  ——表示给定电解质和电导池特征的常数  $\Omega \cdot \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

可以利用式 (22.2-15) 对有关电导式分析仪器进行标度。

附录 22-2 列出了一些离子在不同温度时的极

限当量电导。附录 22-3 列出了一些电解质水溶液在 25°C 时的当量电导。

表 22.2-2 电导率标准溶液

| 近似当量浓度 | KCl 含量 g/l | 温度 °C | 电导率 $10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ | 适用的电导池常数 $k$ | 电导池电阻近似值 $\Omega$ |
|--------|------------|-------|---------------------------------------------|--------------|-------------------|
| 0.001  | 0.0744     | 25    | 147                                         | 0.01~0.1     | 70~700            |
| 0.01   | 0.7440     | 18    | 1221                                        | 0.1~10       | 70~7000           |
|        |            | 25    | 1409                                        |              |                   |
| 0.1    | 7.437      | 18    | 11170                                       | 10           | 8000              |
|        |            | 25    | 12860                                       |              |                   |

电导率与温度之间的关系可表示为:

$$\gamma_t = \gamma_0 [1 + \beta_1(t - t_0) + \beta_2(t - t_0)^2] \quad (22.2-16)$$

式中  $\gamma_t, \gamma_0$  ——对应于温度为  $t$  和  $t_0$  时的电导率  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

表22.2-3 电导式分析仪器的主要产品类别和规格

| 类别       | 产品名称        | 测量试样                     | 测量范围                                                                                                                              | 精确度                               |
|----------|-------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 电导式液体分析仪 | 电导仪         | 锅炉给水、自然水等                | 最低: $0 \sim 0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$<br>最高: $0 \sim 10^6 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$<br>(用电导率标度)               | $\pm 1\% \sim \pm 3\%$            |
|          | 电导率监测仪      | 离子交换柱流出水(监测离子交换注效能)      | $(\Delta\gamma/\gamma) \times 100\%$<br>最小: $0 \sim 2\%$<br>最大: $0 \sim 16\%$ (用电导率变值比标度)                                         | $\pm 5\%$                         |
|          | 盐量计         | 锅炉蒸汽凝结水和冷凝水; 船舶制淡水装置流出水等 | 最低: $0 \sim 5 \text{mg/l}$<br>最高: $0 \sim 150 \text{mg/l}$<br>(用氯化钠浓度标度)                                                          | $\pm 2\% \sim \pm 5\%$            |
|          | 酸或碱浓度计      | 硫酸                       | $95 \sim 99\% \text{H}_2\text{SO}_4$                                                                                              | $\pm 0.2\% \text{H}_2\text{SO}_4$ |
|          |             | 发烟硫酸                     | $103.5 \sim 105.5\% \text{H}_2\text{SO}_4$                                                                                        | $\pm 0.1\% \text{H}_2\text{SO}_4$ |
|          |             | 硝酸                       | $97.5 \sim 99.5\% \text{HNO}_3$                                                                                                   | $\pm 0.2\% \text{HNO}_3$          |
|          |             | 盐酸                       | $0 \sim 8\% \text{HCl}$                                                                                                           | $\pm 5\%$                         |
|          |             | 碱                        | $0 \sim 8\% \text{NaOH}$<br>(用待测酸或碱浓度标度)                                                                                          | $\pm 5\%$                         |
|          | 无电极电导式液体分析仪 | 硫酸 硝酸 盐酸                 | $45 \sim 55\%$ (用待测物质浓度标度)                                                                                                        | $\pm 5\%$                         |
|          | 电导式气体分析仪    | 电导式二氧化硫(或其他气体)分析仪        | $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{SO}_2, \text{NH}_3$ 等<br>最低: $0 \sim 1 \text{ppm}$<br>最高: $0 \sim 300 \text{ppm}$<br>(用待测气体体积浓度标度) | $\pm 2\% \sim \pm 10\%$           |

计等, 参见表22.2-6。

纯水的电导率极低, 例如, 经离子交换树脂处理取得的纯水的电导率在  $25^\circ\text{C}$  时约为  $5 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。因此, 水溶液的电导率几乎完全归因于水溶液中所溶解的电解质离子, 这就是电导式液体分析仪的测量基础。图 22.2-1 示出了一些常见电解质的水溶液浓度与电导率之间的关系。从图中可以看出, 强电解质水溶液电导率与浓度之间的关系颇相似: 在低浓度时近于为线性关系, 在重量浓度为  $20 \sim 35\%$  时电导率达到最大值。硫酸的电导率-浓度曲线中, 除在稍大于  $30\%$  处呈现的最大值(拐点)外, 还在  $85 \sim 94\%$  之间呈现出较平坦的横 S 形区。显然, 在拐点附近和横 S 形区范围内的测量是困难的。

实际的电导率测量范围为从几分之一  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  到  $1 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  左右。电导测量法用于低浓度时的灵敏度较高, 例如, 蒸馏水在  $25^\circ\text{C}$  时的电导率为约  $2$

$\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 在含  $1 \text{ppm}$  的典型盐时, 电导率增大 1 倍, 在含  $1 \text{ppm}$  强酸时电导率增大约 5 倍。不过, 电导法也常用于中或高浓度的测量。从图 22.2-1 中可以看出,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的电导率浓度曲线在浓度  $> 95\%$  的区段较陡, 因此测量灵敏度较高。实际上对于刻度范围为  $95 \sim 100\% \text{H}_2\text{SO}_4$  的电导式仪器来说, 不难测出试样中  $0.05\% \text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度差, 相当于量程幅度的  $1\%$ 。

电导式液体分析仪的主要产品类别和规格见表 22.2-3。表 22.2-4 对电导式液体分析仪的主要用途作了简要的说明。

### 2.1.1 测量电路

常用的电导测量电路有如下三种基本型式:

#### 1) 交流惠斯顿电桥

这是电导测量中最普遍采用的电路, 如图 22.2-2 所示。在过程电导式分析仪器中采用的电桥电压

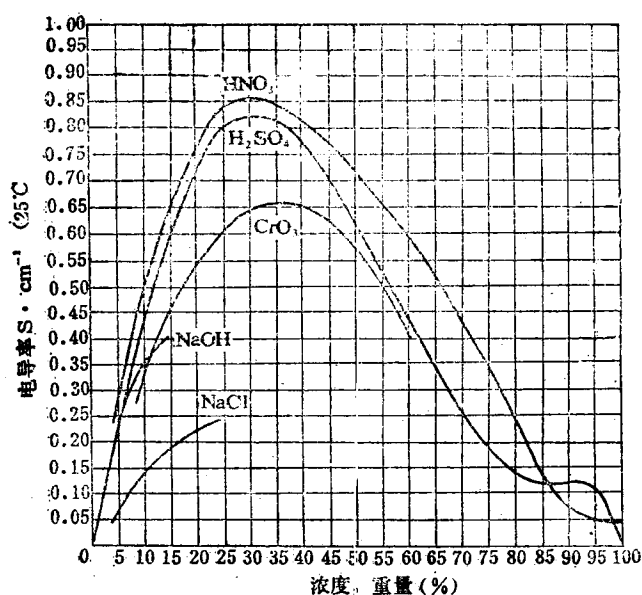


图22.2-1 一些电解质的电导率-浓度曲线

一般为1~10V，电源频率一般为50Hz，有时也采用1000Hz。在测量高阻抗（低电导）电解质溶

液的比值取决于  $R_s$  的触点位置。

在用于电导率自动监测、调节或记录时，常采

液（例如蒸馏水或蒸汽凝结水）时，宜采用较低频率；测量低阻抗（高电导）溶液，则采用较高频率更有利。图22.2-2中的  $R_s$  常称为电桥中的标准臂，一般是阻值可变的，例如由一系列并联的电阻器构成（相邻的任意两电阻器的阻值比为10:1），用以改变仪器的量程。 $R_3$  和  $R_4$  为终端电阻器，它们的作用是确立电桥刻度范围的极限值。 $R_2$  为校准的滑线电位器。当将  $R_3$  和  $R_4$  短路时，电桥的测量范围是  $0 \sim \infty$ （电阻或电导）。增大  $R_3$  和  $R_4$  相对于  $R_s$  的比值，将使测量范围变窄。滑线电阻的接触电阻并不包括在桥臂内，变化不会给电桥读数带来误差。 $R_x$  为浸在电导池内待测液体里的两支电极之间的电解质有效电阻。当  $A:B = R_s:R_x$  时，惠斯顿电桥处于平衡状态，检流计指示零点。 $A:B$

表22.2-4 电导式液体分析仪的主要用途举例和说明

| 用 途        | 举 例                                                                   | 说 明                                                           |
|------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 测量简单水溶液的浓度 | 氯化钠、氢氧化钠、硫酸溶液浓度                                                       | 根据电导率-浓度曲线刻度；如无此曲线数据，则按实验标定                                   |
| 纯水品质监测     | 蒸馏水、去离子水、锅炉蒸汽凝结水                                                      | 通常无需了解溶解电解质的具体物质，可假设每ppm盐浓度相当于约 $2\mu S \cdot cm^{-1}$ (25°C) |
| 测量反应程度     | 中和反应，沉淀反应；从不溶性物质里除去可溶性电解质                                             | 需根据特定反应物标定；有时只需测量比较输入和输出流体的电导率（差示测量）                          |
| 检测油污       | 检测热交换器的漏泄和由此而引起的例如酸冷却器、冷凝器盘管和蒸汽注管中加热或冷却介质的油污；检测盐水侵入淡水井或淡水流；检测水蒸汽冷凝管漏酸 | 热交换介质等电导率的突然增大可作为电解质漏泄的标志                                     |
| 自然水品质和污染监测 | 淡水品质检查；自然水污染监测和确定污染源                                                  | 电导法是快速、准确测定盐水盐度的方法                                            |
| 探测液体界面位置   | 探测井下或容器内油水或气水界面位置                                                     | 电导率探头在从油或气介质中进入水介质时，电导率骤增；测量油水界面位置时，为避免被油脂沾污，采用不接触电导式探头较好     |
| 悬浮物和乳剂监测   | 监测水介质中悬浮的固体颗粒或液滴；鉴别水中油和油中水乳剂                                          | 水介质中悬浮的不导电固体颗粒或液滴使水介质的电导率降低；水中含油的乳剂比油中含水的乳剂的电导率大得多            |

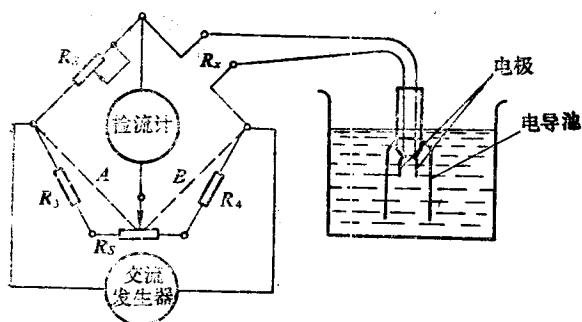


图22.2-2 交流惠斯顿电桥电导率测量电路

用电子自动平衡电桥，它将图22.2-2所示惠斯顿电桥的输出经放大器放大后，驱动一可逆电机，由它带动滑线电阻器  $R_5$  的触点位置，直至电桥输出为零（电桥处于平衡状态）为止。此可逆电机在带动  $R_5$  触点移动的同时，也带动记录仪表记录笔，从而指示和记录下电导率随时间变化的曲线。

### 2) 欧姆计电路

这是一种简单的电导率测量电路，如图22.2-3所示。将电导池同一个变压器的次级绕组和电流表串联。通过电路的电流为电导池电阻的函数。电流表可按电阻或电导刻度。

这种型式的测量电路，因受电源电压波动的影响，测量精确度较差，因而过去应用不多。随着电子技术的发展，可以廉价地取得小型的稳压电源，用它作为图22.2-3中的电源，将大大促进这种测量系统的应用。还可以在电导池和指示电表之间增设第二个变压器，从而将电导池同测量电路完全隔离。通常为了提高灵敏度和降低指示电表内阻引起的非线性而在电路中增加一级放大。

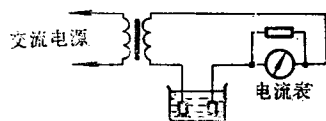


图22.2-3 采用简单欧姆计电路的电导率测量系统

### 3) 四电极电路

如图22.2-4所示，四电极电导率测量电路中包含两支电流发生电极（电流电极）和两支电压降测量电极（测量电极）。这种型式测量电路的优点是大大减少了由于电极极化和电极钝化所引起的误差。两支测量电极被用来测定电流通过电解质而形成的电

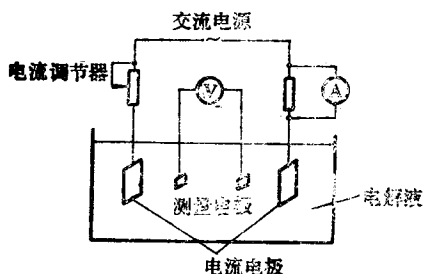


图22.2-4 四电极电导率测量电路

压降。测量电极间电解液的电导率与通过它们的电流成正比，而与它们之间的电压降成反比。通常，为使测量简化而使电流或电压降保持恒定不变。在过程电导式分析仪器中，总是采用交流电源。实践中常采用的办法是，调节通过整个电导池的交流电流大小，使测量电极间的电压降保持恒定不变。在这样做时，测量电极间电解液电导率的变化将引起电导池电流的相应变化，因为只有将它调得大些或小些，才能使测量电极间的电压降保持恒定值。电流电极的极化或钝化不会改变电导池电流的数值，因为它的数值被调节为使测量电极间的电压降恒定。正确设计的这种测量系统能够承受电流电极由于极化和钝化而阻抗增大十倍的恶劣条件。测量电极不会发生钝化和极化，因为它们所进行的测量是在没有电流流过测量电路条件下的电位法测量。在设计这类产品时，还需适当选择测量电极的尺寸和位置，以取得最佳的效果。

### 2.1.2 电导池型式

过程检测和控制用电导池可以基本上分为四种型式，它们的用法和结构材料如表22.2-5所示。

#### 1) 浸入式

如图22.2-5所示。其外罩一般做成多孔状，既可增大液体流量，又可作为排气孔，以确保待测液体充满电导池内腔。在标定和使用，必须使电导池所有部分与储液容器之间至少保持间距约6 mm。使用时必须确保电导池外罩的最高排气孔处于液面6 mm以下。

#### 2) 旋入式

旋入式电导池的耐温和耐压性能与它的结构和所用材料有密切关系。如图22.2-6所示为一种耐

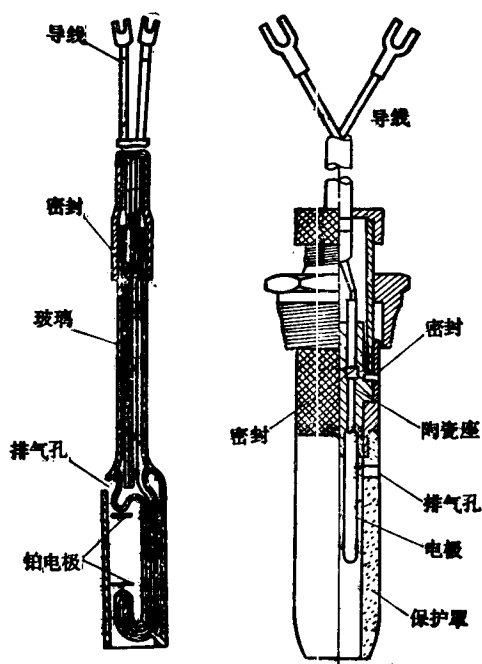


图22.2-5 浸入式电导池

高压的结构型式。

### 3) 可卸式

这种电导池设计为可以无需关闭管道或降低管道内流体压力, 就可装上或卸去电导池元件, 其结构如图22.2-7所示。

### 4) 直通式

直通式电导池的结构比较简单, 参见图22.2-8。电导池管内径最小的为数毫米, 最大可达25mm以上。通常采用环形电极, 应设计和加工为尽量靠近管壁, 以减少对液流的阻力。实际常采用三支电极,

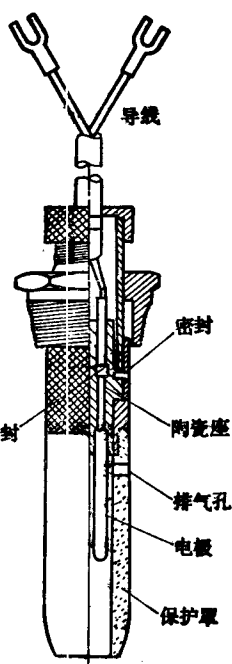


图22.2-6 高压用旋入式电导池

表22.2-5 各种型式电导池的用法和结构材料选择

| 型式  | 用法                                                  | 池体材料                                                                             | 电极材料               |
|-----|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| 浸入式 | 浸入或沉没在开口容器、井、穴、自然水系的液体中                             | 玻璃; 橡胶; 环氧树脂; 聚苯乙烯; 聚四氟乙烯                                                        | 不锈钢; 镍; 铂; 金; 镀铂金属 |
| 旋入式 | 永久性安装在管道和储罐内; 电导池套筒上带螺纹                             | 厚壁玻璃池体, 不锈钢套筒, 耐压橡胶或氯丁橡胶垫圈, 适用于3个大气压和100℃环境中连续工作, 如图22.2-6所示结构可用于33个大气压和150℃条件   | 不锈钢; 铂; 金          |
| 可卸式 | 可从管道上卸下。在需检查或更换电导池时, 使它通过密封套而抽出到极限位置, 关闭阀门, 取出电导池元件 | 典型结构如图22.2-7所示, 采用黄铜和青铜套筒, 电木或陶瓷绝缘体, 适用于13个大气压和95℃, 不锈钢套筒和氟塑料绝缘体, 适用于20个大气压和120℃ | 包金电极或镀银电极          |
| 直通式 | 一般用标准法兰连接; 小型的用橡胶管或塑料管连接                            | 塑料管或玻璃管                                                                          | 一般用铂环              |

将处于两端的两个电极连接在一起并接地, 从而可以将从其它电气设备漏电而带来的杂散交流噪声信号几乎完全消除, 以及消除可能存在的任何外部电路效应。

### 2.1.3 电导池设计

电导池设计的要素可以归纳为: (1) 电因素;

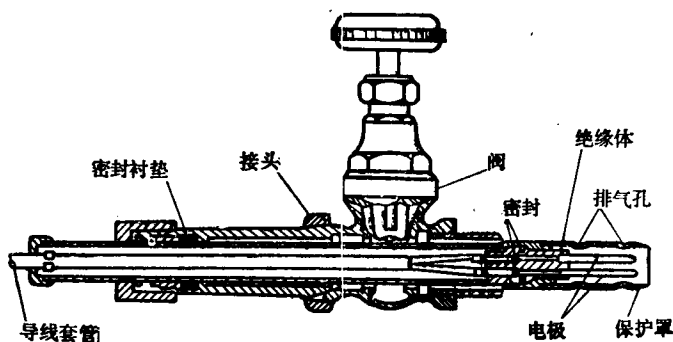


图22.2-7 可卸式电导池

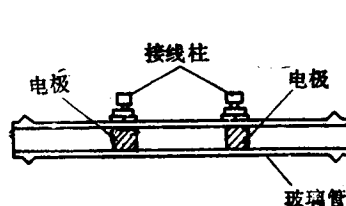


图22.2-8 直通式电导池

(2) 机械因素; (3) 化学因素。分别叙述如下。

### 1) 电因素

#### (1) 电导池常数

理论计算和实践表明, 为取得一定的准确度和灵敏度, 能测的电解液电阻值有一个实际的极限范围, 要求越高, 则此范围越窄。一般地说, 最佳电阻范围处于 500 至 10000  $\Omega$  之间。对于工业测量和控制目的来说, 可允许的误差较大, 为约  $\pm 0.5\%$ , 则此电阻范围为 50~100000  $\Omega$ 。因此, 对电导池的选择条件首先是选用适当的电导池常数, 以便使试样浓度变化最大时, 所测的电阻值处于这一范围之内。

例如, 设待测过程流体的电导率变化范围为 10~100  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 则电导池常数  $k$  的选用范围可以按式 (22.2-9) 进行计算:

$$k = \gamma R \quad (22.2-9)$$

为使电导率为 10  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  时的电阻不大于 100000  $\Omega$ , 则应使

$$k < 10^{-5} \cdot 10^5, \text{ 即 } k < 1$$

同理, 为使电导率为 100  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  时的电阻不小于 50  $\Omega$ , 则应使

$$k > 10^{-4} \times 50, \text{ 即 } k > 0.005$$

也就是说, 所设计电导池的常数应选择为小于 1 而大于 0.005。

#### (2) 电源频率

为了尽量消除极化作用, 实际加给电导池电极的电压一般采用交流电。于是, 电导池系统便不是纯电阻, 而是包含容抗的阻抗, 其等效电路如图 22.2-9 所示。与待测成分量有关的部分是  $R_3$ , 为了提高测量灵敏度, 应使  $R_3$  占总阻抗中的比例越大越好。所以, 电极电导式分析仪器更多用于低浓度测量, 因为在这种情况下, 电解液电阻在总阻抗中占的比例较大。容抗  $Z_c$  与电源频率  $f$  和电容  $C$  之间的关系为  $Z_c = 1/2\pi fC$ 。因此, 为降低与  $R_3$  串联的  $C_1$  和  $C_1'$  的容抗, 电源频率高些更有利。提高电源频率, 也有助于减小极化电阻。但频率高,  $C_2$  的容抗变小, 这对精确测定  $R_3$  是不利的。实际选择准则是: 在测量低浓度电解质溶液时, 由于电阻  $R_3$  较大, 由  $C_1$  和  $C_1'$  形成的串联容抗可以忽略, 因此电源频率不宜过高, 以免使  $C_2$  的容抗过小, 一般采用城市供电电源频率即可。与此相反, 在测量高浓度电解质溶液时, 由于  $R_3$  较小, 并联电容  $C_2$  的

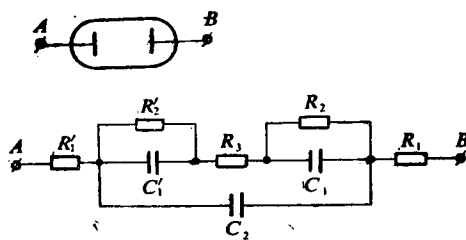


图22.2-9 电导池的等效电路

$R_1, R_1'$ —电极电阻  $R_2, R_2'$ —极化电阻  $R_3$ —电解液电阻  $C_1, C_1'$ —电极表面的双电层电容  $C_2$ —电解液电容 (由于电荷相互间位移和对电极的移动而形成的电容) 和电极导线间的分路电容

影响可以忽略; 为减少串联电容  $C_1$  和  $C_1'$  的影响, 应选用较高频率, 最高可达 3~4 kHz。但对于浓度虽然很高而活度不大的电解质溶液, 例如高浓度硫酸, 一般选用 1000 Hz 比较合适。

#### (3) 电极镀铂黑

为了消除或抑制极化效应, 应尽可能降低电极表面的电流密度。常采用的办法是在铂、金或镍电极表面镀以铂黑。镀铂黑的工艺可以从有关物理、化学或仪器手册上查到<sup>[8]</sup>。在测量高电导溶液时, 更需采用铂黑镀层较厚的电极。如果选用电导池常数足够大的、适当设计的电导池和铂黑镀层较厚的电极, 即使电源频率选用 50 Hz, 也可能避免极化误差。在测量低电导液体 (例如蒸汽凝结水、去离子水) 时, 极化效应影响不大, 因此电极表面的铂黑层可以薄些或免除。在某些使用条件下, 应尽可能避免电极镀铂黑的办法。例如在测量不流动的试样时, 可能会因铂黑的强吸附性而将前面测量时表面吸附的电解质带到后面测量的液体中去 (当后者为低电导液体时, 此效应比较明显)。

### 2) 机械因素

前,先用喷砂或化学腐蚀法使电极表面粗糙。在试样流速极低时,所设计或选用的电导池应能确保试样在电极间的流通。在安装旋入式电导池时,应使开口端面对液流。

### 3) 化学因素

在设计电导池时,必须根据待分析的试样性质和状况选用材料及有关参数。

例如,在用于测量强盐酸时,虽然铂在一般条件下不溶于强盐酸,但在施加50Hz交流电压时却溶解。只有选用电导池常数足够大的电导池以降低电极表面的电流密度,才能防止铂电极的溶解。

用于测量氢氟酸时,不管浓度多大,均可采用氟塑料作电导池池体,用铂作电极,并能承受高温。用于较低浓度和温度的电导池,池体材料也可以用聚乙烯和聚苯乙烯。

用于测量纯水(如蒸汽凝结水、去离子水、蒸馏水)时,适用的绝缘材料有硼硅酸玻璃、致密性瓷和环氧树脂等。适用的电极材料和结构材料包括铂、金、镍和含钛不锈钢等。制作电极时,应避免使用焊剂,以防使用中沾污试样。尤其是用于测量高纯水时,这一因素更加重要。同样,用户在化学清洗电极或重镀铂黑之后,必须将电导池彻底清洗。

#### 2.1.4 温度影响及其补偿法

各种电解质溶液的电导率随温度升高而变大,温度系数大约为(2%~3%)/°C。图22.2-10示出了氯化钠在5个不同温度时的浓度-电导率曲线。表22.2-6所列为一些常见过程流体在不同温度时的电导率与25°C时电导率之比。可见,在电导测量中,温度的影响是必须考虑的。

防止或补偿温度影响的方法很多,现在常用的有以下几种:

##### 1) 可变电阻补偿法

在测量电路中增设一个可调电阻器,按温度刻度校准。使用时将可调电阻器设定在电导池温度位置,于是仪器的电导率(或与之有关的成分量)读数代表在某一标准温度(通常指25°C)时的数值。这种补偿法适用于过程流体温度变化小或变化速率慢的场合,例如对原料水的电导测定。

##### 2) 恒温控制法

用于恒温水浴控制温度的循环水通过电导池周

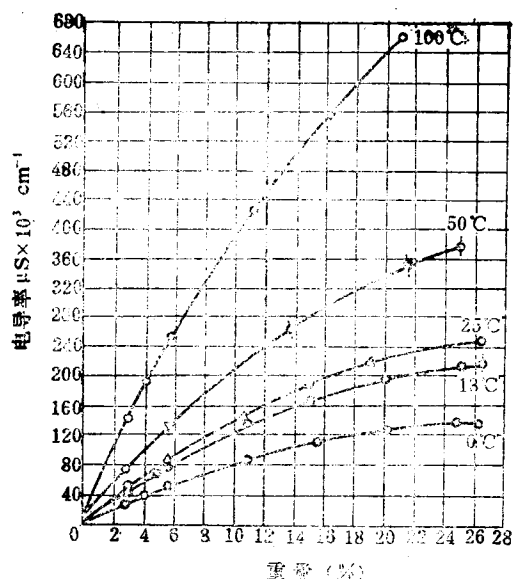


图22.2-10 氯化钠在5个不同温度时的浓度-电导率曲线

表22.2-6 一些常见过程流体的电导率对25°C时电导率之比

| 过程流体                                 | 0°C  | 25°C | 50°C | 75°C | 100°C |
|--------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| 超纯水                                  | 0.22 | 1.00 | 3.11 | 7.46 | 14.2  |
| NaCl                                 | 0.54 | 1.00 | 1.53 | 2.15 | 2.73  |
| 5% NaOH                              | 0.57 | 1.00 | 1.43 | 1.87 | 2.32  |
| 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |      | 1.00 | 1.24 | 1.42 | 1.52  |
| 原硅酸钠                                 |      | 1.00 | 1.46 | 1.90 | 2.31  |
| 稀氨水                                  | 0.50 | 1.00 | 1.47 | 1.83 | 2.05  |
| 稀硝酸                                  | 0.65 | 1.00 | 1.31 | 1.58 | 1.80  |
| 4% 醋酸                                |      | 1.00 | 1.30 | 1.52 |       |
| 黑啤酒                                  |      | 1.00 | 1.44 | 1.83 | 2.19  |
| 黄啤酒                                  |      | 1.00 | 1.50 | 2.03 |       |
| 钻井泥浆                                 |      | 1.00 | 1.58 | 2.10 |       |
| 0.01% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |      | 1.00 | 1.30 | 1.52 | 1.67  |
| 糖浆                                   | 0.34 | 1.00 | 2.41 | 4.40 | 6.93  |
| 10% HCl                              | 0.64 | 1.00 | 1.33 | 1.63 | 1.87  |
| 98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   |      | 1.00 | 1.71 | 2.56 | 3.5   |
| 25% 发烟硫酸                             |      | 1.00 | 1.92 | 2.82 | 3.75  |

围的冷却管,从而使电导池内的试样温度降低(或升高)到恒定值。这种方法的设备和操作

热敏电阻的负温度系数数值过大（绝对值大于一般电解质溶液电阻的正温度系数绝对值），因此需把它接入包含若干固定电阻（温度系数很小）的网络，如图 22.2-11 所示。但是，某些电解液，例如超纯水，却需选用温度系数极高的热敏电阻。

电解液的温度系数随电解液的浓度和温度而变，因此，温度补偿电路的补偿系数需根据实际试样的电解质浓度和温度范围选定。

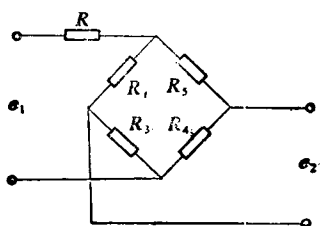


图22.2-11 电导率温度补偿法之一

（热敏电阻补偿电路）

$R$ —电导池的等效电阻  $R_1$ —热敏电阻  $R_2, R_3, R_4$ —精密固定电阻  $e_1$ —稳定的工作电压  $e_2$ —输出信号

热敏电阻需与待测试样保持良好的热接触。通常将热敏电阻设置在电导池内，将其套管（例如不锈钢管）浸在试样里，并紧邻电极套管。

#### 4) 双电导池补偿法（参比测量法）

在如图 22.2-2 所示的交流惠斯顿电桥测量电路中的标准臂  $R_s$  用另一个电导池代替之。此电导池称为参比电导池（简称参比池），它与测量电导池（简称测量池）完全一样，所不同的只是里面充的是代表仪器测量下限（或上限）的电导液，并且是密封的。两个电导池处于等温状态（一种常用的办法是使密封的参比池浸在流通的试样内），温度影响可以在很大程度上得到补偿（因为两个电导池内电解液的浓度不一样，所以不能完全补偿）。

#### 5) 微型计算机补偿法

这是一种最新的方法。通过设置在电导池内的温度敏感元件，将温度信号传送给微型计算机，后者根据预先编制的温度补偿程序对传感器的输出信号进行修正。它比其他任何补偿法更精确，因为在它的温度补偿程序里，已经包括电解液浓度和温度对温度系数的影响。预计这种补偿方法将很快发展成为最主要的手段。

## 2.2 电磁浓度计

电磁浓度计也是以液体电导率作为测量的基

础，但是电化池内没有与液体试样接触的电极，而是通过电磁感应的原理来反映被测溶液的导电变化。对某些待测液体中含有会磨损电极的固体或纤维状物质，或者液体试样对电极有腐蚀性，以及在测量电导率极高的液体试样时，电极电导式仪器的测量精确度很低，在这些情况下，可以用电磁浓度计来解决。

### 2.2.1 测量原理

电磁浓度计主要由两个环形变压器构成，这里以常用的平衡法测量线路为例说明其测量原理。如图 22.2-12 所示，励磁变压器  $T_1$  与测量变压器  $T_2$  通过一支充满被测溶液的玻璃环管  $C_1$  与金属导线绕组  $C_2, C_3$  耦合连接。设  $T_1$  次级线圈上感生的电势为每匝  $E$  伏，则在  $C_1$  和  $C_2$  中的感生电势分别为  $E$  伏和  $w_1 E$  伏。于是，环管回路  $C_1$  中的电流

$$i_1 = \frac{E}{R_l} \quad (22.2-17)$$

如果以滑线电阻  $R_p$  触点位置的上端极限值为零和下端极限值为 100%，并用  $a$  表示触点处于某一位置时的相应百分数，并设  $R_s \gg R_p$ ，则施加于  $R_s$  两端的电压为  $aw_1 E$ 。于是，

$$i_2 = \frac{aw_1 E}{R_s} \quad (22.2-18)$$

由于  $i_1$  与  $i_2$  的方向相反，故测量变压器  $T_2$  的输出电压  $e$  与两个初级回路  $C_1$  和  $C_3$  的安匝数之差有关。在通常采用的测量机构中，将  $T_2$  的输出电压  $e$  放大后驱动一可逆电机，并由它带动滑线电阻  $R_p$  的触点移动，直至  $T_2$  的两个初级回路  $C_1$  和  $C_3$  的安匝数相等、输出电压  $e$  等于零为止。此时，

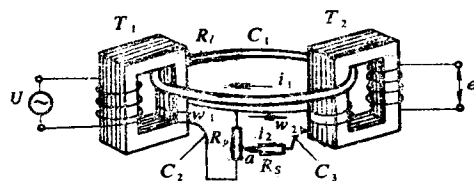


图22.2-12 电磁浓度计工作原理

$$\frac{E}{R_t} \times 1 = \frac{aw_1 E}{R_s} \times w_2 \quad (22.2-19)$$

从上式可得:

$$a = \frac{1}{w_1 w_2} \times \frac{R_s}{R_t} \quad (22.2-20)$$

式(22.2-20)表明,在结构条件不变的情况下,滑线电阻  $R_p$  上的触点位置  $a$  反比于环管中被测溶液的电阻  $R_t$ ,即正比于被测溶液的电导。

### 2.2.2 电磁浓度计传感器的结构

电磁浓度计的传感器有浸入式(参见图22.2-13)和流通式(参见图22.2-14)二种。

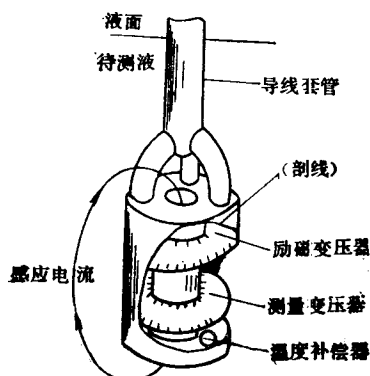


图22.2-13 电磁浓度计浸入式传感器

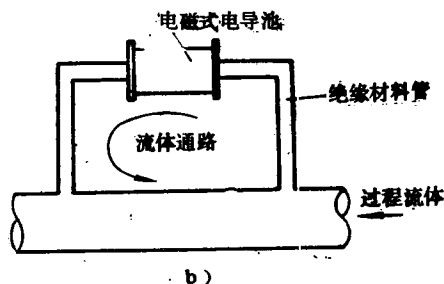
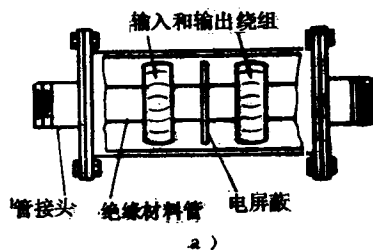


图22.2-14 电磁浓度计流通式传感器及其在管道上的安装方法  
a) 流通式传感器 b) 安装方法

电磁浓度计的流通式电导池常用塑料(例如聚氯乙烯、用玻璃强化的聚酯或环氧树脂)管制作。在抗化学腐蚀性要求更高的情况下,可采用氟塑料。采用这些以塑料管作衬管的不锈钢管制作流通池,能够承受高温、高压和耐强腐蚀性,并且比较经济合算。但应注意同管道法兰绝缘。如图22.2-14所示,变压器设置在构成电导池的管子周围。

浸入式变送器设计成整个浸在待测液体中,结构材料与流通式的相似,但更多采用聚氯乙烯和环氧树脂。在深水测量应用中,可以采用带涂层的钢或阳极极化处理的铝制成的外罩。

励磁变压器的材料应选用高磁通密度的硅钢片,测量变压器应选用高导磁率的优质坡莫合金片。

### 2.2.3 温度影响及其补偿法

电磁式液体分析器同电极电导式仪器一样,测量受温度变化的影响。

常用的温度补偿法是热敏电阻补偿法。如式(22.2-20)所示,图22.2-12中滑线电阻触点  $a$  的位置比例于  $R_s/R_t$  之比,即

$$a = \frac{1}{w_1 w_2} \times \frac{R_s}{R_t} \quad (22.2-20)$$

如果选用温度系数与待测试样液体相似的热敏电阻构成  $R_s$ ,则温度变化的影响可以抵消。当然,热敏电阻应该设置在传感器内邻近电导池并与之保持良好热接触的位置,使热敏电阻的温度尽量同待测试样的温度一样。

### 2.3 电导式气体分析仪

电导式气体分析仪被广泛地用于测量微量酸性或碱性气体。特点是结构简单、灵敏度高、设备费用较低。其测量原理是:使气样通过吸收管,气样中的待测组分被连续通过吸收管的液体试剂所吸收,从而改变了液体吸收剂的电导率。在液体试剂的流路中设置两个相同的电导池,一个测量与气样接触前的液体电导(称为参比电导池),另一个测量流过吸收管之后并同气体分离开的液体电导(称为测量电导池)。两个电导值之差比例于气样中待测组分的浓度。典型电导式气体分析仪的结构如图22.2-15所示。采取双电导池式结构,可以补偿温度和液体吸收剂浓度变化的影响。