

高等学校教材

# 电厂化学仪表

东北电力学院 承慰才 王中甲 编

水利电力出版社

## 内 容 简 介

本书系统介绍了火力发电厂常用的化学分析仪表,叙述了它们的原理、结构、电路以及使用和维护。全书共分五章:电导式分析仪器、电位式分析仪器、电流式分析仪器、光学式分析仪器、气相色谱分析仪。

书中较深入地分析了仪器传感器的工作原理、影响分析准确度的主要因素及解决方法,在此基础上以较大的篇幅对有代表性仪器的结构、分析流程、电路工作原理、仪器校验及使用注意事项作了详细说明。

本书是为应用化学专业(四年制)编写的专业教材,也可供分析仪器或仪器分析专业师生以及在电力工业、化学工程、环境工程、医药卫生等部门从事有关专业工作的技术人员参考。

高 等 学 校 教 材

电 厂 化 学 仪 表

东北电力学院 承慰才 王中甲 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

水利电力出版社印刷厂印刷

\*

787×1092毫米 16开本 13.5印张 300千字

1988年6月第一版 1988年6月北京第一次印刷

印数0001—3600册 定价2.30元

ISBN 7-120-00312-7/TK·54

## 序 言

随着高参数大容量发电机组成为现代电力工业的支柱，火力发电厂中的化学分析和化学监督工作与电厂的安全经济运行、技术进步和环境保护等的关系愈加密切。60年代电厂中那种陈旧落后的分析监督手段已远远不能适应现代电力工业的要求。从70年代起，国内外的科技工作者作了种种努力，将新的分析技术和新型分析仪器引入现代化电厂的化学分析和监督工作中，使之发生耳目一新的变化。因此熟悉这些分析技术，正确使用、维护、管理分析仪器，使其在电力生产中发挥应有的作用，已成为从事电厂管理人员特别是电厂中的化学工作者的重要任务。面对这种新的情况，1978年修订应用化学专业的教学大纲时，在专业课中增设了“电厂化学仪表”课。此后水利电力部教材编审委员会决定组织编写出版《电厂化学仪表》教材。1986年我们根据高校应用化学专业（四年制）教学大纲，在试用多年的教材基础上，编写了这本教材。

本书在内容安排上，从分析原理入手，指出传感器的特性和影响测量的因素，然后对仪器分析流程、电路设置进行叙述。全书在详细剖析分析仪器的基础上，力求在有限的篇幅内阐明分析方法与分析仪器之间的内在联系，以使读者对分析仪器的原理、使用方法有全面了解。

使用本书作教材时，请注意以下几点：

1. 本书虽字数不多，但具有知识覆盖面大的特点。此课程应设置在普通物理、电工学、电子学、普通化学及部分分析化学和电化学之后，否则会发生课程衔接不当和准备知识不足的问题。

2. 本教材是按课程总学时数约60学时编写的（包括实验环节）。为了在规定的篇幅内尽可能多介绍一些新仪器，编写中重点对仪器具有特点的部分加以详述，而对有些内容，例如常见的电路分析等仅作概括说明。如需详细了解，可参考有关书籍。

3. 本教材内容与实际生产有着密切的联系，在教学中，必须充分重视实践环节的作用，实验课不宜太少，实验安排应与课堂教学内容相结合，否则对缺乏实践经验的初学者来说将产生困难，影响教学效果，甚至使学生感到乏味，失去学习的积极性。

本书由承慰才，王中甲编写，重庆大学黄凤楼副教授主审。在编写过程中，得到水利电力部教育司等主管部门，电力系统生产科研单位，兄弟院校的许多同志的帮助和鼓励。安阳电厂王世公、东北电力学院李启中、陈树环、李易玲、滕飞等同志做了许多具体工作，在此对所有给予热情帮助和支持的同志们一并表示衷心感谢。

由于我们的水平有限、经验不足，书中错误和不妥之处在所难免，殷切希望使用本教材的师生、同行专家批评指正。

编者

一九八七年九月

# 目 录

序言

绪论	1
第一章 电导式分析仪器	6
第一节 电导式分析仪器的基本知识	6
一、电导池、电导、电导率及电极常数	6
二、电导池电极常数的测量方法	7
三、影响电导率测量的因素	8
第二节 电导分析仪	10
一、分压式电导率仪	10
二、电磁浓度计	25
三、DD-03(阳)、DD-03A(阴)离子交换器失效监督仪	28
四、DDG-302型工业纯水电导率仪简介	32
第二章 电位式分析仪器	35
第一节 电位式分析方法的基本知识	35
一、原电池、电极电位	35
二、电极的种类	37
第二节 离子选择性电极	37
一、膜电位	38
二、离子选择性电极及分类	39
第三节 参比电极	46
一、氢电极(属第一类电极)	46
二、甘汞电极(属第二类电极)	47
三、银-氯化银电极(属第二类电极)	47
四、固体参比电极	48
五、其它参比电极	48
第四节 离子选择性电极的性能及测定方法	48
一、响应斜率	48
二、检测下限与测量范围	49
三、选择性	50
四、电极内阻	52
五、响应速度	52
六、稳定性	52
七、重现性	54
八、电极寿命	54

第五节 测量电池	54
一、测量电池的电动势	54
二、液接电位的影响	55
三、测量的准确度	56
四、温度对测量的影响	56
第六节 测量电池对变送器的一般要求	57
一、测量电池的内阻与变送器输入阻抗	57
二、电池电动势的标准化变换与离子计的调节电路	58
第七节 pH计	60
一、pHS-2型酸度计	60
二、pHG-21B型酸度计	72
三、DW-101型工业pH计	76
第八节 钠度计	80
一、pNa测定中的几个问题	81
二、钠离子浓度计	84
第九节 数字式通用离子计	89
一、模拟转换部分	89
二、模数转换部分(A/D转换器)	92
三、工作的逻辑过程	97
四、使用方法	98
<b>第三章 电流式分析仪器</b>	102
第一节 DH-52型电化学式水中氧分析器	102
一、测量原理	102
二、影响测量的因素	103
三、组成及各部分的作用	104
第二节 DJ-101型水中溶氧分析器	108
一、工作原理	108
二、组成及作用	109
三、使用和维护	115
第三节 SYY-II型溶氧分析仪	118
一、工作原理	118
二、影响测量的主要因素	119
三、组成	120
四、使用	123
第四节 LA-1型联氨分析仪	124
一、测量原理	125
二、影响仪器灵敏度和精度的因素	125
三、组成及其作用	126
四、使用和维修	130

<b>第四章 光学式分析仪器</b> .....	133
<b>第一节 光学分析法的基本知识</b> .....	133
一、光的本质 .....	133
二、物体的颜色 .....	136
三、光的吸收定律 .....	136
四、影响分析精度的因素 .....	138
<b>第二节 光电比色计和分光光度计的主要部件</b> .....	139
一、光源 .....	140
二、单色光器 .....	140
三、光电元件 .....	143
<b>第三节 751型分光光度计</b> .....	148
一、组成 .....	148
二、调整 .....	155
三、操作方法 .....	157
<b>第四节 721型分光光度计</b> .....	158
一、光路系统 .....	158
二、电路系统 .....	159
三、使用 .....	160
<b>第五节 IGB-04型硅酸根自动分析仪和GDL-03型磷酸根自动分析仪</b> .....	160
一、工作原理 .....	160
二、主要组成和作用 .....	163
三、调整和使用 .....	167
<b>第六节 BF-8061硅酸根监测仪简介</b> .....	168
一、化学系统 .....	168
二、光路系统 .....	169
三、电路系统功能简介 .....	170
<b>第七节 水的浊度及浊度仪</b> .....	170
一、浊度的基本概念 .....	170
二、浊度及其测定 .....	171
三、浊度的单位 .....	176
四、浊度值与测试方法的关系 .....	177
五、无浊水及其制备 .....	177
六、福马胂浊度标准液的配制 .....	177
<b>第八节 原子吸收分光光度计</b> .....	178
一、原子吸收分光光度法的基本原理 .....	178
二、原子吸收分光光度计的组成 .....	179
<b>第五章 气相色谱分析仪</b> .....	186
<b>第一节 色谱分析的基本知识</b> .....	186
一、概述 .....	186

二、基本理论简介 .....	187
三、操作条件的选择 .....	189
第二节 气相色谱仪的组成 .....	191
一、气源和气的净化 .....	191
二、流量控制器和流量计 .....	191
三、进样装置 .....	192
四、色谱柱 .....	193
五、检测器 .....	193
六、恒温箱 .....	198
第三节 102G-D气相层析仪 .....	199
一、主机 .....	199
二、热导池检测电路 .....	203
三、氢焰离子放大器 .....	204
四、温度控制器 .....	207

# 绪 论

分析仪器是测量物质的化学组成、结构及某些物理特性的一类仪器。

物质的化学组成和结构是指一种化合物或混合物是由哪些分子、原子或原子团组成的，这些分子、原子或原子团的含量有多少，它们在物质中是怎样排列或相互之间是怎样结合起来的。

某些物理特性是指与物质组成有密切关系的一些特性，如固体和液体的含水量、气体的湿度、物质的密度、粘度、沸点、凝固点、闪点等等。

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其它任何种类仪器所不能比拟的，其种类繁多，到目前为止，还没有统一的分类方法。

按使用场合不同分析仪器可分为实验室型和在线自动分析型两类；按其作用原理分类可分为：电化学式分析仪器（包括电导式、电量式、电位式），热学式分析仪器（包括热导式、热化学式、热谱式），磁分析仪器（如磁性氧分析器、磁共振波谱仪），光学式分析仪器（包括吸收式、发射式等），射线分析仪器（包括X射线、放射性同位素分析仪），色谱仪（包括气相色谱、液相色谱），电子光学和离子光学式分析仪器（如电子探针、质谱计和离子探针等），物性测定仪（如湿度计、水分计、密度计、粘度计、闪点仪）等等。

在电力系统生产和科学研究的化学分析监督中，主要涉及到电化学式、热学式、光学式、色谱及物性测定仪这几类中的数十种仪器。

分析仪器虽然种类繁多，结构复杂，但都是由几个基本部分构成的，即分析部分（传感器）、信号处理部分（变送器）、显示部分（指示表和记录仪）。

分析部分是仪表的核心，它通常将试样中待分析组分转换成相应的、易测的电信号。有些分析仪器中，分析部分和一些辅助装置一起才能完成转换作用，此时，通常把它们称为分析部分。仪器的技术性能在很大程度上取决于分析部分，因此对这部分的设计、制造、使用和维护必须充分重视。

传感器输出的电信号种类不同，且往往十分微弱，不能直接推动指示、记录和调节装置，需要采用不同的检测电路、放大器等对信号进行变换处理，以满足显示装置的要求，仪器中完成以上功能的部分叫信号处理部分，又称变送器。

对被测参数的显示方法有模拟显示和数字显示两种。模拟显示多数采用动圈式指示仪表、电子电位差计或电子自动平衡电桥；数字显示的器件有辉光数码管、荧光数码管、LED发光二极管、液晶等。此外，还有图象显示，常用的有感光胶片和显象管。

在线分析仪表中，为了实现自动取样、自动分析和控制仪器的工作条件，还需要有一些辅助装置，例如，取样装置、预处理装置、恒温控制器等。辅助装置的性能直接影响仪表的运行。

像人体的感觉器官那样，分析仪器在生产、国防、科学研究中占有十分重要的地位。



许多国家都非常重视这门技术的开发，目前的工作主要集中在以下几方面：新颖的、高性能的传感器的研制，新的科学研究成果和技术的引入及应用，特别是微电脑的引入和应用，可以增强对信号处理的能力，提高自动化水平，使分析工作走向智能化。

应用在电力系统生产和科学研究中的分析仪器已有几十种，主要分布在化学分析实验室、水处理系统和水汽系统的化学监督中。此外，锅炉燃烧中的  $\text{CO}_2$  分析器、 $\text{O}_2$  分析器

表 0-1 大型机组的水汽循环系统化学监控仪表的配置

采样点部位	测定参数	主要作用
凝汽器热井	阳离子电导率	监测凝汽器泄漏
凝结水泵出口	阳离子电导率 溶 氧 pH 电导率或钠、二氧化硅	监测凝汽器泄漏 监视热井除气装置的运行和空气泄漏情况 监测为降低凝汽器腐蚀而添加的氨或其它碱性添加剂的量 监测水质
凝结水处理设备出口	电导率、钠、二氧化硅、pH、 浊度	监控凝结水处理设备的运行工况和出口水水质
除氧器入口	电导率、pH 溶 氧	监测水质 监测空气漏入凝结水
除氧器出口	溶 氧	监控除氧器的运行
省煤器入口 (高压加热器出口)	电导率、阳离子电导率、pH、 钠、二氧化硅 联 氨 浊 度 氨	监测给水水质、加 $\text{NH}_3$ 剂量 监控加 $\text{N}_2\text{H}_4$ 剂量 间接指示转移到给水中的腐蚀产物 与蒸汽中氨比较，指示锅炉腐蚀
汽包下部(炉水)	电导率、钠 二氧化硅 pH 磷 酸 根	监视炉水品质，决定排污 保证蒸汽品质 控制炉水pH，防腐蚀、硅酸盐水解及劣化蒸汽品质，保证磷酸盐处理条件 监控加药量
汽包上部(饱和蒸汽)	阳离子电导率 钠离子、二氧化硅	监督杂质携带和炉水起泡情况
主蒸汽管	阳离子电导率 钠离子、pH、溶解氧、二氧 化硅 氢	监督蒸汽品质 指示锅炉腐蚀速度
高压加热器疏水出口	浊 度	监测加热器腐蚀
低压加热器疏水出口	电导率、钠 二氧化硅、pH	监测水质
发电机冷却水入口	电 导 率	监测水质污染
循环冷却水入口	pH	监控硫酸或盐酸添加量
除盐水箱出口	电导率(或钠、二氧化硅)	监测水质污染

发电机中的  $H_2$  分析器等也得到了广泛的应用。

化学实验室中，最常见的电化学式分析仪器有电导仪、pH计、pNa计、通用离子计、电位滴定仪等；光学式仪器有比色计（如ND-2105型硅酸根分析仪）、分光光度计（72

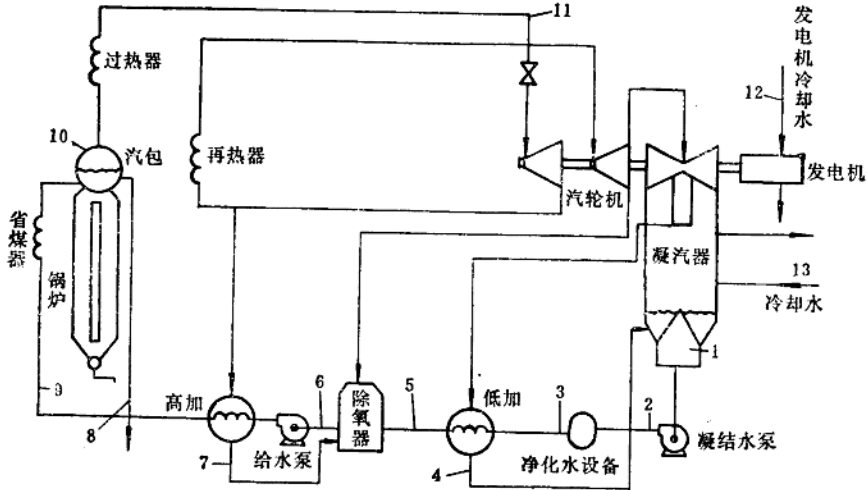


图 0-1 大型机组的水汽循环系统化学监控采样点

- 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—发电机冷却水入口；13—循环冷却水入口

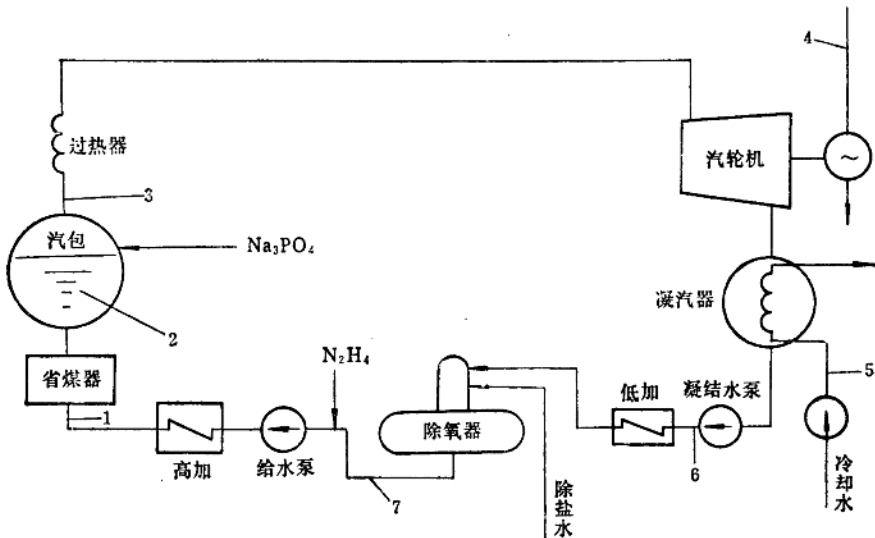


图 0-2 中等容量水汽循环系统化学监控采样点

- 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

型、721型、751型)、浊度仪等;物性测定仪有量热计、粘度计、闪点仪等。此外,还有气相色谱仪、液相色谱仪等。

水汽循环系统中配置的化学监控仪表承担着直接监督水汽品质、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任务,以达到监控给水、凝结

表 0-2 中等容量机组水汽系统监控仪表配置

采样点部位	监测参数	仪表量程范围
凝结水泵出口	溶解氧 阳离子电导率	0~50μg/L 0~20μs/cm(25℃)
除氧器出口	溶解氧 pH 阳离子电导率	0~20μg/L 4~10pH 0~10μs/cm(25℃)
省煤器入口	联氨	0~100μg/L
汽包下部(炉水)	磷酸根 电导率	0~20mg/L 0~100μs/cm(25℃)
汽包上部(饱和蒸汽)	钠离子 硅酸根	4~7pNa 0~100μg/L
循环水泵出口	pH	4~7pH
发电机冷却水入口	电导率	0~10μs/cm(25℃)

表 0-3 水处理系统监控仪表的配置

采样点部位	监测参数	主要作用	仪表量程
澄清器混凝区	pH	监控混凝条件	4~10pH
澄清器出口	浊度 pH	监控澄清器效果	0~20FTU 4~7pH
无阀滤池出口	浊度	监控运行工况	0~5FTU
阳离子交换器出口	电导率(终点计) 钠	监控交换器工况	调整确定 4~7pNa
阴离子交换器出口	二氧化硅 电导率(终点计)	监控交换器工况	0~100μg/L 调整确定
混床出口	二氧化硅 电导率 pH	监控交换器工况和 除盐水质	0~50μg/L 0~1μs/cm(25℃) 4~10pH
酸喷射器出口	酸浓度	监控树脂再生条件	0~5%
碱喷射器出口	碱浓度	监控树脂再生条件	0~8%
中和池	pH	监控排放条件	4~10pH
除盐水箱出口	电导率	监视水污染	0~1μs/cm(25℃)

水、炉水、蒸汽、冷却水（包括循环水和发电机冷却水）的品质，防止结垢、结盐，减缓系统中金属部件的腐蚀，保证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的目的。

现代火力发电厂水汽循环系统在线化学监控仪表的配置可参看图0-1、表0-1和图0-2、表0-2。

现代化的大型机组（单机300MW以上）的水汽循环系统化学监控的采样点的选取和各点监控仪表的配置各厂不一致，图0-1和表0-1是各厂仪表配置状况的总和，这里并不是指每个厂都需配齐这些仪表，仅供参考。图0-2和表0-2所列是中等容量机组（100~200MW）监控仪表的配置概况，专家们普遍认为，在我国当前条件下，应达到图0-2和表0-2所示的监控水平。

水处理系统配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品质，保证净化水设备的安全、经济运行以及按环境保护规定的排放标准监督废液的排放。水处理系统配置的监控仪表可参考图0-3和表0-3。

化学仪表监控工作在火力发电厂中越来越得到重视。配置化学监控仪表，除上述直接目的外，还能检验水净化设备的运行效果，分析异常情况事故原因，为水净化设备和水汽系统防腐措施的改进提供可靠依据。由于化学事故是水汽品质长期不良积累的结果，所以长期的连续的资料积累尤为重要，化学监控仪表配置记录仪就能很好地承担这个任务。

化学监控仪表代替手工分析，不仅是为了节省人力、减轻劳动强度、改善劳动条件，仪表监控在准确、灵敏、及时、连续等方面是手工分析无法比拟的，这对现代化火力发电厂是十分必要的。

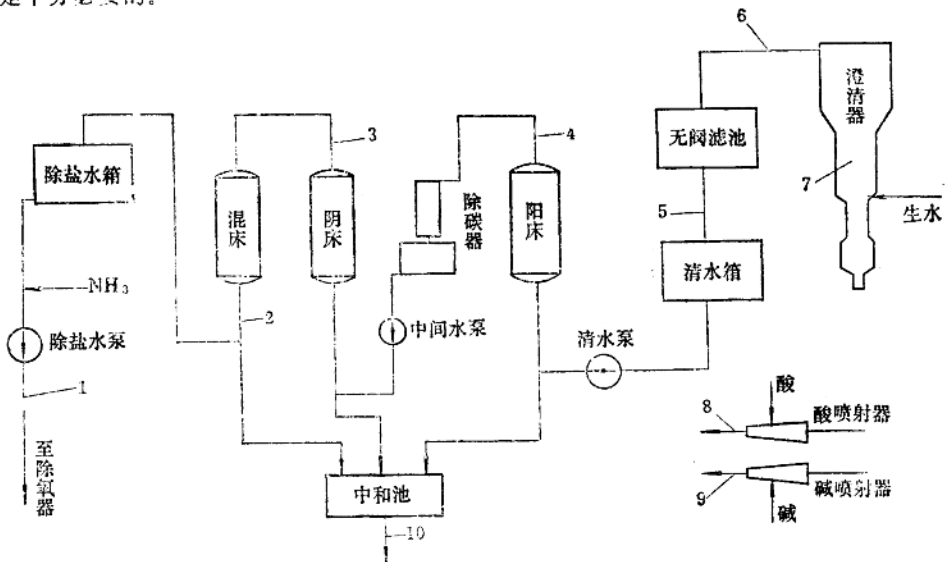


图 0-3 水处理系统化学监控采样点

- 1—除盐水箱出口；2—混床出口；3—阴交换器出口；4—阳交换器出口；5—无阀滤池出口；6—澄清器出口；7—澄清器混凝区；8—酸喷射器出口；9—碱喷射器出口；10—中和池

# 第一章 电导式分析仪器

能导电的物质称为导体，导体可分为两类。第一类导体依靠自由电子的运动导电。例如，金属、石墨和某些金属的化合物等。当电流通过第一类导体时，导体本身不发生化学变化，随着温度升高，其导电能力降低。第二类导体依靠离子在电场作用下的定向迁移而导电。例如，电解质溶液和熔融状态的电解质等。电解质水溶液是最常见的第二类导体。为了使电流通过电解质水溶液，常将两个第一类导体（称为电极）浸入溶液，与溶液一起构成导电通路，当电极上施以外加电压，电极与电解质溶液的界面上便发生电极反应，同时溶液中的正、负离子分别向两电极定向迁移，产生导电现象。与第一类导体相反，随着温度的升高，第二类导体的导电能力增大。常用电导率这个物理量来表示第二类导体的导电能力。测量第二类导体电导率的仪器属于电导式分析仪器。用测量溶液电导来确定电解质溶液含量的方法称为电导分析法。

电导式分析仪器由电导池（传感器）、变送器和显示器三部分组成。电导池按工作原理可分为电极式和电磁感应式两种。电导池的作用是把被测电解质溶液的电导率转换为易测量的电量——一定形状溶液的电导（或电阻）。变送器的作用是把传感器的电阻转换成显示装置所要求的信号形式。变送器常包括前置放大、测量电路、放大器、信号转换部分、校正电路、模数转换等，要视需要而定。显示部分是根据工艺生产和研制所要求的功能来选定或设计的，如模拟显示、数字显示、打印、记录、报警、控制等，其作用主要是把传感器检测来的信号按被测参数数值显示出来。有些仪器还根据电导（或电阻）与溶液浓度的关系，直接按浓度刻度。按变送器中测量电路的不同可分为分压式和电桥式，电桥式又有平衡电桥和不平衡电桥的区别。

电导式分析仪器在火力发电厂水汽监督中使用最早、最广。电导率已作为水质的一项指标，例如，一级化学除盐水电导率（25℃）不大于10μs/cm，一级化学除盐——混床处理水电导率（25℃）不大于0.2μs/cm。

## 第一节 电导式分析仪器的基本知识

### 一、电导池、电导、电导率及电极常数

把两块金属板放在电解质溶液中，就可以构成电导池。若把电源接到两块金属板（电极）上，就有电流流过溶液，溶液所呈现的电阻和金属导体一样可用下式计算

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

式中  $L$ ——电解质溶液导电的平均长度，cm；

$A$ ——电解质溶液导电的有效截面积，cm<sup>2</sup>；

$\rho$ ——电解质溶液的电阻率,  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

不同种类或不同浓度的溶液一般具有不同的电阻率,  $\rho$ 值的大小表示了溶液的导电能力。但是, 习惯上溶液的导电能力用电阻率 $\rho$ 的倒数 $\gamma$ 来度量( $\gamma = \frac{1}{\rho}$ ),  $\gamma$ 称为电导率。另外, 该部分溶液的导电能力也可用电阻的倒数电导 $G$ ( $G = \frac{1}{R}$ )来表示, 其单位为 $S$ 。这样可得出如下关系式

$$G = \frac{A}{L} \gamma \quad (1-1)$$

比值 $\frac{L}{A}$ 称为电极常数, 用字母 $K$ 表示, 则式(1-1)可改写为:

$$\gamma = KG \quad (1-2)$$

式中  $K$ ——电极常数,  $\text{cm}^{-1}$ ;

$G$ ——电导,  $S$ ;

$\gamma$ ——电导率,  $S \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

## 二、电导池电极常数的测量方法

理论上讲, 一个已经确定的电导池, 可以根据两电极的几何尺寸和相对位置, 按相应的公式来计算电极常数。最简单的电导池是由两个面积各为 $A$ , 相距为 $L$ 的平行金属板组成的, 其电极常数可按 $K = \frac{L}{A}$ 来计算。但实际上, 由于溶液导电状况比较复杂, 用几何尺寸决定的面积不能代表真正的导电面积, 尤其是镀铂黑的电极, 所以上述的计算结果只是近似值; 对复杂结构的电导池, 其电极常数的计算, 更只能作为一种粗糙的估计。电极常数的准确值须用实验方法来确定, 电极常数的实测方法有标准电导溶液法和标准电极比较法两种。

### (一) 标准电导溶液法

将已知电导率的标准溶液放入电导池, 用电导仪或者交流电桥测出其电导或电阻值, 根据式(1-2)算出 $K$ 值。

$$K = \frac{\gamma}{G} = \gamma R$$

标准电导溶液是专门配制的氯化钾溶液, 它在某些温度下, 不同浓度的电导率已精确地测出, 并已制成表, 可以方便地查到。

### (二) 标准电极比较法

把已知电极常数为 $K_1$ 的电导池置于某一溶液中, 测出其电导值 $G_1$ (或电阻值 $R_1$ ); 再把未知电极常数的电导池(设其常数为 $K_2$ )置于同一溶液中, 测出其电导值 $G_2$ (或电阻值 $R_2$ ), 因同一溶液电导率是定值, 所以可写出如下关系式:

$$K_2 G_2 = K_1 G_1$$

或

$$\frac{K_2}{R_2} = \frac{K_1}{R_1}$$

故

$$K_2 = \frac{K_1 G_1}{G_2} = \frac{K_1 R_2}{R_1}$$

也可以将电极常数为 $K_1$ 的电导池置于某一溶液中,用电导率仪测出该溶液的电导率 $\gamma_1$ ,然后再将未知电极常数(设为 $K_x$ )的电导池置于同一溶液中,测出其电导值 $G_2$ (或电阻值 $R_2$ ),则未知的电极常数 $K_x$ 可由下式确定:

$$K_x = \frac{\gamma_1}{G_2}$$

或 
$$K_x = \gamma_1 R_2$$

### 三、影响电导率测量的因素

#### (一) 温度对溶液电导率的影响

溶液温度升高,离子水化作用减弱,溶液粘度降低,离子运动阻力减小,在电场作用下,离子的定向运动加快,因而使溶液的电导率增大;反之,溶液温度下降,其电导率减小。在较低浓度时,电导率与温度关系可近似表示为

$$\gamma_t \approx \gamma_{t_0} [1 + \beta_1(t - t_0) + \beta_2(t - t_0)^2] \quad (1-3)$$

式中  $\gamma_{t_0}$ 、 $\gamma_t$ ——溶液温度分别为 $t_0$ 和 $t$ 时的电导率,  $S \cdot cm^{-1}$ ;

$\beta_1$ 、 $\beta_2$ ——溶液的电导率温度系数。

由于 $\beta_2(t - t_0)^2$ 的值很小,可略去不计,式(1-3)可简化为

$$\gamma_t \approx \gamma_{t_0} [1 + \beta_1(t - t_0)] \quad (1-4)$$

一般情况下,在 $0 \sim 50^\circ C$ 范围内,盐类溶液的 $\beta_1$ 平均值为 $0.023 \frac{1}{C}$ ;酸类溶液的 $\beta_1$ 平均值为 $0.016 \frac{1}{C}$ ;碱类溶液的 $\beta_1$ 平均值为 $0.019 \frac{1}{C}$ 。这里需要指出,不同的溶液一般具有不同的电导率温度系数,同一溶液的电导率温度系数一般也要随温度的变化而变化。

电解质溶液的电导率受温度影响较大,即使溶液的浓度不变,溶液的电导率也随着温度的改变而发生明显的变化。所以,若以电导率来表示水的品质或溶液的浓度,必须在一定的温度条件下才有意义。我国电力系统中以 $25^\circ C$ 为基准温度。如果被测溶液的温度偏离基准温度,则对所测得的电导率需进行修正,即换算成基准温度下的数值,否则将造成较大的测量误差。在式(1-4)中令 $t_0$ 为基准温度, $t$ 为被测溶液实际温度, $\gamma_t$ 为溶液温度为 $t$ 时的电导率,则 $\gamma_{t_0}$ 即为溶液在基准温度下的电导率。

工业在线电导率仪表通常在其测量电路中设置温度补偿电路来消除温度的影响。温度补偿的方法较多,在介绍电导分析仪时将加以说明,但须指出,一般的温度补偿措施只是减小温度的影响,很难达到完全补偿。

#### (二) 电导池电极极化对电导率测量的影响

在电极式电导池中,为了测量溶液的电导率,必须有两块金属极板插入溶液中作为测量电极,在两电极之间加上一定的电压,如果所加电压是直流电压,该电导池实际上也是一个电解槽,在电场力的作用下,正离子向负极运动,在负极获得电子变成中性原子,同时负离子向正极运动,在正极放出电子变成中性原子。因为离子放电过程的速率远大于离子迁移的速率,所以在正极附近负离子相对减少,在负极附近正离子相对减少。在两极附近的溶液不能维持电中性,就形成内电场。在溶液中这种由离子浓度分布不均匀产生内电场的现象称为浓差极化。浓差极化所产生的电场方向与外电场方向相反,起阻止离子导电的作用,相当于增大了溶液的电阻,因而引进了误差。

除浓差极化外，还会引起化学极化。化学极化是由于溶液在外电场作用下，在电极上发生化学反应，其反应生成物在电极与溶液间形成一个电势与外加电压方向相反的“原电池”。例如，在 $\text{CuSO}_4$ 溶液中，铜在阴极析出成为铜电极，氧在阳极析出成为氧电极，形成 $\text{O}_2|\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ 原电池，其电势称为极化电势，极化电势的极性与外加电压相反，等效地增加了溶液的电阻，同样会给测量带来误差。

化学反应的生成物（如某些气体的气泡）附着在电极表面，使溶液与电极的有效接触面积减小，导致电导值减小，也等效地增加了溶液的电阻，造成测量误差。

采用交流电源作为电导池的电源，可减小电极极化带来的测量误差。在交变电场的作用下，两电极的极性不断改变，溶液中交替地进行着相反的过程，可维持两电极附近正负离子的平衡，又可以避免两电极表面产生大量的生成物；既减小了浓差极化又削弱了化学极化带来的影响。一般说来，溶液越浓，越易极化，采用的交流电源的频率相应地要高，才能取得较好的效果。但电源频率过高会增大电极系统的电容的影响，造成测量误差。因此在有些电导仪中设有高、低频电源，供测量不同浓度溶液时选择。

把铂电极表面制成铂黑，可大大增大其有效面积，使电极表面的电流密度显著下降，在被测液是浓溶液时能有效地削弱化学极化的影响。但铂黑电极表面有吸附溶质的作用，易造成浓差极化，所以在测量稀溶液时不宜采用。

### （三）电极系统的电容对电导率测量的影响

当电导池用交流电作电源时，电导池就不能看作一个纯电阻元件，还要呈现出电容。其中，电极和溶液接触处的两层电荷之间的电容与溶液电阻相串联，叫静电容；因电荷的互相迁移及电荷对于电极的迁移所形成的电容，与溶液电阻相并联，叫电解质电容；至于两极板之间的几何电容，因数值很小，可忽略不计。这样，电导池的等效电路可画成图 1-1 的形式。图中 $R_1$ 和 $R_1'$ 表示电极极化等效电阻； $R_x$ 为电解质溶液的电阻； $C_1$ 和 $C_1'$ 为静电容； $C_0$ 为电解质电容。

电源的频率越高， $C_1$ 、 $C_1'$ 呈现的容抗越小，对于 $R_1$ 、 $R_1'$ 的旁路作用越大，流过溶液电阻 $R_x$ 的电流与电压之间的相移就越小， $C_1$ 和 $R_1$ 、 $C_1'$ 和 $R_1'$ 并联后所占的分压比就越小。因而提高电源频率对削弱 $R_1$ 、 $R_1'$ 、 $C_1$ 、 $C_1'$ 的影响是有利的。但频率过高，电解质电容 $C_0$ 的作用突出出来，传输电缆分布电容的影响也更为明显，从而使流过 $C_0$ 和电缆分布电容的电流增大，给测量带来不利影响。在一些电导率仪中，增设电容补偿电路，以减少 $C_0$ 和电缆分布电容的影响。某些在线电导仪中，因连接电导池和变送器的电缆较长，所以较少采用高频电源。

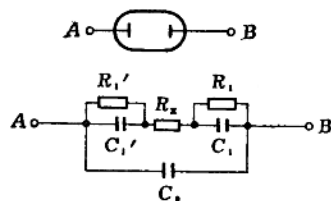
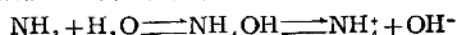


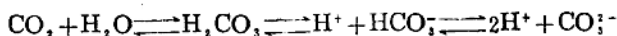
图 1-1 电导池的交流等效电路

### （四）一些可溶性气体对溶液电导率的影响

火力发电厂的工作介质（水、汽）中溶解了某些气体，如氨、二氧化碳、一氧化氮等，它们与水分子作用后能产生离子，其化学反应式如下：



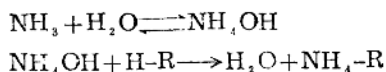




氨气溶于水成为弱碱性溶液，二氧化碳溶于水成为弱酸性溶液，这就增强了溶液的导电能力，使溶液电导率增加。例如锅炉的蒸汽、汽轮机的凝结水由于上述原因可致使电导率的示值大十倍，甚至几十倍。由于对锅炉给水加氨处理和采用联氨除氧等措施，氨不可避免地进入水、汽系统，当用电导分析法监测蒸汽和凝结水中的含盐量时，必须消除这些可溶性气体对电导率的影响。

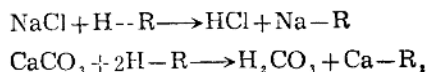
加热沸腾几乎可以从水中排出全部二氧化碳和一氧化氮，也能逸出一部分氨气，但水样被浓缩，浓缩倍率不易稳定。用净化空气冲入水样，也可使水样中的二氧化碳和一氧化氮析出。但采用上述两种方法需要增加设备和维护工作量，又因蒸汽中一氧化氮含量较低，二氧化碳对电导率的影响不如氨那样大，所以在电厂中一般很少采用上述除气方法。

用离子交换技术除氨是目前最好的除氨方法，其化学反应为：



式中的H-R是强酸型阳离子树脂。

进行上述反应的同时，阳离子树脂还与水中各种盐类的正离子进行交换，其反应式为：



反应结果使蒸汽凝结水变成了酸性溶液，它比中性盐溶液的电导率大，平均放大倍率在3.1~3.3倍之间，一般取3.2作为换算常数。

在盐量表的传感器前装一个小型离子交换柱（内装国产732树脂250~300g），可达到除氨的目的，这种交换柱一般可使用1~2月。采用上述方法测得的水溶液电导率称为阳离子电导率。

## 第二节 电导分析仪

### 一、分压式电导率仪

#### (一) 分压式电导率仪的测量原理

分压式电导率仪的测量原理如图1-2所示。从图中看出，溶液电阻 $R_x$ 与分压电阻 $R_m$ 构成分压电路，交流电源加在 $R_m$ 和 $R_x$ 上，取 $R_m$ 上的分压送到放大器进行放大，由指示仪表

显示出 $E_m$ 的值。在放大器的输入阻抗远大于 $R_m$ 的条件下， $E_m$ 和溶液的电导率有如下关系：

$$E_m = \frac{ER_m}{R_m + R_x} \quad (1-5)$$

由式(1-2)得到

$$R_x = \frac{K}{\gamma} \quad (1-6)$$

将式(1-6)代入式(1-5)得到

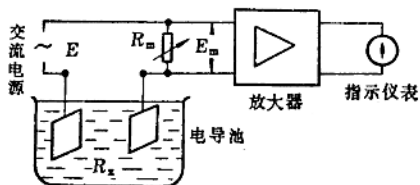


图 1-2 分压式电导率仪原理示意

$E$ —交流电源； $R_m$ —分压电阻； $R_x$ —溶液电阻； $E_m$ — $R_m$ 上的电压