

# 在线分析仪器仪表手册



“国家” 十一五重点技术手册

作者简介：刘君华(1980-)，男(汉族)，河北省石家庄市人，河北先河环保科技股份有限公司 主要研究工作是环境检测技术及仪器，精密测试技术及工业自动化控制仪器等。

E-mail: [ljhc51@126.com](mailto:ljh51@126.com)

整理日期：2010. 7. 3;

## 目录

1 在线分析仪表基础知识.....	2
2 红外线气体分析仪.....	4
3 热导式气体分析仪.....	9
4 顺磁式氧分析仪.....	14
5 微量氧分析仪（燃料电池式）.....	26
6 氧化锆分析仪.....	28
7 微量水分仪.....	34
8 总碳氢分析仪.....	37
9 在线色谱分析仪.....	38
10 硫分析仪.....	49
11 工业 PH 计.....	57
12 工业电导率测量仪.....	61
13 溶解氧分析仪（Dissolved Oxygen）.....	63
14 在线余氯分析仪.....	65
15 浊度计.....	68
16 氧化还原电位计（ORP）.....	70
17 硅酸根分析仪.....	72
18 工业钠度计.....	75
19 污染指数测量仪.....	76
20 在线分析仪表的取样预处理系统及掩蔽体.....	77

## 1 在线分析仪表基础知识

在线分析仪器(on-line analyzers), 又称过程分析仪器(process analyzers), 或质量监测仪表(quality monitoring instrument), 是指直接安装在工业生产流程或其它源液体现场。对被测介质的组成或物性参数进行自动连续测量的仪器。在线分析仪器广泛应用于工业生产的实时分析和环境质量及污染排放的连续监测。国内早期的在线仪器起步于五十年代, 应用于六十年代, 脱胎于现场的就地仪表; 因许多仪表受制现场人文环境和物理环境, 不便于人长期观察, 而测量数据又很重要, 必须取得间隙数据和不间断数据, 所以就想到了现场数据信号的传输, 于是便诞生了在线仪器。在线分析仪器是从在线仪器逐步分化出来的。到如今, 它依然是仪表中的一路旁支…在线分析仪器, 而与实验室分析并行不悖。随着国内实验室分析仪器化程度的不断提高, 特别是工业化应用程序较高的现代企业实验室, 实验室分析实际上已经涵盖了大部分在线分析仪器, 只是许多分析仪器缺少信号输出且在取样频率上无法做到在线分析仪器的即时化管理模式。也就是说: 你的分析仪, 只要有 4…20mA 输出电路板, 改进你的进样模式, 安装好接受终端, 它就是在线分析仪。国产第一台在线分析仪是六十年代生产的属于热工仪表的红外烟道分析仪…CO<sub>2</sub>。

分析仪表是对物质的成分及性质进行分析和测量的仪表。在现代工业生产过程中, 必须对生产过程的原料、成品、半成品的化学成分(比如水分含量、氧分含量)、密度、Ph 值、电导率、等进行自动检测并参与自动控制, 以达到优质高产、降低能源消耗和产品成本, 确保安全生产和保护环境的目的。

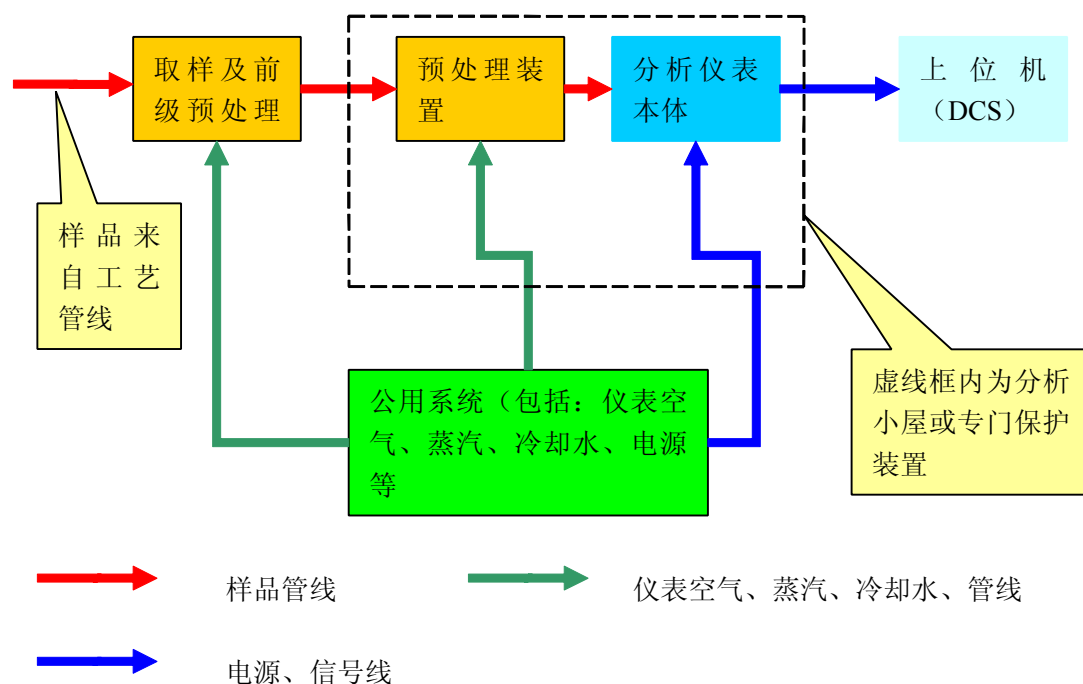
### 1.1 在线分析仪表及在线分析系统的构成

分析的方法有两种类型, 一种是定期采样并通过实验室测定的实验分析方法(这种方法所用到的仪表称为实验室分析仪表或离线分析仪表)。另一种是利用仪表连续测定被测物质的含量或性质的自动分析方法(这种方法所用到的仪表称为过程分析仪表或在线分析仪表)。分析仪表基于多种测量原理, 在进行分析测量时, 需要根据被测物质的物理或化学特性来选择适当的检测手段和仪表。

按照使用场合来分, 分析仪表又分为实验室分析仪表、在线分析仪表(有些书中也叫过程分析仪表、自动分析仪表)。在线分析仪表都采用现场安装方式, 它可以自动采样、预处理, 自动分析、信号处理以及远传, 是专门用于生产过程的检测和控制, 在过程控制中起着常规仪表不可替代的重要作用。在线分析仪表(on-line analyzers) 又称过程分析仪表(process analyzers), 是指直接安装在工艺过程中, 对物料的组成成分或物性参数进行自动连续分析的一类仪表。

通常在线分析仪表(一般安装在分析小屋或专门的保护装置中)和样品(有气体、液体、固体)预处理装置(一般安装在取样点附近)共同组成一个在线测量系统, 以保证良好的环境适应性和高可靠性, 其典型的基本组成图如下图所示。

取样装置从生产设备中自动快速地提取待分析的样品, 前级预处理装置对该样品进行初步冷却、除水、除尘、加热、气化、减压和过滤等处理, 预处理装置对该样品进行进一步冷却、除水、除尘、加热、气化、减压和过滤等处理, 还实现流路切换、样品分配等功能, 为分析仪表提供符合技术要求的样品。公用系统为整个系统提供蒸汽、冷却水、仪表空气电源等。样品经分析仪表分析处理后得到代表样品信息的电信号通过电缆远传到 DCS。



## 1.2 在线分析仪表的分类

按测定方法分：光学分析仪器、电化学分析仪器、色谱分析仪器、物性分析仪器、热分析仪器等。

按被测介质的相态分：气体分析仪和液体分析仪。其中气体分析仪包括红外线分析仪、热导式气体分析仪（氢表、氩表）、氧化锆、磁力机械氧分析仪、热磁式氧分析仪、磁压式氧分析仪、激光烟气分析仪、折射仪、硫比值分析仪、微量水、微量氧、CEMS 烟气分析仪、烃分析仪、色谱分析仪、质谱分析仪、拉曼光谱分析仪等等。

液体分析仪表主要是常见的水分析仪表包括 PH 计、电导仪、COD、DO、TOC、ORP、浊度计、氨氮分析仪、水中油、余氯分析仪等等。

以上分类方法不是绝对的，比如电容式微量水分仪既可以测量气体中的微量水分又可以处理液体中的微量水分。但是习惯上把它归在气体分析仪表中。

## 1.3 在线分析仪表常用的浓度单位

在线分析中气体浓度的表示方法有：摩尔分数、体积分数、质量浓度、质量分数、物质的量浓度等。在线分析仪表中最常用的是体积分数。

**摩尔分数**——即待测组分的物质的量与混合气体中各组分物质的量的总和之比。

常用的单位是%、 $10^{-6}$ 、 $10^{-9}$ ，即我们以前常用的% vol(摩尔百分比)、ppm mol、ppb mol。

**体积分数**——即待测组分的体积与混合气体中各组分体积的总和之比。

常用的单位是%、 $10^{-6}$ 、 $10^{-9}$ ，即我们以前常用的% vol(体积百分比)、ppm vol、ppb vol。

**对于理想气体来说，摩尔分数=体积分数，因为在标准状态下 1 mol 任何气体的体积都是 22.4 升。**

**质量浓度**——即待测组分的质量与混合气体（或液体）的体积之比。

常用的单位是  $\text{kg/m}^3$ 、 $\text{g/m}^3$ 、 $\text{mg/m}^3$ 、 $\text{mg/l}$ 、 $\mu\text{g/l}$ 。

**质量分数**——即待测组分的质量与混合气体（或液体）中各组分的质量总和之比。

常用的单位是%、 $10^{-6}$ 、 $10^{-9}$ ，即我们以前常用的% wt(质量百分比)、ppm wt、ppb wt。

气体分析中，一般不单独使用质量分数表示方法，仅用于气体和液体混合物浓度之间的相互换算。

气体浓度单位换算表 1 (20℃、101.325KPa 下, 空气中)

浓度单位	换算后单位	需乘的换算系数	说明
mg/m <sup>3</sup>	μg/L	1	M——气体组分的摩尔质量, g
	ppm vol	24.04/M	24.04——20℃, 101.325KPa 下, 1mol 气体分子的体积, L, 24.02=22.4 × 【(273.15+20) ÷ 273.15】
	ppm wt	0.8301	0.8301=24.04 ÷ 28.96 28.96——干空气的摩尔质量, g
ppm vol	mg/m <sup>3</sup>	M/24.04	
	μg/L	M/24.04	
	ppm vol	M/28.96	
ppm wt	mg/m <sup>3</sup>	1.2047	1.2047=1 ÷ 0.8301
	μg/L	1.2047	
	ppm vol	28.96/M	

注: 如 ppm wt (20℃, 空气中) 为 ppm wt (20℃, 混合气体中) 时, 用  $M_{\min}$  代替 28.96 即可,  $M_{\min}$  为混合气体的平均摩尔质量, g。

#### 1.4 在线分析仪表的主要性能指标

在线分析仪表的性能指标含义广泛, 但大体上可以分成两类。

一类性能指标与仪器的工作范围和工作条件有关。工作范围主要是指测量对象、测量范围等; 工作条件包括环境条件、样品条件、供电供气要求, 仪表的防爆性能和防护等级等。

另一类性能指标与仪器的分析信号, 即仪器的响应值有关。这类指标主要有灵敏度、检出限、重复性、准确度、分辨率、稳定性、线性范围、响应时间等。

**检出限 (limit of detection)**——是指能产生一个确证在样品中存在被测物质的分析信号所需的该物质的最小含量或最小浓度, 是表征和评价分仪器检测能力的基本指标。

**重复性 (repeatability)**——又称重复性误差。重复性误差是指仪器在操作条件不变的情况下, 多次分析结果之间的偏差。

**精密度**——是指多次重复测定同一量时各次测定值之间彼此相符合的程度, 表示测定过程中随机误差的大小, 一般用标准偏差表征。

**仪器的准确度 (accuracy)**——是指在一定测量条件下, 多次测定的平均值与真值相符合的程度, 表示仪器的指示值接近真值的能力。仪器的准确度有称精确度, 简称精度。

**分辨率 (resolution)**——又称分辨力或分辨能力, 是指仪器能区分开最邻近示量值的能力。

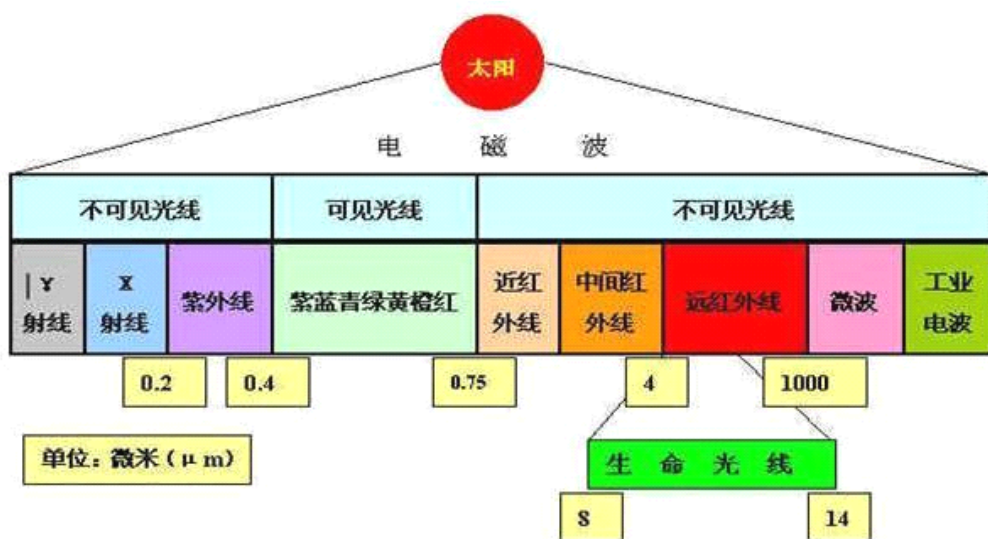
**稳定性**——是指在规定的条件下, 仪器保持其计量特性不变的能力。分析仪器的稳定性, 主要是指分析仪器响应值随时间的变化特性。稳定性可用噪声和漂移来表征。

**线性范围**——是指校正曲线所跨越的最大线性区间, 用来表示对被测组分含量或浓度的适应性。仪器的线性范围越宽越好。

**线性度**——又称线性度误差或非线性误差, 一般是指仪表的输出曲线与相应直线之间的最大偏差, 用该偏差与仪器量程的百分数表示。

## 2 红外线气体分析仪

红外线是一种看不见的光, 其波长范围为 0.78—1000 微米。它在红光界限以外, 所以得名红外线。红外线可分为三部分, 即近红外线, 波长为 0.75~1.50 μm 之间; 中红外线, 波长为 1.50~6.0 μm 之间; 远红外线, 波长为 6.0~1000 μm 之间。



可见光光谱线



太阳光谱图

**波长**——在光的传播方向上，相邻两光波同相位点间的距离称为波长。

**波数**——波数是描述红外辐射的一个参量，是指每厘米长度内所含红外波的数目。

**频率**——单位时间内光波振动的周数。

**光子能量**——光波以辐射的形式发射、传播或接受的能量，用 E 表示，单位为 J。

**特征吸收波长**——在近红外波段和中红外波段，红外辐射能量较小，不能引起分子中电子能级的跃迁，而只能被样品分子吸收，引起分子振动能级的跃迁，所以红外吸收光谱也称分子振动光谱。当某一波长红外辐射的能量恰好等于某种分子振动能级的能量之差时，才会被该种分子吸收，并产生相应的振动能级跃迁，这一波长便称为该种分子的特征吸收波长。

### 2.1 红外线气体分析仪的基本原理

其工作原理是基于某些气体对红外线的选择性吸收。红外线分析仪常用的红外线波长为 2~12μm。简单说就是将待测气体连续不断的通过一定长度和容积的容器，从容器可以透光的两个端面的中的一个端面一侧入射一束红外光，然后在另一个端面测定红外线的辐射强度，然后依据红外线的吸收与吸光物质的浓度成正比就可知道被测气体的浓度。本项目中采用的是 ABB A02000 系列仪表，配以 URAR26 红外模块。

**朗伯—比尔定律**——其物理意义是当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时，其吸光度与吸光物质的浓度及吸收层厚度成正比。这就是红外线气体分析仪的测量依据。

### 2.2 红外线气体分析仪的特点

#### 1、能测量多种气体

除了单原子的惰性气体和具有对称结构无极性的双原子分子气体外，CO、CO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 等无机物、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等烷烃、烯烃和其他烃类及有机物都可用红外分析器进行测量；

#### 2、测量范围宽

可分析气体的上限达 100%，下限达几个 ppm 的浓度。进行精细化处理后，还可以进行痕量分析；

#### 3、灵敏度高

具有很高的监测灵敏度，气体浓度有微小变化都能分辨出来；

4、测量精度高

一般都在 $\pm 2\%FS$ ,不少产品达到 $\pm 1\%FS$ 。与其他分析手段相比,它的精度较高且稳定性好;

5、反应快

响应时间一般在 10S 以内

6、有良好的选择性

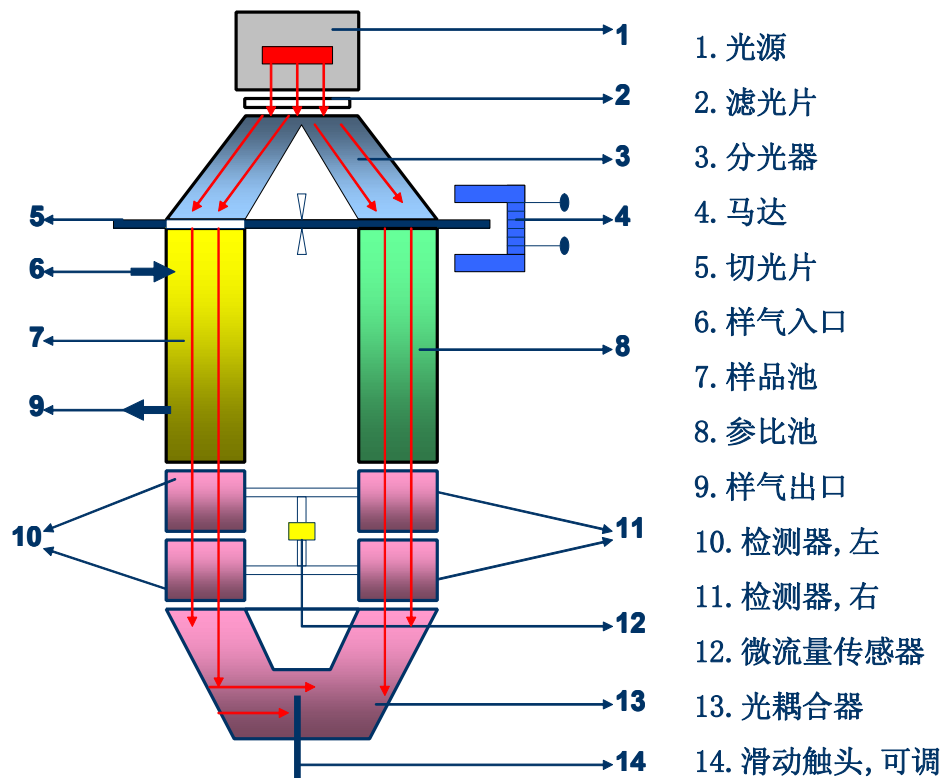
红外分析器有很高的选择性系数,因此它特别适合于对多组分混合气体中某一待分析组分的测量,而且当混合气体中一种或几种组分的浓度发生变化时,并不影响对待分析组分的测量。

2.3 红外分析仪基本结构及主要部件

红外线气体分析仪一般由气路和电路两部分组成,它的气路和电路的联系部件也是核心部分是发送器,发送器是红外分析仪的“心脏”部分,它将被测组分浓度的变化转为某种电参数的变化,并通过相应的电路转换成电压或电流输出。发送器由光学系统和检测器两部分组成,主要构成部件有如下一些,红外辐射光源、气室和滤光元件、检测器

测量原理

一个是测量室,一个是参比室。两室通过切光板以一定周期同时或交替开闭光路。在测量室中导入被测气体后,具有被测气体特有波长的光被吸收,从而使透过测量室这一光路而进入红外线接收气室的光通量减少。气体浓度越高,进入到红外线接收气室的光通量就越少;而透过参比室的光通量是一定的,进入到红外线接收气室的光通量也一定。因此,被测气体



常见红外线气体发送器示意图

浓度越高,透过测量室和参比室的光通量差值就越大。这个光通量差值是以一定周期振动的振幅投射到红外线接收气室的。接收气室用几微米厚的金属薄膜分隔为两半部,室内封有浓度较大的被测组分气体,在吸收波长范围内能将射入的红外线全部吸收,从而使脉动的光通量变为温度的周期变化,再可根据气态方程使温度的变化转换为压力的变化,然后用电容式

传感器来检测，经过放大处理后指示出被测气体浓度。

## 2.4 发送器主要部件

### 光源

按光源的结构分类，可分为单光源和双光源两种。按发光体分类，主要有以下几种：合金发光源、陶瓷光源、激光光源

### 切光片

切光片的作用是把辐射光源的红外光变成断续的光，即对红外光进行调制。调制的目的是使检测器产生的信号成为交流信号，便于放大器放大，同时改善检测器的响应时间特性。

### 气室

红外分析仪中的气室包括测量气室、参比气室、和滤波气室，他们的结构基本相同，都是圆筒形，两端都是用晶片密封。气室要求内壁光洁度高，不吸收红外线，不吸附气体，化学性能稳定。气室的材料采用黄铜镀金、玻璃镀金或铝合金，内壁表面都要求抛光。金的化学性能极为稳定，气室的内壁永远也不氧化，所以能保持很高的反射系数。气室常用的窗口材料有：氟化锂 透射限为  $6.5\mu\text{m}$ 、氟化钙 透射限为  $13\mu\text{m}$ 、蓝宝石 透射限为  $5.5\mu\text{m}$ 、熔凝石英 透射限为  $4.5\mu\text{m}$ 、氯化钠 透射限为  $25\mu\text{m}$ 。参比气室和滤波气室是密封不可拆的。测量气室有可能受到污染，采用橡胶密封，注意维护和定期更换，晶片上沾染灰尘、污物、起毛都会引起灵敏度下降，测量误差和零点漂移增大，因此必须保持晶片的清洁，可用擦镜纸或绸布擦拭，注意不要用手接触晶片表面。

### 滤光片

滤光片是一种光学滤波元件。它是基于各种不同的光学现象（吸收、干涉、选择性反射、偏振等）而工作的。采用滤光片可以改变测量气室的辐射能量和光谱成分，可消除或减少散射和干扰组分吸收辐射的影响，可以使具有特征吸收波长的红外辐射通过。干涉滤光片是一种带通滤光片，根据光线通过薄膜时发生干涉现象而制成。干涉滤光片可以得到较窄的通带，其透过波长可以通过镀层材料的折射率、厚度及层次等加以调整。

### 检测器

薄膜电容检测器、半导体检测器、微流量检测器。

#### 薄膜电容检测的工作原理, 特点.

薄膜电容检测器又称薄膜微音器，由金属薄膜动极和定极组成电容器，当接收气室的气体压力受红外辐射能的影响而变化时，推动电容动片相对于定片移动，把被测组分浓度变化转变成电容量变化。

特点：温度变化影响小、选择性好、灵敏度高。缺点是薄膜易受机械振动的影响，调制频率不能提高，放大器制作比较困难，体积较大等。

#### 半导体检测器的工作原理, 特点

半导体检测器是利用半导体光电效应的原理制成的，当红外光照射到半导体上时，它吸收光子能量使电子状态发生变化，产生自由电子或自由孔穴，引起电导率的变化，即电阻值的变化，所以又称为光电导率检测器或光敏电阻。

特点：结构简单、制造容易、体积小、寿命长、响应迅速。可采用更高的调制频率，使放大器的制作更为容易。它与窄带干涉滤光片配合使用，可以制成通用性强快速响应的红外检测器，改变测量组分时，只需改换干涉滤光片的通过波长和仪表刻度即可。其缺点是铽化钬受温度变化影响大。

#### 微流量检测器原理、特点

微流量检测器是一种测量微小气体流量的新型检测器件，其传感元件是两个微型热丝电阻，和另外两个辅助电阻构成惠斯通电桥。热丝电阻通电加热至一定温度，当气体流过时，带走部分热量使热丝冷却，电阻变化，通过电桥转变成电压信号。

特点：价格便宜、光学系统体积缩小、可靠性、耐振性等性能都提高。

## 2.5 红外线气体分析仪结构类型

从是否把红外光变成单色光来划分，可以分为：分光型（色散型）和不分光型（非色散型）。

**分光型的优点：**选择性好、灵敏度高；缺点是分光后能量小，分光系统任一元件的微小位移都会影响分光的波长。

**不分光型的优点：**灵敏度高、具有叫高的信号/噪声比和良好的稳定性。缺点是待测样品各组分间有重叠的吸收峰时会给测量带来干扰。

从光学系统来划分，可分为双光路和单光路两种

**双光路** 从两个相同的光源或者精确分配的一个光源，发出两路彼此平行的红外光束，分别通过几何光路相同的分析气室、参比气室后进入检测器。

**单光路** 从光源发出的单束红外光，只通过一个几何光路。但是对于检测器而言，还是接受两个不同波长的红外光束，只是在不同的时间内到达检测器而已，它是利用调治盘的旋转，将光源发出的光调制不同波长的红外光束，轮流通过分析气室送往检测器，实现时间上的双光路。

从采用的检测器类型来划分，目前主要有**薄膜电容检测器、半导体检测器、微流量检测器**。

## 2.6 红外线气体分析仪调校的主要内容和要求

**相位平衡调整** 调整切光片轴心位置，使其处在两束红外光的对称点上。要求切光片同时遮挡或同时漏出两个光源，即所谓同步，使两个光路作用在检测器室两侧窗口上的光面积相等。

**光路平衡的调整** 调整参比光路上的偏心遮光片，改变参比光路的光通量，使测量、参比两光路的光能量相等。

**零点和量程校准** 分别通零点气和量程气，反复校准仪表零点和量程。

## 2.7 常见故障及处理

红外线气体分析仪种类很多，故障和处理方法也不尽相同，下表列出了一些常见的故障及其处理方法，供参考：

### 红外线气体分析仪常见故障及处理方法

现象	原因	处理方法
仪表指示回零	切光马达启动力矩不足 切光马达坏 电源未接通 检测器电容短路	检查切光马达和切光片 更换切光马达 检查通电 检查确认，返厂修理
仪表指示满度	连接电缆断路 双光路中的一组光源断路 参比电压单端与地短路	检查电缆并修理 检查并修理光路 检查并清除
仪表灵敏度下降	元件老化 电压下降 前置放大器接触不良 检测器漏气 光源老化 光路透镜污染	更换 检查电源稳压 清洁接插件并使接触良好 返厂修理 更换发热丝 擦拭透镜或抛光
仪表零点连续正漂	测量气室被污染或腐蚀 晶片上有尘埃 滤波气室漏气 测量气室漏气	清洗或返厂修理 用擦镜纸擦拭 检查密封并重新充气 检查密封
	马达和切光片啮合不好	重新啮合减速齿轮

仪表指示出现摆动 干扰	切光片松动 电路系统滤波电容坏 稳压电源不稳定 电路系统接地不良	检查紧固 更换滤波电容 检查并修理稳压电源 检查接插件
----------------	---	--------------------------------------

**光路不平衡干扰:**

一台红外线气体分析仪预热后通入氮气时，输出很大，这是由于切光片相位不平衡及光路不平衡引起，因此只要调整相位调节旋钮使输出达到小，再调整光路平衡旋钮使输出最小即可。然后同零点气和量程气，反复校准仪表零点和量程。

**水分干扰:**

零点气中若有水分，红外线气体分析器标定后，会引起负误差，在近红外区域，水有连续的特征吸收波谱，若标定用的零点气中含有水分时，将造成仪器的零位的负偏，标定后仪器示值必然比实际值偏低，从而起负误差。

**温度变化的干扰:**

红外线气体分析仪检测过程需要在恒定的温度下进行。环境温度发生变化将直接影响红外光源的稳定，影响红外辐射的强度，影响测量气室连续流动的气样密度，还将直接影响检测器的正常工作。如果温度大大超过正常状态，检测器的输出阻抗下降，导致仪器不能正常工作，甚至损坏检测器。红外分析仪内部一般有温控装置及超温保护电路，即使如此，有的仪器示值特别是微量分析仪器，亦可观察出环境温度变化对检测的影响，在夏季环境温度较高时尤为明显。在这种情况下，需改变环境温度，设置空调是一种解决办法。

**大气压力波动的干扰:**

大气压力即使在同一个地区、同一天内也是有变化的。若天气骤变时，变化的幅度较大。大气压力的这种变化，对气样放空流速有直接影响。经测量气室后直接放空的气样，会随大气压力的变化使气室中气样的密度发生变化，从而造成附加误差。

### 3 热导式气体分析仪

热量传递的三种方式：热对流、热辐射、热传导。热传导系数是对物质导热能力大小的量度，热传导系数很大的物体是优良的热导体；而热传导系数小的是热的不良导体或为热绝缘体。

#### 3.1 相对热传导系数

气体热传导系数的绝对值很小，而且基本在同一数量级内，彼此相差并不十分悬殊，因此工程上通常采用“相对热传导系数”这一概念。所谓相对热传导系数是指各种气体的热传导系数与相同条件下空气热传导系数的比值。

**几种气体在 0℃时的相对热传导系数**

气体名称	相对热导率 $\lambda/\lambda_{\text{空气}}$	气体名称	相对热导率 $\lambda/\lambda_{\text{空气}}$
空气	1.000	一氧化碳	0.964
氢	7.130	二氧化碳	0.614
氧	1.015	二氧化硫	0.344
氮	0.998	氨	0.897

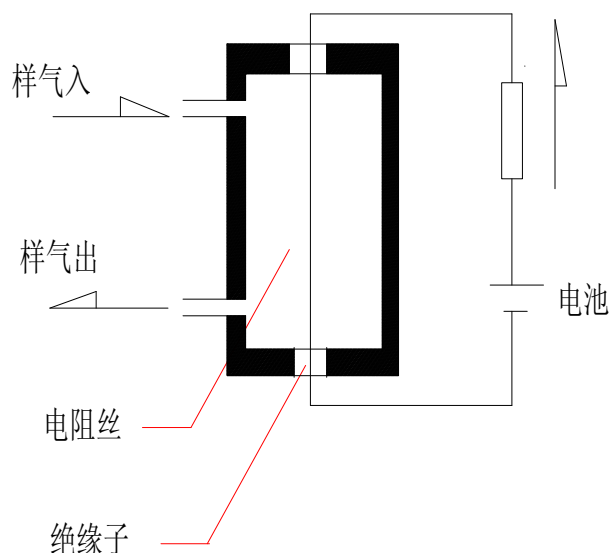
氨	5.91	甲烷	1.318
硫化氢	0.538	乙烷	0.807

从表中可以看出  $H_2$  的导热系数特别大，是一般气体的 7 倍多。在测量时必须满足以下两个条件，一是待测组分的导热系数与混合气体中其他组分的导热系数相差要大，越大越灵敏；另一个是要求其他各组分的导热系数相等或十分接近。这样混合气体的导热系数随被测组分的体积含量变化而变化，因此只要测量出混合气体的导热系数便可得知被测组分的含量。在化肥企业中常用的氢含量分析仪采用的就是这个原理。

### 3.2 热导式气体分析仪的基本原理

热导式气体分析仪是一种物理类的气体分析仪表。它根据不同气体具有不同热传导能力的原理，通过测定混合气体导热系数来推算其中某些组分的含量。这种分析仪表简单可靠，适用的气体种类较多，是一种基本的分析仪表。热导式气体分析仪的应用范围很广，除通常用来分析氢气、氨气、二氧化碳、二氧化硫和低浓度可燃性气体含量外，还可作为色谱分析仪中的检测器用以分析其他成分。本项目中采用的重庆川仪九厂的 PA200—ROD 热导式气体分析仪。

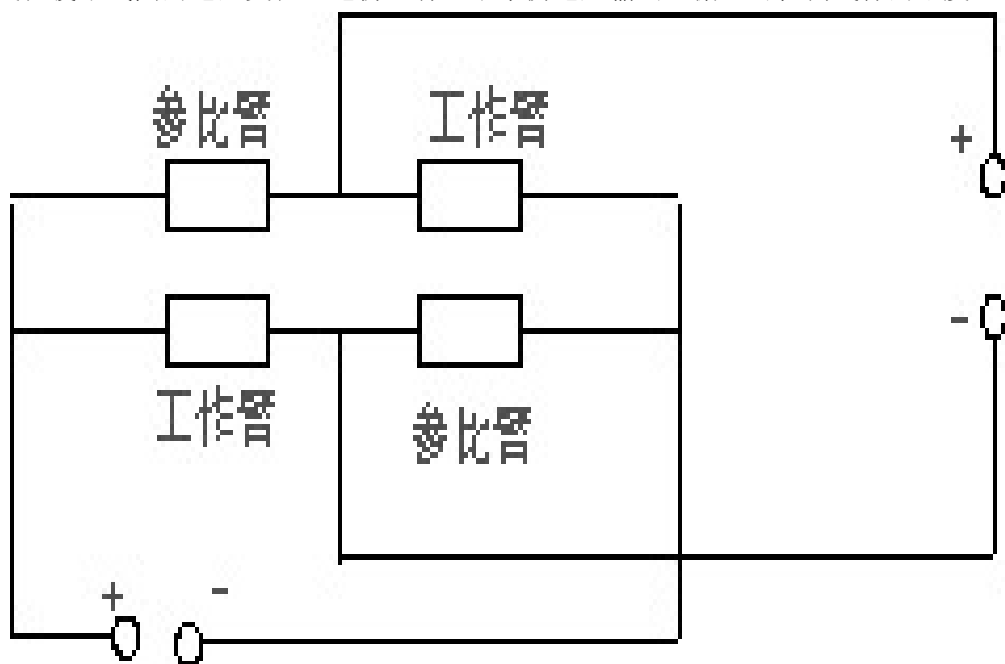
由于气体的热传导系数很小，它的变化量更小，所以很难用直接方法准确地测量出来。工业上多采用间接的方法，即通过热导检测器（又称热导池），实际应用中常把气体热传导系数的变化转换为电阻的变化，再用电桥来测定。如下图所示



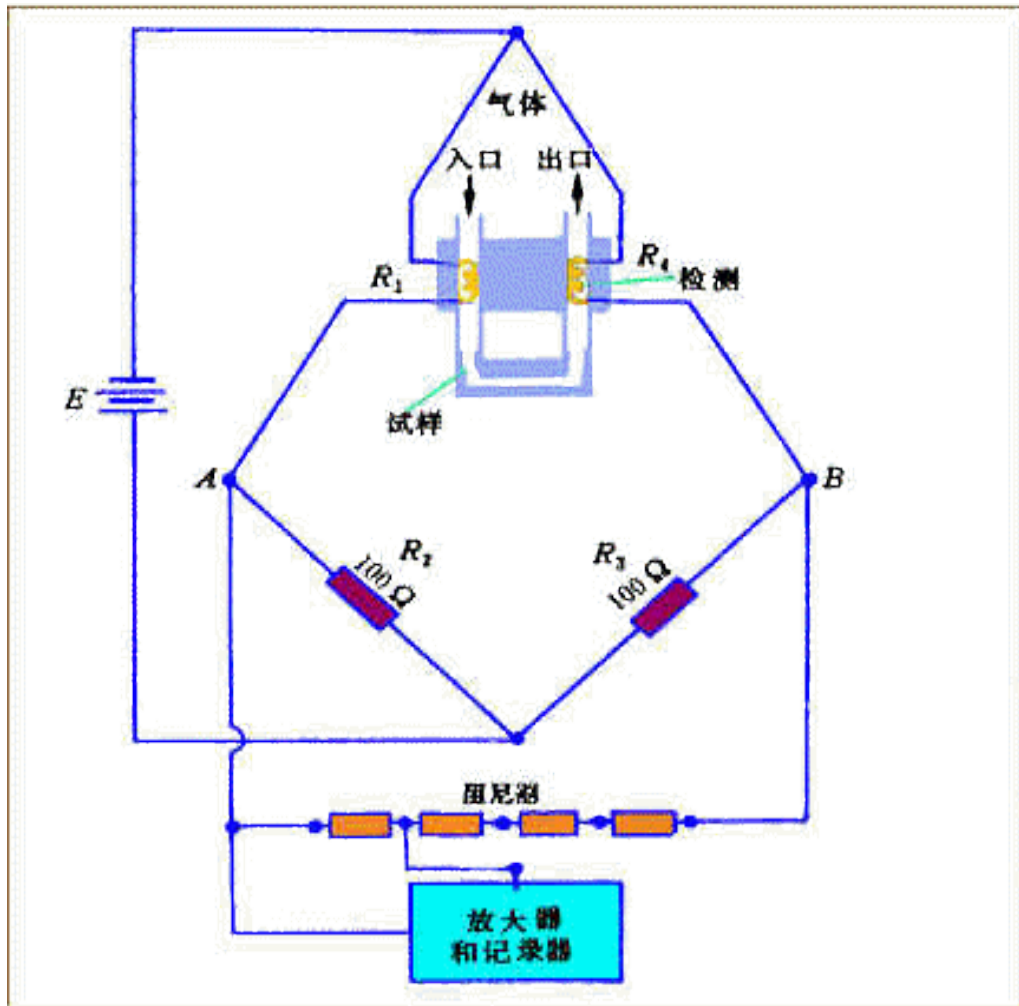
热导池原理图

上图是热导池的示意图，把一根电阻率较大的而且温度系数也较大的电阻丝，张紧悬吊在一个导热性能良好的圆筒形金属壳体的中心，在壳体的两端有气体进出口，圆筒内充满待测气体，电阻丝上通以恒定的电流加热。由于电阻丝通过的电流是恒定的，电阻上单位时间内所产生的热量也是定值。当待测样品气体以缓慢的速度通过池室时，电阻丝上的热量将会由气体以热传导的方式传给池壁。当气体的传热速率与电流在电阻丝上的发热率相等时（这种状态称为热平衡，电阻丝的温度就会稳定在某一个数值上，这个平衡温度决定了电阻丝的阻值。如果混合气体中待测组分的浓度发生变化，混合气体的热导率也随之变化，气体的导热速率和电阻丝的平衡温度也将随之变化，最终导致电阻丝的阻值产生相应变化，从而实现了气体热导率与电阻丝阻值之间变化量的转换。

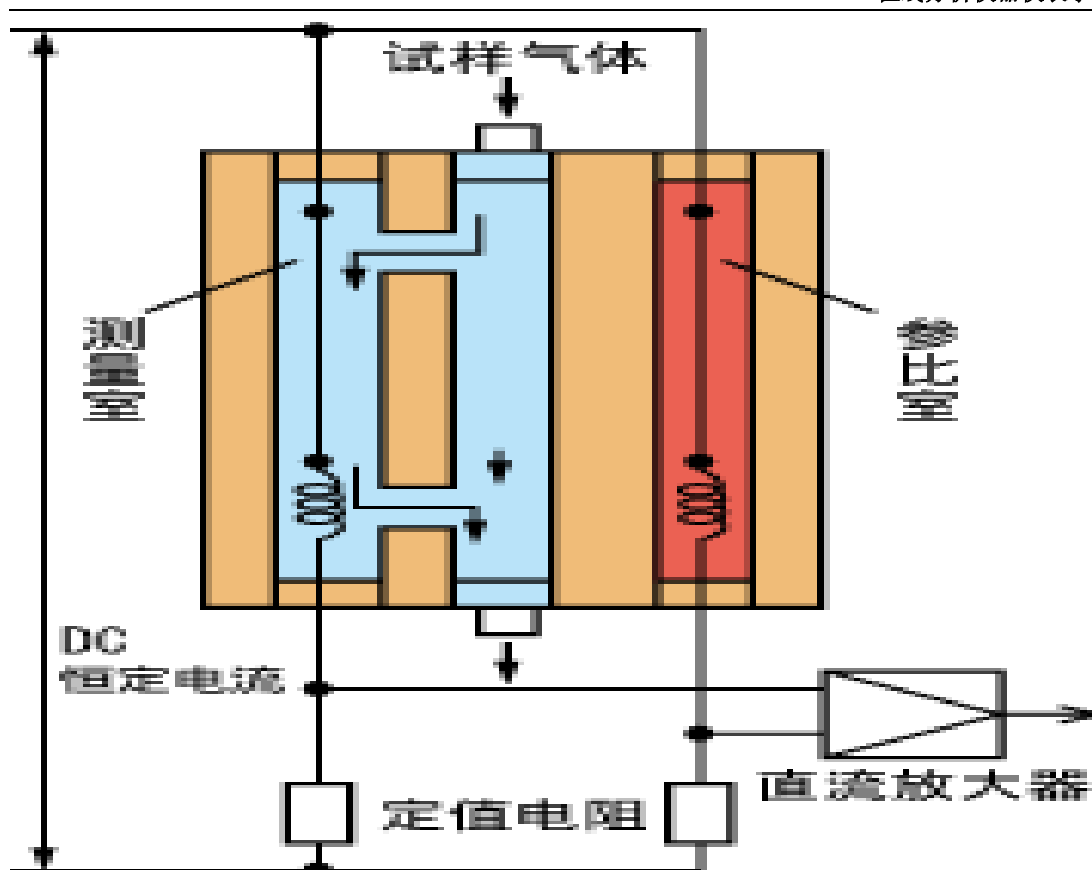
热导式气体分析仪的热敏元件主要有半导体敏感元件和金属电阻丝两类。半导体敏感元件体积小、热惯性小，电阻温度系数大，所以灵敏度高，时间滞后小。在铂线圈上烧结珠形金属氧化物作为敏感元件，再在内电阻、发热量均相等的同样铂线圈上绕结对气体无反应的材料作为补偿用元件。这两种元件作为两臂构成电桥电路，即是测量回路。半导体金属氧化物敏感元件吸附被测气体时，电导率和热导率即发生变化，元件的散热状态也随之变化。元件温度变化使铂线圈的电阻变化，电桥遂有一不平衡电压输出，据此可检测气体的浓度。



电桥原理图



常用测量桥路图一



常用测量桥路图二

测量臂是样品气流通的热导池，参比臂是封装参比气的热导池。参比臂的作用如下：测量臂通过对流和辐射作用散失的热量与参比臂相差无几，两者相互抵消，则热丝阻值变化主要取决于热传导，即气体热导能力的变化。当环境温度变化引起热导池臂温度变化时，参比臂与测量臂同向变化，相互抵消，有利于削弱环境温度变化对测量结果的影响。改变参比气浓度，电桥检测的下限浓度也随之改变，便于改变仪器的测量范围。

### 3.4 热导式气体分析仪的调整和维护注意事项

#### 热导式气体分析仪调校时应注意的问题：

- 1) 分析期必定期校准。
- 2) 分析期必须预热至稳定。
- 3) 桥压和桥流要达到规定值。
- 3) 标准气中的背景气热导率要与实际被发行气体的背景气热导率相同，否则要修正。
- 4) 标准气流速要等于工作时被测气体流速。
- 5) 要准确校准时，需多校几点

#### 热导式气体分析仪对零点气和量程气的要求：

- 1) 零点气 待测组分浓度等于或略高于量程下限值，而且其背景气组分应与工艺中背景气组分性质相同或接近。
- 2) 量程气 待测组分浓度等于满量程的 90%或接近工艺控制指标浓度，而且其背景气组分应与工艺中背景气组分性质相同或接近。

#### 热导式气体分析仪热丝电流大小对测量的影响：

增大热丝电流可以提高热导式分析器的灵敏度。但是电流加大后，热丝温度亦升高，从而增加了辐射热损失，降低了精度。同时电流加大将减少热丝寿命、增大噪声、降低可靠性。

所以热丝电流选多大，是需要综合考虑的。

**热导式气体分析仪“显示仪表示值不稳”的处理方法：**

具体的原因是检测器温控系统感温元件故障。处理方法是在感温元件与池体插孔的缝隙中填满并塞紧铝箔，以提高测温元件的感温灵敏度。

**4 顺磁式氧分析仪**

顺磁式氧分析仪是根据氧气的体积磁化率比一般气体高得多，在磁场中具有极高的顺磁特性的原理制成的一种测量气体中含氧量的分析仪器。

顺磁式氧分析仪，也可叫做磁效应式氧分析仪、或磁式氧分析仪，我们通常通称为磁氧分析仪。它一般分为磁机械式、磁压力式和氧热磁对流式分析仪三种。

任何物质，在外界磁场的作用下，都会被磁化，呈现出一定的磁特性。物质在外磁场中被磁化，其本身会产生一个附加磁场，附加磁场与外磁场方向相同，该物质被吸引，表现为顺磁性；方向相反，该物质被排斥，表现为逆磁性。气体介质处于磁场也会被磁化，而且根据气体的不同也分别表现出顺磁性或逆磁性。如  $O_2$ 、 $NO$ 、 $NO_2$  等是顺磁性气体， $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$  等是逆磁性气体。体积磁化率——任何物质，在外界磁场的作用下，都会被磁化，不同物质受磁化的程度不同，可以用磁化强度  $M$  来表示：

$$M = kH$$

式中  $M$ ——磁化强度；

$H$ ——外磁场强度；

$K$ ——物质的体积磁化率；

$K$  的物理意义是指在单位磁场作用下，单位体积的物质的磁化强度。磁化率为正 ( $k > 0$ ) 称为顺磁性物质，它们在外磁场中被吸引； $k < 0$  则称为逆磁性物质，它在外磁场中被排斥； $k$  值愈大，则受吸引和排斥的力愈大。**常见气体的体积磁化率 (0°C)**

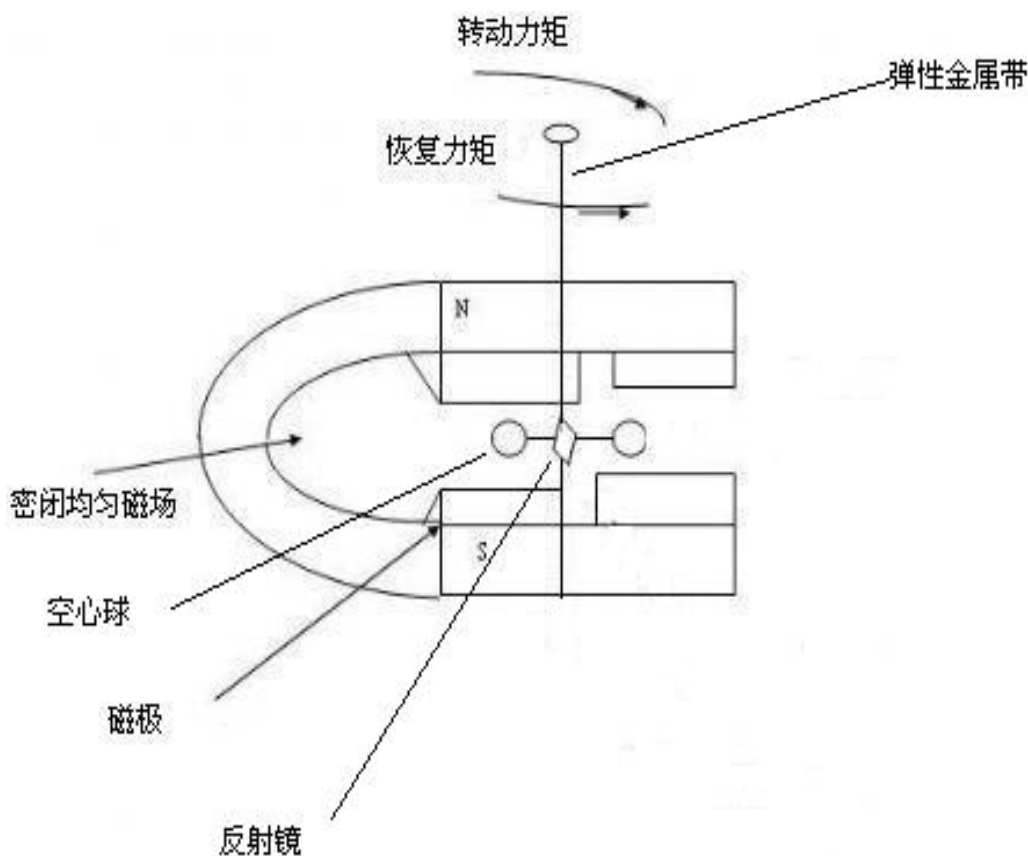
气体名称	化学符号	体积磁化率 $K \times 10^{-6}$ (C. G. S. M.)
氧	$O_2$	+146
一氧化碳	$NO$	+53
空气	--	+30.8
二氧化碳	$NO_2$	+9
氧化亚氮	$N_2O$	+3
乙烯	$C_2H_4$	+3
乙炔	$C_2H_6$	+1
甲烷	$CH_4$	-1

从上表可以看出，氧是顺磁性物质，其体积磁化率要比其他气体的体积磁化率大的多。顺磁式氧分析器：根据氧气的体积磁化率比一般气体高得多，在磁场中具有极高的顺磁特性的原理制成的一种测量气体中含氧量的分析仪器。本项目中采用了重庆川仪九厂的 PA200—CJ 磁力机械式气体分析仪。

**4.1 磁力机械式气体分析仪的工作原理**

在一个封闭的气室中，装有两对不均匀的磁极，它们的磁场强度梯度正好相反。两个空心球（俗称哑铃）置于两对磁极的间隙中，用弹性金属带固定在壳体上，这样，哑铃只能以金属带为轴转到而不能上下移动。在哑铃与金属带交点处装一平面反射镜。被测样气由入口进入气室后，它就充满了气室。两个空心球被样气所包围，被测样气的氧含量不同其体积磁化率  $k$  值也不同，球体所受到的作用力就不同。如果哑铃了的两个空心球体积相同，体积磁

化值相等，两个球体受到的力大小相等、方向相反，对于中心支撑点金属带而言，它受到的是一个力偶的作用，这个力偶促使哑铃以金属带为轴心偏转，在哑铃做角位移的同时，金属带会产生一个抵抗哑铃偏转的复位力矩，与转动力矩相平衡，被测样气中的氧含量不同，旋转力矩和恢复力矩的平衡位置不同，也就是哑铃的偏转角度不同，这样，哑铃偏转角度的大小，就反映了被测气体中氧含量的多少。

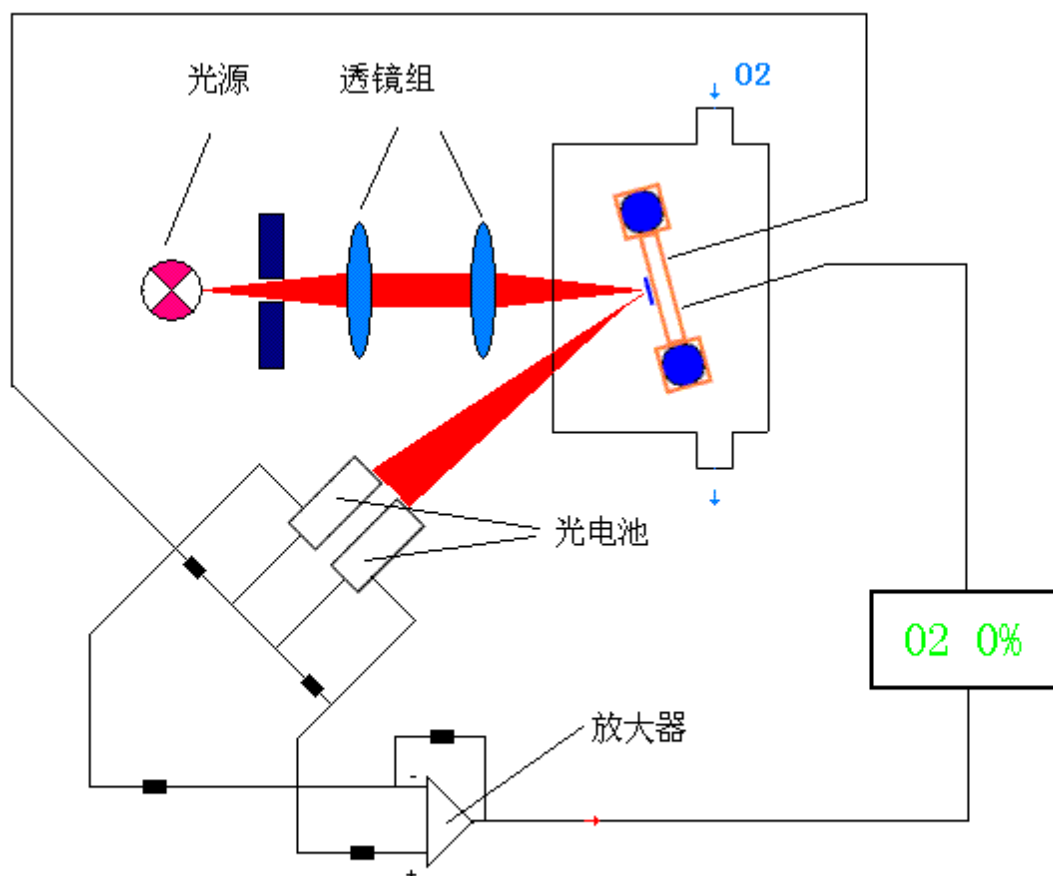


### 磁力机械式氧分析仪测量部件示意图

对哑铃球偏转角度的测量，大多是采用下图所示的光电系统来完成的。由光源发出的光投射在平面反射镜上，反射镜再把光束反射到两个光电元件（如硅光电池、硒光电池）上。在被测样气不含氧时，空心球处于磁场的中间位置，此时，平面反射镜将光源发出的光束均衡地反射在两光电元件上，两个光电元件接收的光能相等。一般两个光电采用差动方式连接，因此，光电组件输出为零，仪器最终输出也为零。

当被测样气中有氧存在时，氧分子受磁场吸引，沿磁场强度梯度方向形成氧分压差，其大小随氧含量不同而异，该压力差驱动空心球移出磁场中心位置，于是，哑铃球偏转了一个角度，反射镜随之偏转，反射出的光束也随之偏移，这时，两个光电元件接收到的光能量出现差值，光电组件有毫伏电压信号输出。被测气体中氧含量越高，光电组件输出信号越大。该信号经反馈放大器放大作为仪器检测输出。

为了改善仪器的输出特性，空心球上环绕一匝金属线圈。该金属线圈在电路上接收输出电流的反馈，对哑铃产生一个附加复位力矩，从而使哑铃的偏转角度大大减小。



磁力机械式氧分析仪光学测量系统原理图

#### 4.2 磁力机械式氧分析仪的主要特点和使用注意事项

##### 1、主要特点:

与热磁式分析仪相比，磁力机械式氧分析仪有如下特点:

①它是对氧的顺磁性直接测量的分析仪，在测量中，不受被测气体导热性变化、密度变化等影响。

②在 0...100%O<sub>2</sub> 范围内线性刻度、测量精度较高，测量误差可低至±0.1%O<sub>2</sub>。

③灵敏度高，除了用于常量的测量以外，还可用于微量氧（O<sub>2</sub>%）的测量。

##### 2、注意事项:

①磁力机械式氧分析仪基于对磁化率的直接测量，像氧氮等一些强磁性气体会对测量带来严重干扰，所以应将这些干扰组分除掉。此外，一些较强逆磁性气体也会引起较大的测量误差。如氙气，若样品中含有较多的这类气体，也应予以清除或对测量结果采取修正措施。

②氧气的体积磁化率是压力、温度的函数，样气压力、温度的变化以及环境温度的变化，都会对测量结果带来影响。因此，必须稳定样气的压力，使其符合调校仪器时的压力值。环境温度和整个检修部件，均应工作在设计的温度范围内，一般来说，各种型号的磁力机械式氧分析仪均带有温度控制系统，以维持检测部件在恒温条件下工作。

③无论是短时间的剧烈振动，轻微的持续振动，都会削弱磁性材料的磁场强度，因此，该类仪器多将检测器等敏感部件安装在防振装置中。当然，仪器安装位置也应避开振源并采取适当的防振措施。另外，任何电气线路不允许穿过这些敏感部分，以防电磁干扰和振动干

扰。

### 4.3 磁力机械式氧分析仪的检修

#### 检修内容:

- ①更换光源;
- ②更换检测器;
- ③检查仪表的气密性。
- ④检查仪表的绝缘电阻;
- ⑤测量交流纹波电压;
- ⑥测试计算反馈增益;

#### 调零方法

一般的分析器都是以电的形式调节零位,而磁力机械式氧分析仪却是以机械方式调节零点,称为机械调零。其实质是保证气样不含氧时硅光电池对左右两块的光照面积相等,仪器输出为零,为此,测量池可以转动到一个合适的位置固定之,使反射光束以恰当的角度照射在光电池上,这可称为粗调。另外通过机械调节螺钉改变光电池的位置,仔细调整,称之为细调。

在装拆测量池和更换专用光源灯泡,仪器长期运行、测量过程中组分的变化、环境的变化等情况下需进行调零操作。

### 4.4 磁压力式氧分析仪

测量原理:

根据被测气体在磁场作用下压力的变化量来测量氧含的仪器,我们叫做磁压力式氧分析仪。被测气体进入磁场后,在磁场作用下气体的压力将发生变化,致使气体在磁场内和无磁场空间存在着压力差:

请看下面的公式:

$$\Delta P=1/2U_0H^2k$$

$\Delta P$ .....压差;

$U_0$ .....真空磁导率;

$H$ .....磁场强度;

$k$ .....被测气体的体积磁化率;

由上式中可以看出,压差 $\Delta p$ 与磁场强度 $H$ 的平方及被测气体的体积磁化率 $k$ 的差值也同样存在正比关系:

$$\Delta P=1/2U_0H^2(km-kr)$$

$km$ .....被测气体的体积磁化率;

$kr$ .....参比气体的体积磁化率;

由上式中可以知道,当分析室结构和参比气体确定后, $U_0$ 、 $H$ 、 $kr$ 均为已知量, $km$ 与 $\Delta P$ 有着严格的线性关系。因此可以得出:

$$K m \approx k_1 c_1$$

$k_1$ .....被测混合气体中氧的体积磁化率;

$c_1$ .....被测混合气体中氧的体积分数;

上面两式合并,得出下式:

$$\Delta P=1/2U_0H^2(k_1c_1-kr)$$

这样,被测气体氧的体积分数 $c_1$ 与压差 $\Delta p$ 有线性关系。这就是磁压分析仪的测量原理。在磁压力式氧分析仪中,测量室中被测气体的压力变化量被传递到磁场外部的检测器中,转换为电信号。目前使用的检测器主要有薄膜电容检测器和微流量检测器两种。为了便于信号的检测和调制放大,采用一定频率的通断电流,对磁铁线圈反复激励,使之产生交替变化的磁场,则检测器测得的信号就变成了交流波动信号了。

### 4.5 磁压力式氧分析仪的工作原理

氧气有顺磁性。OXYMAT 6 型氧分析仪正是利用了这一原理来测量 O<sub>2</sub> 浓度的。在不均匀磁场中，氧分子由于其顺磁性，会朝磁场增强方向移动。当不同氧气浓度的二种气体在同一磁场相遇时，他们之间就会产生一个压力差。

样品气经 5 进入测量腔 6。参比气经入口 1 和两个参比气通道 3（左 3 和右 3）进入测量腔。微流传感器中有两个被加热到 120℃ 的镍格栅电阻，和两个辅助电阻组成惠斯通电桥，变化的气流导致镍格栅的阻值发生变化，使电桥产生偏移。

参比气可以在镍格栅中通过，所以左右两个参比气通道是相通的。测量开始前，两路参比气压力相等， $\Delta p = 0$ ，所以测量电桥无信号输出。

当电磁铁 8 通电励磁时，在其周围形成一个磁场，样气中的氧分子被吸引，朝磁场强度较大的右侧运动，产生一定的气阻，并推动参比气右 3 逆时针流动，通过微流传感器 4，并产生输出信号。

当电磁铁 8 断电去磁时，磁场消失，右 3 参比通道气阻消失，气路通，参比气顺时针流动，反向经 4 流向测量室，输出信号恢复。

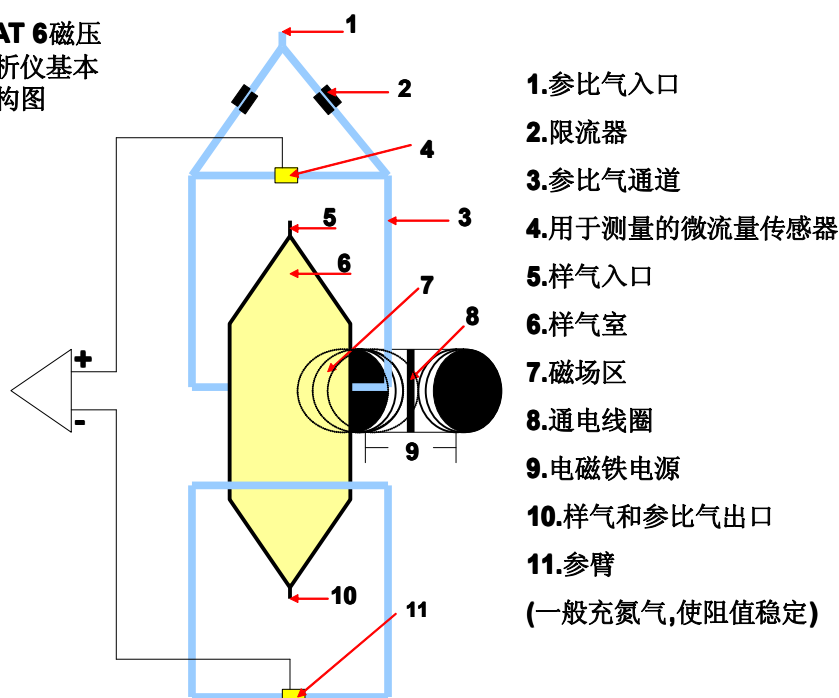
采用一定频率的通断电流，对电磁铁反复励磁和消磁，便可以在测量桥路中得到交流波动信号。信号强度与样气中氧含量成正比。

还可以这样理解：受交替变化的磁场影响，A、B 两点样气的压力差也交替变化，微量传感器两边的压差  $\Delta p$  也随之变化，参比气反复流过传感器，便在测量电桥中产生交流波动信号，信号强度与参比气压力变化量成正比。而这个压力变化量，又与通道阻力大小成正比，通道阻力大小又与磁场强度强弱成正比，磁场强弱与样气中的氧含量成正比。一句话： $\Delta p$  与样气中的氧含量成正比。

微流传感器位于参比气路中，不直接接触样品气，所以样气的导热、比热容和样气的内部摩擦对测量结果都不会产生影响。同时，也避免了样气的腐蚀，使传感器的抗腐蚀性能大大提高。

由于测量地点可能存在振动，并由此造成测量误差（噪声），所以仪器额外增加了一个振动传感器 10，该传感器无气体流通，其信号可用于测量结果进行补偿。

**OXYMAT 6 磁压式氧分析仪基本结构图**



**西门子 OXYMAT 6 磁压力式氧分析仪原理图**

## 4.6 磁压力式氧分析仪的校准

### 校准方法和参比气的选择

磁压力式氧分析仪的校准方法和一般氧分析仪不同，仪器运行和校准需通入参比气体。根据测量范围不同，磁压力式氧分析仪分别采用 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 和空气作参比气。

- ①当测量范围为 0…X%O<sub>2</sub>（测量下限为 0%O<sub>2</sub>）时，用氮作参比气；
- ②当测量范围为 X…100%O<sub>2</sub>（测量上限为 100%O<sub>2</sub>）时，用氧作参比气；
- ③当测量范围为 20.95%O<sub>2</sub> 附近时（如：20…30%O<sub>2</sub>）时，用空气作参比气

磁压力式分析仪参比气选择表

量程	参考点	参比气
0…1%O <sub>2</sub>	0%O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
0…30%O <sub>2</sub>	0%O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
20…30%O <sub>2</sub>	20.95%O <sub>2</sub>	空气
20…23%O <sub>2</sub>	20.95%O <sub>2</sub>	空气
97…100%O <sub>2</sub>	100%O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>

## 4.7 热磁对流式氧分析仪

结构类型：

热磁对流式氧分析仪根据其对流形式的不同，可分为内对流式和外对流式两种。两检测器的结构不同，但检测机理均基于热磁对流产生的热效应。

内对流式和外对流式主要区别有：

- ①热敏元件与被气体之间的热交换方式不同；

内对流式检测器的热敏元件与被测气体之间是隔绝的，它们通过薄壁石英玻璃管进行热交换；而外对流式检测的热敏元件与被测气体之间是直接接触换热。

- ②热磁对流的位置不同；

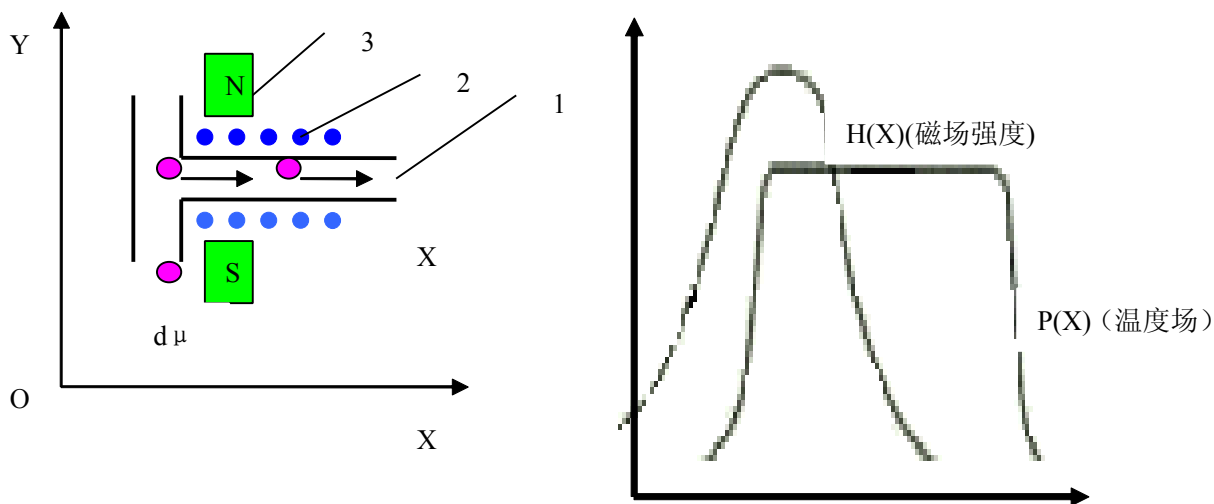
内对流式检测器，热磁对流在热敏元件（中间通道管）内部进行；而外对流式检测器，热磁对流在热敏元件外部进行；内对流式检测器结构简单，便于制造和调整。其热敏元件不与样气直接接触，因此不会与样气发生任何化学反应，也不会受到样气的玷污和侵蚀，但热量传递会受影响，增加了测量滞后时间，灵敏度相对较低。

外对流式检测器则与此相反，由于被测气体与热敏元件直接接触换热，所以测量滞后小、灵敏度较高。输出线性好。另外，它采用双桥结构，能有效地补偿环境温度、电源电压、样气压力、检测器不水平等因素给测量带来的影响，但其结构比较复杂，不便于制造和调整。

## 4.8 内对流式热磁氧分析仪

### 热磁对流

一个 T 型薄壁石英管，在其水平方向（X 方向）的管道外壁均匀地绕以加热丝；在水平通道的左端拐角处放置一对小磁极，以形成一恒定的外磁场。在这种设置下，磁场强度曲线和温度场曲线就很清楚了。



1——T型薄壁石英管；2——加热丝；3——磁铁；

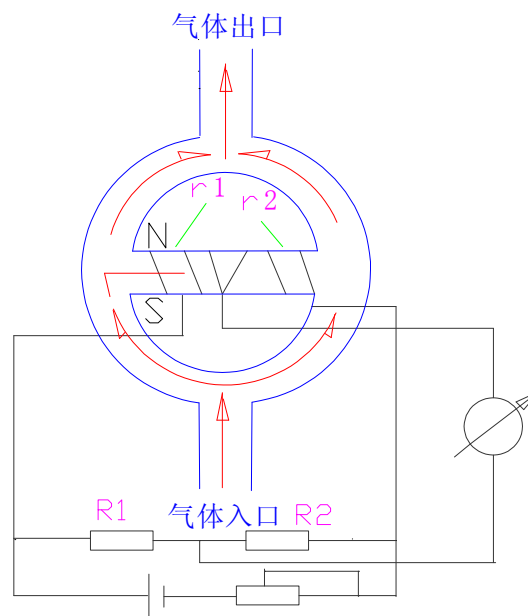
### 热磁对流示意图

通过示意图，我们可以看到，磁场强度沿 X 方向按一定的磁场强度梯度衰减， $H(X)$  是变化的。对于水平通道而言，处于不均匀磁场之中，通道左端磁场强度最强，越往右，磁场强度越弱，而温度场基本上是均匀的。它们之间的相对位置关系是：在磁场强度最大值区域开始建立均匀的温度场。当有顺磁性气体在垂直管道沿 Y 方向自下而上运动到水平管道入口时，由于受到磁场的吸引而进入水平管道。在其处于磁场强度最大区域的同时，也就置身于加热丝的加热区。在加热区，顺磁性气体与加热丝进行热交换而使自身温度升高，其体积磁化率随之急剧下降，受磁场的吸引也随之减弱。而在其后面处于冷态顺磁性气体，在其磁场作用下继续被吸引到水平通道磁场强度最大的区域，就会对先前已经受热的顺磁性气体产生向右方向的推力，使其向右运动而脱离磁场强度最大区域。后进入磁场的顺磁性气体同样被热丝加热，体积磁化率下降，其后，又被后面冷态的顺磁性气体向右推动，脱离磁场。如此过程连续不断地进行下去，在水平管道就会有气体自左向右地流动，这种气体的流动就称为热磁对流，或称为磁风。

#### 内对流式热磁氧分析仪的工作原理：

其检测器是一个中间有道通的环形气室，外面均匀地绕有电阻丝。电阻丝通过电流后，既起到加热作用，又起到测量温度变化的感温作用。电阻丝从中间一分为二，作为两个相邻的桥臂电阻  $r_1/r_2$  与与固定电阻  $R_1/R_2$  组成测量电桥。在中间通道的左端设置一对小磁极，以形成恒定的不均匀磁场。内对流式热磁氧分析仪的工作原理如图所示，

待测气体从底部入口进入环形气室后，沿两侧流向上端出口。如果被测混合气体中没有



热磁式检测器示意图(环形水平通道)

顺磁气体存在，这是中间通道内没有气体通过，电阻丝  $r_1$ 、 $r_2$  没有热量损失，电阻丝由于流过恒定电流而保持一定的阻值。当被测气体中含有氧气时，左侧支流中的氧受到磁场吸引而进入中间通道，从而形成热磁对流，然后由通道右侧排出，随右侧支流流向上端出口。环形气室右侧支流的氧因远离磁场强度区域，受不到磁场的吸引，加之磁风的方向是自左向右的，所以不可能由右端进入中间通道。

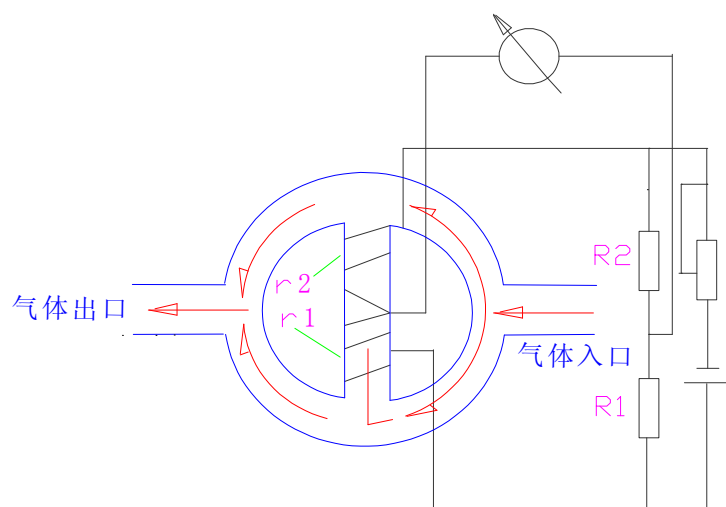
由于热磁对流的结果，左半边电阻丝  $r_1$  的热量有一部分被气流带走而产生热量损失。流经右半边电阻丝  $r_2$  的气体已经是受热气体，所以  $r_2$  没有或略有热量损失。这样就造成电阻丝  $r_1$  和  $r_2$  因温度不同产生的阻值差异，从而导致测量电桥失去平衡，有输出信号产生。被测气体中氧含量越高，磁风的流速就越大， $r_1$  和  $r_2$  的阻值相差就越大。测量电桥的输出信号就越大。由此可见，测量电桥输出信号的大小就反映了被测气体中氧含量多少。

#### 环形垂直通道检测器

环形垂直检测器与环形水平通道检测器的结构是一样的，只是将环形气室的中间通道沿顺时针方向旋转了  $90^\circ$ 。这样做的目的是为了提高分析仪的测量上限。中间通道为垂直状态后，在通道中除有自上而下的热磁对流作用力  $FM$  外，还有热气体上升而产生的由下而上自然对流作用力  $Fr$ ，两个作用力的方向正好相反。在被测气体没有氧气存在时，中间通道没有热磁对流，只有自下而上的自然对流，此上升气流先流经桥臂电阻  $r_2$ ，使  $r_2$  产生热量损失，而  $r_1$  没有热量损失。为了使仪器刻度始点为零，此时应将电桥调至平衡，测量电桥输出信号为零。随着被测气体氧含量的增加，中间通道就有了自上而下的热磁对流产生，此时的热磁对流会削弱自然对流。随着热磁电流的逐渐加强，自然对流的作用会越来越小，电阻丝  $r_2$  的热量损失也越来越小，其阻值逐渐加大，测量电桥失去平衡而有信号输出。氧含量越高，输出信号越大。当氧含量由 0 达到某一值时： $FM=Fr$ ，热磁对流完全抵消自然对流，此时，中间通道内没有气体流动，检测器输出特性曲线出现拐点，曲线斜率最大，检测器的灵敏度达到最大值。当氧含量继续增加， $FM > Fr$ ，热磁对流大于自然对流，这时，中间通道内的气流方向改为由上而下，之后的情况与水平通道相似。

由此可见，在环形垂直通道检测器的中间通道中，由于自然的存在，削弱了热磁对流，以至在氧含量很高的情况下，中间通道内的磁风流速不是很大，从而扩展了仪器测量上限值。

实验证明：这种检测器，在氧含量 100%的情况下，仍能保持较高的灵敏度。



热磁式检测器示意图(环形垂直通道)

环形水平通道和垂直通道检测器在测量范围上的区别如下：

1.对于环形水平通道，其测量上限不能超过 40%O<sub>2</sub>。这是因为，当氧含量增大时，磁风也增大，水平通道中的气体流速同样也增大，气体来不及与 r1 进行充分的热交换就已到达 r2，造成 r2 的热量损失。随着氧含量增加，r1、r2 的热量损失逐渐接近，两者间电阻的差值就会越来越小。当氧含量达到 50%时，检测器的灵敏度就会慢慢接近 0。

2.对于环形垂直通道检测器，其检测上限可达到 100%O<sub>2</sub>，但是对低含量氧进行测量时，其检测灵敏度很低，甚至不能测量，这是因为热磁对流受到自然对流干扰较大引起的。仪器选型时，要多加注意。

**两种检测器的安装注意事项：**

内对流式热磁氧分析仪安装时，必须保证检测器处于水平位置，否则，会引起较大的测量误差。其原因是：检测室稍有倾斜，就可能改变检测器内的热磁对流和自然对流的相互关系，热磁对流矢量和自然对流矢量形成的夹角不同，检测器的输出值也会发生变化。

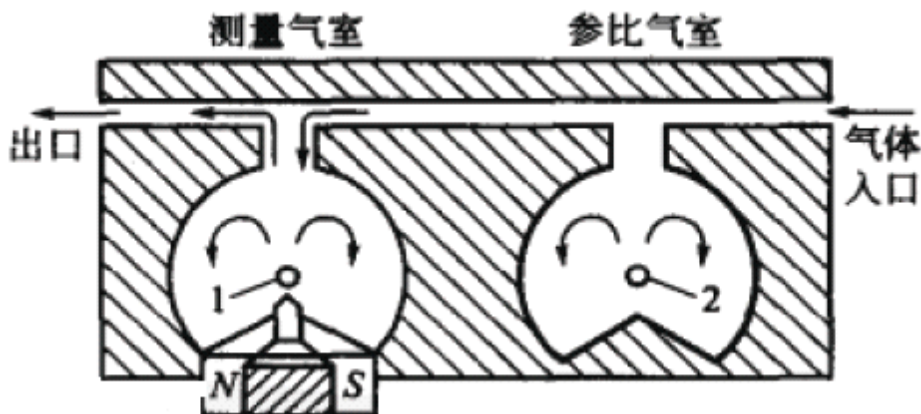
安装后要注意检查分析仪的水平度：一般热磁式氧分析仪都装有水准仪，检查水准仪的气泡是否处在标记中间，如有偏移，则调节水平螺钉，使水准仪的气泡正好处在标记中间。

#### 4.9 外对流式热磁氧分析仪

**工作原理：**

检测器由测量气室和参比气室组成，两个气室在结构上完全一样。其中，在测量气室的底部装有一对磁极，以形成非均匀磁场，在参比气室中不设置磁场。在两个气室的底部装有既用来加热，又用来测量的热敏元件，两热敏元件的结构参数完全相同。

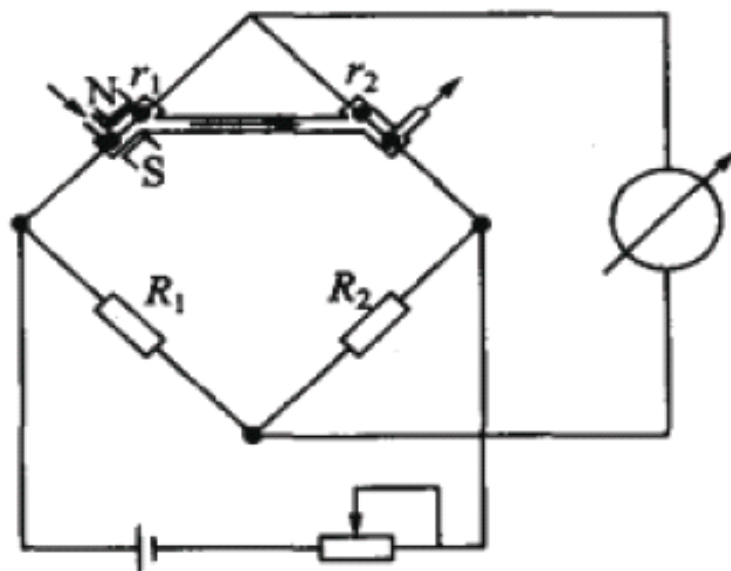
被测气体由入口进入主气道，依靠分子扩散进入两个气室。如果被测气体没有氧的存在，那么两个气室的状况是相同的，扩散进来的气体与热敏元件直接接触进行热交换，气体温度得以提高，温度升高导致气体相对密度下降而向上运动，主气道中较冷的气体向下运动进入气室填充，冷气体在热敏元件上获得能量，温度升高，又向上运动回到主气道，如此循环不断，就形成了自然对流。由于两个气室的结构参数完全相同，两个热敏元件单位时间内的热量损失也相同，其阻值也就相等。当被测气体有氧存在时，主气道中氧分子在流经测量气室上端时，受到磁场的吸引进入测量气室并向磁极方向运动。在磁极上方安装有加热元件（热



热磁外对流式氧分析仪检测器示意图

敏元件), 因此, 在氧分子向磁极靠近的同时, 必然要吸收加热元件的热量而使温度升高, 导致其体积磁化率下降, 受磁场的吸引力减弱, 较冷气体的氧分子不断地被磁场吸引进测量气室。在向磁极方向运动的同时, 把气室中先前温度已升高的氧分子挤出测量气室。于是, 在测量气室中形成热磁对流。这样, 在测量气室中便存在有自然对流和热磁对流两种对流形成, 测量气室的热敏元件的热量损失, 是由这两种对流形式共同造成的。而参比气室由于不存在磁场, 所以只有自然对流, 其热敏元件的热量损失, 也只是由自然对流造成的, 与被测气体的氧含量无关。这样, 由于测量气室和参比气室中的热敏零件散热情况的不同, 两个气室的热敏元件的温度出现差别, 其阻值也就不再相等, 两者阻值相差多少取决于被测气体中氧含量的多少。

若把两个热敏元件置于测量电桥中作为相邻的两个桥臂, 那么, 桥路的输出信号就代表了被测气体中的氧含量。



双臂单电桥测量原理图

**测量电路:**

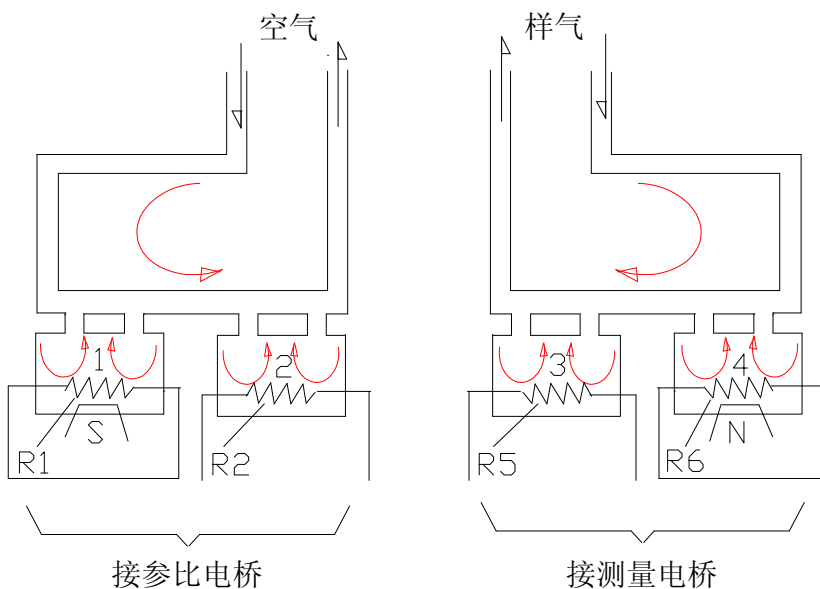
为了更好地补偿由于环境温度变化、电源电压波动、检测器倾斜等因素给测量带来的影响, 外对流式检测器一般都采用双电桥结构。如图:

图中四个气室分为两组, 分别置于两个电桥中, 每组两个气室中各有一个气室底部装有

磁极，气室中的热敏元件作为线路中测量电桥和参比电桥的桥臂。而参比气室则通过氧含量为定值的空气作为参比气。

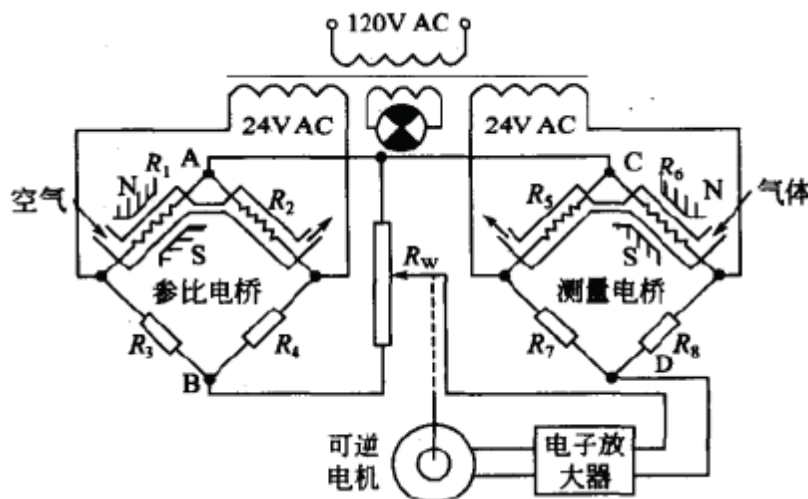
外热磁对流式氧分析仪检测过程：分析仪采用外对流检测器和直流双电桥补偿测量系统。工作电桥和参比电桥在结构与性能上完全对称。

参比电桥由 R1、R2、R3、R4 组成，其中，R3、R4 为两只固定的锰铜电阻，R1、R2 为敏感元件。R1 处于磁场中，R2 没有磁场。工作时，空气进入参比气室 1、2，从 R1、R2 周围流过。由于空气中的含氧量为一定值（20.9%），而热磁对流在电桥的输出端 ab 间产生一定值电势  $U_{ab}$ 。



1、2参比电桥分析室；3、4测量电桥分析室

### 热磁外对流式发送器气路连接图



### 交流双电桥原理图

测量电桥由 R5、R6、R7、R8 组成，其中，R7、R8 为两只固定的锰铜电阻，R5、R6 为敏感元件。R6 处于磁场中，R5 没有磁场。工作时，被分析混合气体进入测量气室 3、4，从 R5、R6 周围流过。由于热磁对流的结果，使电桥输出端 cd 间产生电势  $U_{cd}$ 。 $U_{cd}$  的大小与热磁对流的强弱有关，亦即  $U_{cd}$  的大小随着被分析混合气体中的氧含量（氧浓度）而变化。测量数值取决于工作电桥和参比电桥两端输出 电压的比值：即：

$$X = K ( U_{cd} / U_{ab} )$$

通过上式我们可以看出，由于环境温度、大气压力、电源电压等有变化时，虽然两端的输出电压会发生变化，但两者比值变化较小，测量指示受环境因素影响较小，因为测量精度较高。若仪器中设计有控温电路和温度补偿，可最大限度地减少温漂。

这种双电桥结构的检测器的测量上限将受到参比气体中氧含量的限制。若选用空气做参比气，仪器的测量上限就不能超过 21%O<sub>2</sub>。

#### 4.10 顺磁式氧分析仪测量误差分析

分析仪在使用过程中，会遇到使用环境、操作人员、操作程序不同而造成的各种情况，产生的测量误差也各不同，提供几条给各位参详。

##### 气样温度变化引起的误差

理论推断出的居里公式可知，顺磁式氧分析仪的示值与样气温度的平方成反比，但在实际运用中，温度变化造成的影响比理论推导出的结论要严重的多。有国外文献认为，顺磁氧分析仪的示值和样气温度的 4 次方成反比。但实验证明，在常温情况下，样气温度每变化 1℃，热磁氧测量示值变化可达 1%...1.5%。对磁机氧而言，短时间偏差也能达到 0.02%...0.05%，随着时间延长和温度升高，其温漂现象会更加严重。所以，温度变化是测量中产生误差的重要原因。在顺磁氧分析仪中普通采用了恒温措施，设置了温控系统，恒温一般在 60℃左右，温控精度在±0.1℃以内。

##### 样气压力变化引起的误差

理论推断出的居里公式可知，顺磁性气体的磁化率与压力成正比，而与热力学温度的平方成反比。由于样气测量后，直接放空，大气压力或放空背压的变化都会使检测器中的样气压力发生变化，从而影响到输出数值。

大气压力的变化，一是指季节或气候变化导致的气压变化，在同一地点，这种变化通常是很微弱的，对测量误差的影响一般可忽略不计，但在精密测量中仍需要考虑其影响；二是指仪器安装地点的海拔高度不同带来的测量误差。如：大气压力由 101.3KPA（760mmHg）变化到 99.7KPA（740mmHg）时，仪器的示值降低 2.63%。要消除这种误差，只需在仪器投用前，对仪器重新校准，就可解决此误差问题。

放空背压的变化，通常发生在分析后样气管堵和多台仪器共用一根放空管线的气堵而造成的变化，若频繁发生气堵现象，可通过加装背压调节阀或其它稳压措施来解决。

为了克服上述因素引起的测量误差，有些精度的氧分析仪中带有压力补偿措施。

##### 样气流量变化引起的误差

样气流量变化引起的误差较大，当流量波动±10%时，示值误差可达 1%...5%。为了减少这种影响，在热磁式分析仪样品处理系统中需要加装稳压装置，对于你低量程的测量，还需要配置稳流阀，有的仪器采用扩散式结构的测量室来减少流量波动的影响。

对于磁力机械式和磁压力式氧分析仪来说，若样气密度和空气相差较大时，需要重新寻找最佳流速，既可以使响应达到最大，又可以使流速在一定范围内变化时，对输出无影响。

##### 样气中背景气成分引起的误差

磁力机械式和磁压力式氧分析仪基于对磁化率的直接测量，像氧化氮等一些强磁性气体会对测量带来严重干扰，所以不宜测量含有氧化氮成分的样气，如果氧化氮含量很少，可设法将其除掉后再进行测量。此外，一些较强逆磁性气体也会引起不容忽视的测量误差。如氙等，若样气中含有较多的这类气体时，也应予以清除或对测量结果进行修正。

对于热磁式氧分析仪来说，其测量原理不仅基于气体的磁效应，还与气体的热效应有关，气体热导率以及密度等因素都会对热传导带来影响，尤其是热导率最高而密度最小的氢和密度很大的二氧化碳的影响更为显著。如：氢含量增加 0.5%时，仪器测量数值将降低 0.1%O<sub>2</sub>；CO<sub>2</sub> 含量增加 1.5%时，仪器测量数值将增加 0.1%O<sub>2</sub>。

##### 样气预处理后，由于背景气体成分的变化而造成的误差

样品预处理系统的任务是将样气中对检测器有害的组分（如水分、腐蚀性气体等）以及

干扰测量的组分除掉。如果这些除掉的组分含量较高，势必会引起样品组成发生变化，氧含量亦随之变化，从而造成测量误差。这种情况对氧分析仪的测量，尤其是低量程测量影响十分严重。因此，要充分考虑其影响程度，采取措施尽量加以避免或对仪器示值进行修正。

一般情况下，工艺操作关心的是被测气体的主要组成，或被测气体在常温下的组成。高温工艺气体中往往含有常温下过饱和水，将其降温除水后不会影响到样品的组成。但如果除水方法不当，也会破坏其组成。例如，在高温烟道气中，除含水以外还含有大量的  $\text{CO}_2$  和部分  $\text{SO}_2$ ，以前曾采用水力抽气器取样，再经气水分离器加以分离，这实际上是一种水洗的处理方法。 $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  易溶于水，经过水洗处理后，一部分  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  溶于水中，改变了样品组成，加之冷却水中一部分溶解氧释放出来，这些都会使样品气中的氧含量增高，造成氧分析仪测量值虚高。所以，不应采用这种方法处理烟道气样品，正确的方法是用压缩机或半导体冷却器降温除水。

### 标准气组成引起的误差

当标准气中的非氧组分与被测样品气的背景组分相一致时，可使测量误差减至最小。但这样的标准气来源困难，一般均采用来源方便的  $\text{N}_2$  用零点气，并以氮为本底配置量程气。当被测样气背景组分的体积磁化率与  $\text{N}_2$  的体积磁化率有较大差异时，这样校准的分析仪零点和量程必然存在误差。对磁机氧和磁压氧来说，其零点的微小变化都会给测量带来较大的误差。所以，针对这种情况须采用零点迁移方法进行修正。

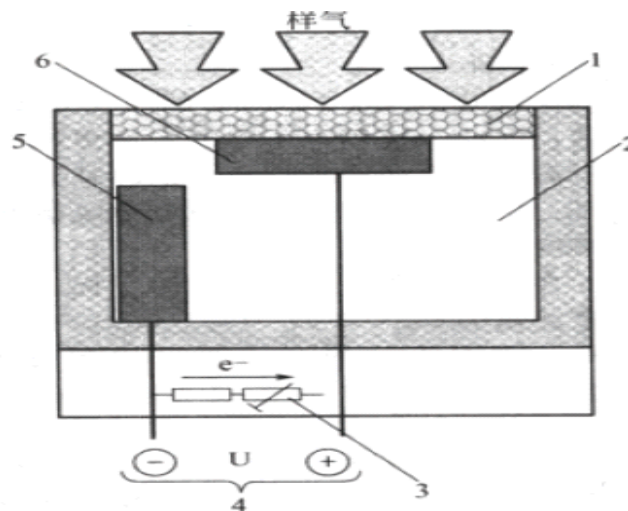
### 安装不合适对指示的影响

安装时主要是发送器必须处于水平位置，所以在发送器设置一个水平仪，以校准工作室的水平。安装不水平会引起较大的测量误差，并影响仪器的测量精度。其原因是，工作室稍有倾斜后，改变了分析室中热磁对流和自然对流的相互关系，热磁对流和自然对流矢量夹角的不同，发生器将有不同的输出特性。

## 5 微量氧分析仪（燃料电池式）

### 燃料电池式氧分析仪

燃料电池是指原电池中的一种类型。原电池式氧分析仪中的电化学反应可以自发地进行，不需要外部供电，其综合反应是气样中的氧和阳极发生氧化反应，反应的结果生成阳极氧化物，这种反应类似于氧的燃料反应，所以这类原电池也称为“燃料电池”，以便与其他类型的原电池相区别，安装有这类原电池的分析仪，我们称之为燃料电池分析仪。由于阳极在反应中不断消耗，因而电池需要定期更换。



常见的化学燃料电池结构图（酸性）

1—FEP 制成的氧扩散膜；2—电解液（乙酸）；3—用于温度补偿的热敏电阻和负

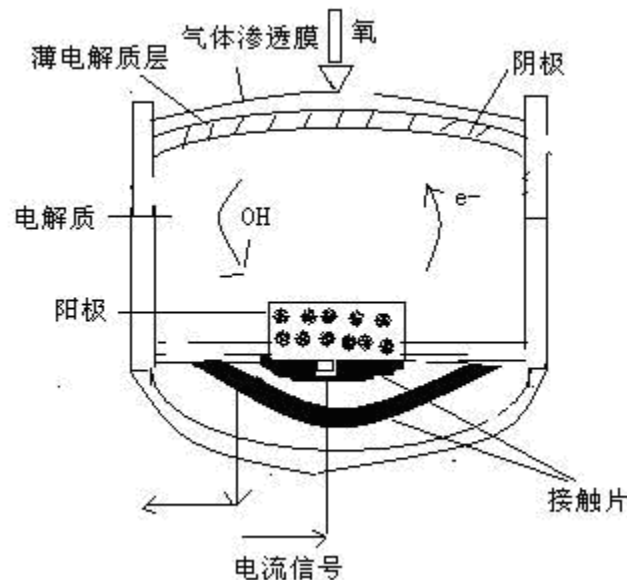
载电阻；4—外电路信号输出；5—石墨阳极；6—金阳极

燃料电池式氧分析仪，既可以测量微量氧，也可以测量常量氧。若需要测量常量氧，其测量精度和长期使用的稳定性肯定不如顺磁氧效果好，且电池的寿命因与氧浓度有关，所以测量常量氧，其寿命也较短。因此，它测量常量只适合一般要求不高的场合。而测量微量氧，则是这类仪器的优势所在，它测量微量氧的下限为 PPM 级，而顺磁氧为：0.1%（1000PPM）O<sub>2</sub>，精度高的顺磁氧也只能达到 0.01%（100PPM）O<sub>2</sub>。

过去，燃料电池的电解质均采用电解液，近 20 年来，由于固体（糊状）电解质应用于燃料电池，为了便于区分，我们将前者称之为液体燃料电池，后者称之为固体燃料电池。两者相比，固体燃料电池比液体燃料电池有一定的优越性，但固体能否取代液体，尚难预料！在液体燃料电池中，我们根据燃料电池的性质，又将液体燃料电池分为碱性燃料电池和酸性燃料电池。

### 5.1 碱性液体燃料电池氧传感器

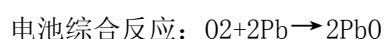
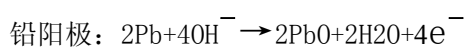
碱性液体燃料电池由银电极+铅电极+KOH 碱性电解液组成，适合于一般场合，既可测微量氧，也可测常量氧。当样品气中含有酸性成分（如 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、CL<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等）时，会与碱性电解液起中和反应并对银电极有腐蚀作用，造成电解池性能的衰变，出现响应时间变慢、灵敏度降低等现象，因此它不适合酸性成分的气体测量。



碱性液体燃料电池的结构和工作原理图

上图为一款 Teledyne 公司的碱性液体燃料电池氧传感器的原理结构。它是由银电极+铅电极+KOH 碱性电解液组成，接触金属片作为电极引线分别与阴极和阳极相连，电解液通过上表面阴极的众多圆孔外溢形成薄薄的一层电解质，电解质薄层的上面覆盖了一张可以渗透气体的聚四氟乙烯（PTFE）膜。

样品气经过渗透膜进入薄层电解质，气样中的氧在电池中进行下述电化学反应：



此反应是不可逆的，OH<sup>-</sup>离子流产生的电流与样品气中的氧的浓度成比例。在没有氧存在时，不会发生反应，也不会产生电流，传感器绝对零点。阳极的铅（Pb）在反应中不断变

成氧化铅，直到铅电极耗尽为止，就象某些燃料被氧化烧尽一样。

### 5.2 燃料电池式使用注意事项：

①燃料电池的寿命与所测氧的浓度有关，浓度越大，阳极消耗越多，电池寿命越短。一旦电池达到寿命，读数锐减为零，此时应更换燃料电池。

②仪器正常维护量较小，通常3个月量程气单标一次即可。接近电池寿命耗尽的时候，可通过读数变化或标定时，电位补偿的圈数来判断，新电池一般为4圈左右，快耗尽的电池，一般在7圈以上，一旦达到7圈，就应考虑更换电池，否则，其后的测量数值就会明显不准且反应速度慢。

③电池的正常寿命一般为半年左右，从出厂日算起，常备的备用电池要考虑时效性，不要一味储存燃料电池。

④燃料电池的储存，最好将燃料电池密封袋置于充氮保护中。需要更换时再打开密封袋。

**注意：**备用的燃料电池的短路环应插入短路端中，一旦取下短路环，需将电池迅速装入分析仪测量腔中。

⑤分析仪停用期间，最好使用零点氮气进行吹扫保护或将仪器测量腔两端的截止阀关闭。

**注意 1：**通常零点氮气的吹扫保护，要比关阀保护效果要好，建议采用此招。

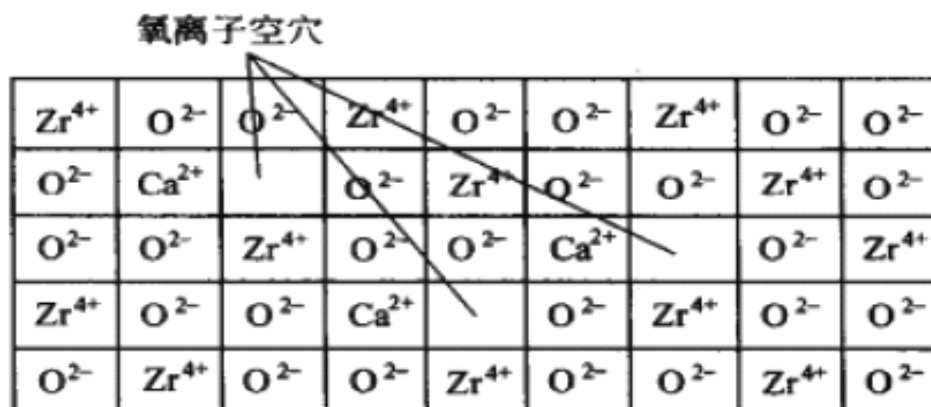
**注意 2：**高含量的氧（包括空气）渗入燃料电池测量腔，对燃料电池的寿命影响极大，千万要注意！

## 6 氧化锆分析仪

在许多生产过程中，特别是燃烧过程和氧化反应过程中，测量和控制混合气体中的氧含量是非常重要的。电化学法（氧化锆属电化学类）是目前工业上分析氧含量的一种方法，具有结构简单、维护方便，反应迅速，测量范围广等特点。氧化锆氧量计是电化学分析器的一种，可以连续分析各种工业锅炉和炉窑内的燃烧情况，通过控制送风来调整过剩空气系数 $\alpha$ 值，以保证最佳的空气燃料比，达到节能和环保的双重效果。这里以氧化锆氧量计为例介绍氧含量的检测原理。

### 6.1 氧化锆的导电机理：

电解质溶液靠离子导电，具有离子导电性质的固体物质称为固体电解质。固体电解质是离子晶体结构，靠空穴使离子运动导电，与P型半导体空穴导电的机理相似。纯氧化锆( $ZrO_2$ )不导电，掺杂一定比例的低价金属物作为稳定剂，如氧化钙( $CaO$ )、氧化镁( $MgO$ )、氧化钇( $Y_2O_3$ )，就具有高温导电性，成为氧化锆固体电解质。



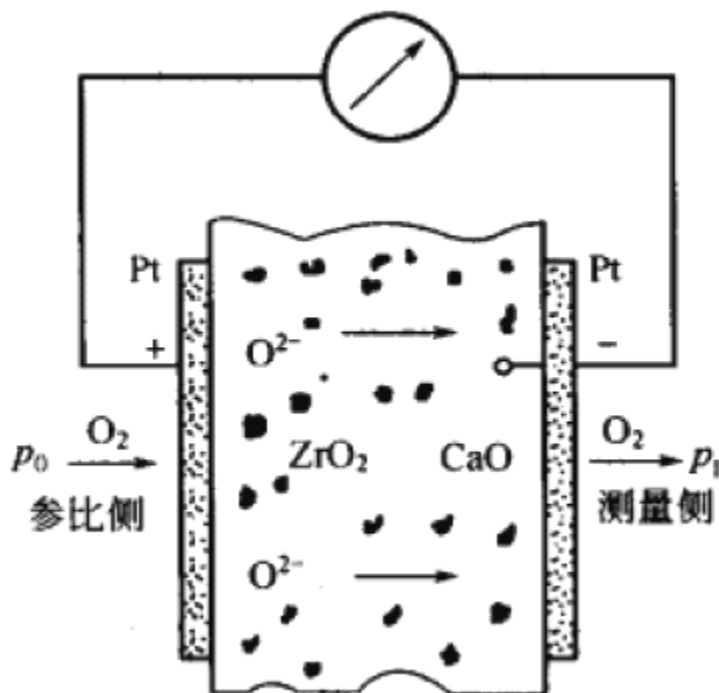
**氧离子空穴形成示意图**

为什么加入稳定剂后，氧化锆就会具有很高的离子导电性呢？这是因为，掺有少量  $CaO$

的  $ZrO_2$  混合物，在结晶过程中，钙离子进入立方晶体中，置换了锆离子。由于锆离子是+4价，而钙离子是+2价，一个钙离子进入晶体，只带入了一个氧离子，而被置换出来的锆离子带出了两个氧离子，结果，在晶体中便留下了一个氧离子空穴。例如： $(ZrO_2)_{0.85} (CaO)_{0.15}$  这样的氧化锆（氧化锆的摩尔分数为 85%、氧化钙的摩尔分数是 15%），则具有 7.5% 的摩尔分数的氧离子空穴，是成了一种良好的氧离子固体电解质。

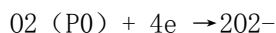
## 6.2 氧化锆分析仪的测量原理

在一个高致密的氧化锆固体电解质的两侧，用烧结的方法制成几微米到几十微米厚的多孔铂层作为电极，再在电极上焊上铂丝作为引线，就构成了氧浓差电池，如果电池左侧通入参比气体（空气），其氧分压为  $p_0$ ；电池右侧通入被测气体，其氧分压为  $p_1$ （未知）。

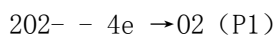


氧浓差电池原理图

设  $p_0 > p_1$ ，在高温下（650…850℃），氧就会从分压大的  $p_0$  一侧向分压小的  $p_1$  侧扩散，这种扩散，不是氧分子透过氧化锆从  $P_0$  侧到  $P_1$  侧，而是氧分子离解成氧离子后，通过氧化锆的过程。在 750℃ 左右的高温中，在铂电极的催化作用下，在电池的  $P_0$  侧发生还原反应，一个氧分子从铂电极取得 4 个电子，变成两个氧离子（ $O_2^-$ ）进入电解质，即：



$P_0$  侧铂电极由于大量给出电子而带正电，成为氧浓差电池的正极或阳极。这些氧离子进入电解质后，通过晶体中的空穴向前运动到达右侧的铂电极，在电池的  $P_1$  侧发生氧化反应，氧离子在铂电极上释放电子并结合成氧分子析出，即：



$P_1$  侧铂电极由于大量得到电子而带负电，成为氧浓差电池的负极或阴极。这样在两个电极上，由于正负电荷的堆积而形成电势，称之为氧浓差电动势。当用导线将两个电极连成电路时，负极上的电子就会通过外电路流到正极，再供给氧分子形成离子，电路中就有电流通过。氧浓差电动势的大小，与氧化锆固体电解质两侧气体中的氧浓度有关。据此我们就可以知道被测气体中的氧含量。在特定的温度下氧的体积分数  $\%O_2$  与氧浓差电势（mV）存在特定的对应关系。与热电偶的分度值相类似。

## 6.3 氧化锆检测器的种类、结构和性能

根据氧化锆探头的结构形式和安装方式的不同，我们可把氧化锆分析仪分为直插式、抽

吸式和自然渗透式及色谱用检测器四类，目前大量使用的是直插式氧化锆分析仪。但现在空气领域和色谱领域也开始大量采用渗透式检测器。

### 6.4 直插式氧化锆分析仪

直插式氧化锆探头式检测器，主要用于烟道气分析，它主要分为以下几种类型：

#### ①中、低温直插式氧化锆探头

这种探头适用于烟气温度  $0\cdots 650^{\circ}\text{C}$ （最佳烟气温度  $350\cdots 550^{\circ}\text{C}$ ）的场合，探头中自带加热炉。主要用于火电厂锅炉、 $6\cdots 20\text{t/h}$  工业炉等，这是目前使用量最大的一种探头。

#### ②带导流管的直插式氧化锆探头

这也是一种中低温直插式氧化锆探头，但探头较短（ $400\cdots 600\text{mm}$ ），带有一根长的导流管，先用导流管将烟气引导到炉壁附近，再用探头进行测量。这主要用于大型、炉壁比较厚的加热炉。燃煤炉宜选带过滤器的直插式探头，不宜选导流式探头，其原因是容易形成灰堵，而燃油炉，这两种都可以用。

#### ③高温直插式氧化锆探头

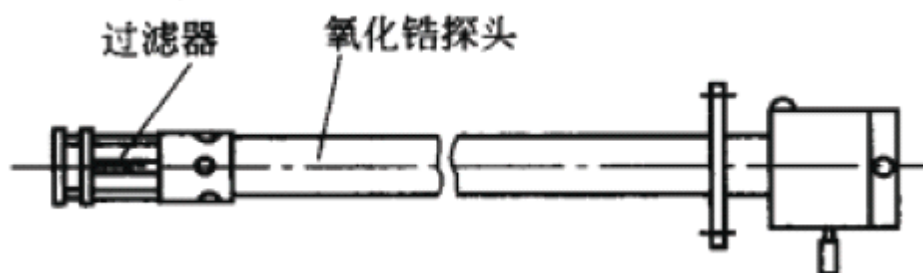
这种探头本身不带加热炉，靠高温烟气加热，适用于  $700\cdots 900^{\circ}\text{C}$  的烟气测量，主要用于电厂、石化厂等高温烟气分析环境。

### 直插式氧化锆分析仪的特点和结构

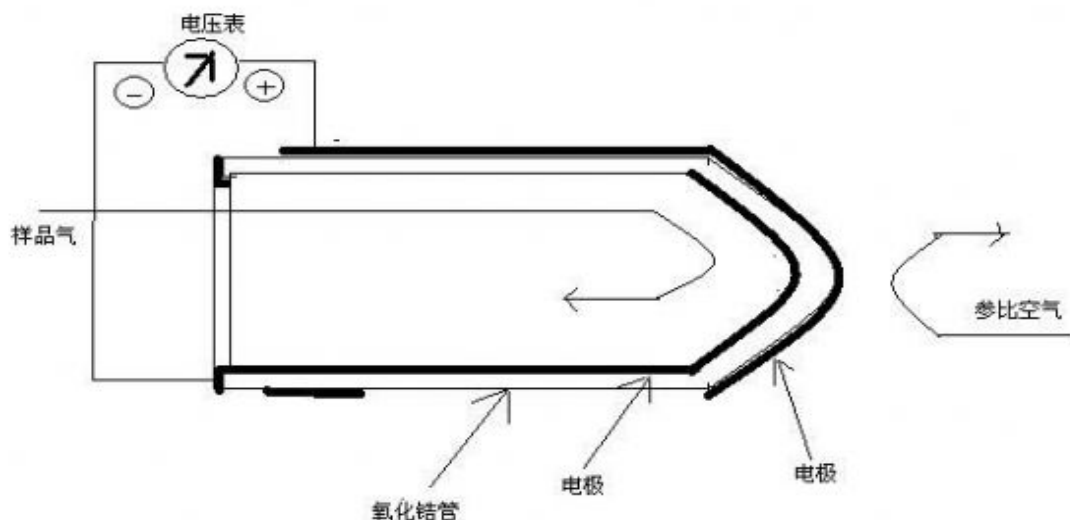
直插式氧化锆分析仪的突出特点是：结构简单、维护方便、反应速度快和测量范围广，它省去了取样和样品处理的环节，从而省去了许多麻烦，因而广泛应用于各种锅炉和工业炉窑中。

#### ①直插式氧化锆分析仪结构组成：

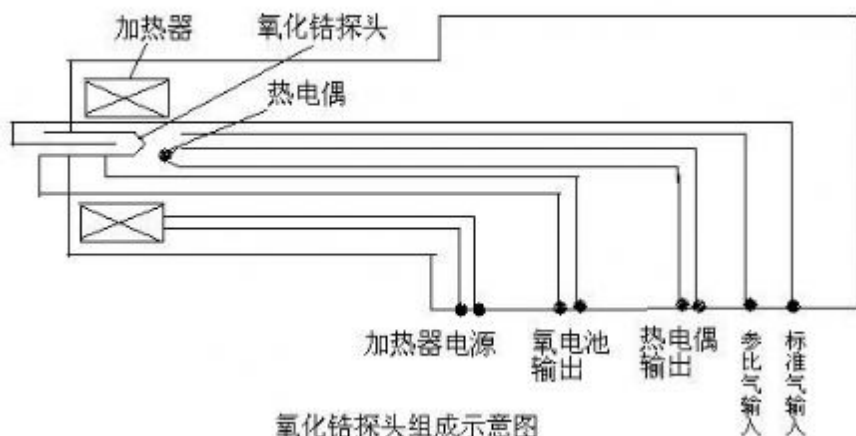
直插式氧化锆分析仪由氧化锆探头（检测器）和转换器（二次表）两部分组成，两者连接在一起的称为一体式结构；两者分开安装的称为分离式结构。



直插式氧化锆探头外形图



## 氧化锆管工作原理图



图中锆管为试管形，管内侧通被测气、管外侧通参比气（空气）。锆管很小，管径为 10 毫米，壁厚：1 毫米，长度：160 毫米。材料有以下几种： $(ZrO_2) 0.90 (MgO) 0.10$ 、 $(ZrO_2) 0.90 (Y_2O_3) 0.10$ 。内外电极为多孔形铂（Pt），用涂敷和烧结方法制成，长约为 20-30mm，厚度几个-几十微米。铂电极引线一般多采用涂层引线，即在涂敷铂电极时，将电极延伸一点，然后用  $\phi 0.3 \sim 0.4$  mm 的金属丝与涂层连接起来。

热电偶检测氧化锆探头的工作温度多采用 K 型热电偶。加热电炉用于对探头加热和进行温控。过滤网用于过滤烟尘，也可采用陶瓷过滤器或碳化硅过滤器。参比气管路通参比空气，校验气管路在仪器校验时能通气校验。

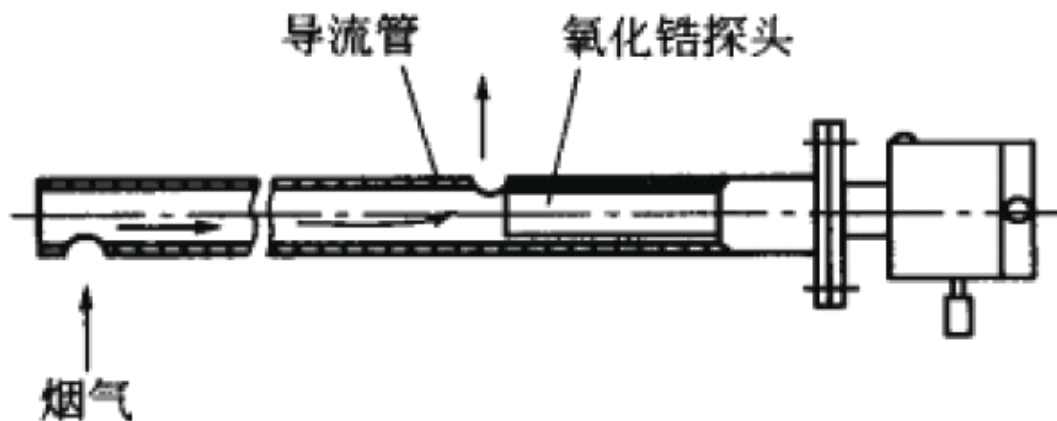
### 转换器

转换器除了要完成对检测器输出信号的放大和转换外，还要解决三个问题：

- ①氧浓差电池是一个高内阻信号源，要想真实地检测出氧浓差电池输出的电动势信号，首先要注意解决信号源的阻抗问题；
- ②氧浓差电动势与被测样品中的氧含量之间呈对数关系，所以，要注意解决输出信号的非线性问题；
- ③根据氧浓差电池的能斯特方程，氧浓差电池电动势的大小，取决于温度和固体电解质两侧的氧含量；温度的变化会给测量带来较大的误差，所以，还要解决检测器的恒温控制问题。

### 6.5 抽吸式氧化锆氧分析仪

这类分析仪的氧化锆探头安装在烟道壁或炉壁以外，将烟气抽出后再进行分析，它主要用于两种场合：



## 抽吸式氧化锆探头外形图

### 1. 烟气温度为 700…1400℃ の場合

例如：钢铁厂的有些加热炉烟气温度高达 900…1400℃，这种场合就不能采用直插式探头进行测量，而应将高温烟气从炉内引出，散热后温度降低，再流过恒温的氧化锆探头就可以获得满意的结果。

目前国内电厂的蒸汽锅炉和工业锅炉大部分是燃煤炉，烟尘量大，采用这种类型的分析仪时，容易样管堵塞，需要及时清理，维护量较大。这种分析仪适合于燃油炉和烟尘量较小的燃煤炉。

### 2. 用于燃气炉

直插式氧化锆分析仪可用于燃煤炉、燃油炉，但不适合于燃气炉。这是因为采用天然气等气体燃料的炉子，烟道气中往往含有少量的可燃性气体，如 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等。氧化锆的探头温度在 750℃ 左右，在高温条件下，由于铂电极的催化作用，烟气中的氧会和这些气体成分发生氧化反应而耗氧，使测得的氧含量偏低。当燃烧不正常，烟气中的可燃气体含量较高时，与高温氧化锆探头接触甚至可能发生起火、爆炸的危险。

以前，这里的分析仪器采用的是抽吸式氧化锆+顺磁式氧分析仪的方式进行测量。早期的乙烯裂解炉，以天然气为原料的合成氨一段转化炉等都是采用这样的方式测量。因为顺磁氧对被测样气的要求比氧化锆仪器严格，烟道气取出后，须经降温、除湿、除尘等处理后才能测量，由于样品处理系统复杂、维护量大、故障率较高、样品测量反应滞后、时间较长等原因，其使用效果并不理想。

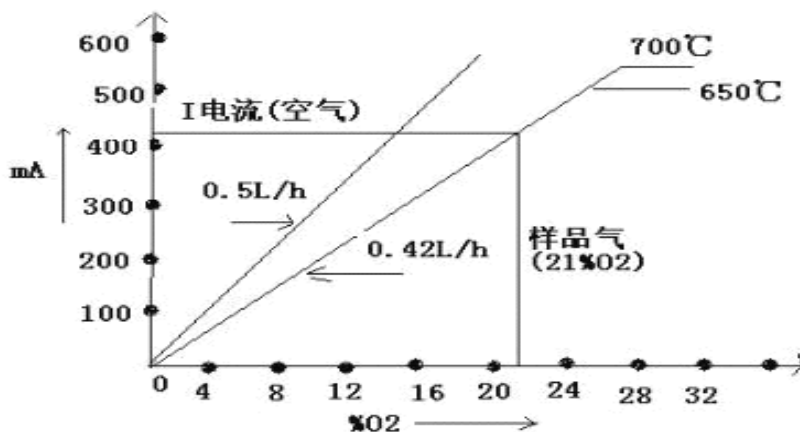
目前，石化行业的燃气炉已用氧化锆分析仪来取代顺磁氧分析仪。现在的氧化锆分析仪，在仪器探头前加装了一个可燃气体检测探头，可同时测量烟道气中的氧含量和可燃性气体含量。其作用有以下几点：

①在可燃气体检测头上，可燃性气体与氧发生催化反应而消耗掉，从而消除了其对氧化锆探头的干扰和威胁；

②用可燃气体检测结果对氧化锆探头的输出值进行修正和补偿，从而使氧含量的测量结果更为准确；

③根据可燃气体检测结果判断燃烧工况是否正常，以便及时进行调节和控制；也有在氧化锆探头前，增设两个检测探头的产品，增设的探头一般是可燃气体探头和甲烷气探头。甲烷气探头的作用是为了更好地判断天然气的燃烧工况是否正常。

通常抽吸式氧化锆采用电流型的氧传感器，它的工作原理不同于前述的直插式氧化锆探头。直插式采用的是电势法，测量的是锆管两侧的电势差，其原理属于电位分析法；而抽吸式氧化锆一般用电流法，在多孔金属电极两侧施加一直流电压，测量通过锆管的离子流，其原理属于伏安分析法。



## 电流式氧化锆工作特性曲线图

在高温条件下，氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 材料由于氧离子的运动成为导体，当温度高于  $650^\circ\text{C}$  时，氧离子就能流动。当氧浓度增加时，电流随离子流的增加成比例地增加。

从曲线图上可以看出，气体中的氧含量 ( $\%O_2$ ) 与电流 (mA) 成正比，含  $21\%O_2$  的空气对应的电流值比  $400\text{ mA}$  稍大一点。从图中我们还可以看出，电流值与温度无关 ( $600^\circ\text{C}$  和  $700^\circ\text{C}$  是同一曲线)，而与气体流量有关 ( $0.42\text{L/H}$  和  $0.50\text{L/H}$  不是同一曲线)。所以，电流型传感器并不需要控制氧化锆元件的温度，只要控制气体的流量就能得到高的测量精度，这对于测量高温气体中的氧浓度具有比电势法明显的优越性。

### 抽吸式氧化锆探头的突出特点：

- ①不需要温度控制；
- ②不需要参比气体；
- ③校准仪器方便，不需要标准气体，也不需要多点校准；（只要吸入空气，就能得到浓度与电流的斜率。）

### 抽吸式氧化锆多探头多组分分析仪测量过程：

采样头插入烟道中，其端部装有不锈钢或陶瓷过滤器。烟气由空气抽吸器（喷射泵）从烟道抽出，其中大部分烟气直接返回烟道，恒定流量的一小部分样品气先后流经可燃气体探头、氧化锆探头后返回烟道。样品气流经的所有部件都由电加热器加热，使样保持在露点温度以上。

由于样气进出口的热力学压力相同，按理样气应该无法流过测量探头并返回烟道，但样气在垂直的氧化锆检测室中被加热至  $695^\circ\text{C}$ ，而样气被抽出后的温度一般在  $250^\circ\text{C}$  左右，这一温度差造成的密度差使得样气发生自然对流，推动样气流经测量探头并返回烟道。

## 6.6 氧化锆分析仪的日常维护、注意事项及故障判断与处理

### 仪器投用后，不能立即进行校验

冷机投运 24 小时内，指示是不正常的，投用一天后，再用标气进行校准。因为，冷机检测器或新装检测器内会存在一些吸附水分或可燃性物质，热机后，在高温下，这些吸附水分蒸发，可燃性物质燃烧，会消耗参比侧电池中的参比空气，导致参比空气的氧含量低于正常值  $20.6\%$ ，会出现检测器信号偏低，甚至出现负信号，造成测量的氧含量值偏高，甚至大于  $20.6\%$  的现象，这时的测量值是不准确的。应该等到检测器内部的水分和可燃性物质被新鲜空气置换干净后，才能使测量准确。所以，氧化锆检测器至少需要热机一天以上才能进行校准。

### 定期对分析仪进行校准

氧化锆分析仪在使用过程中存在许多干扰因素，如锆管的老化、积灰、 $SO_2$  和  $SO_3$  对电极的腐蚀等。运行一段时间后，仪器的性能会逐渐变化，给测量带来误差，因此必须定期对仪器进行校准，校准周期通常为 1-3 个月，这要看仪器的使用环境和使用情况而定。

校准时，不能使用纯  $N_2$  作为零点气，通常零点气应为满量程的  $10\%$ ；量程气是满量程的  $90\%$ ；现场采用的是干燥空气作为量程气；零点气则采用  $100\text{ppm } O_2$ ，这是因为到，零点在  $100\text{ppm}$  以下，标气误差对仪器的影响太大且校验吹扫时间太长，又不易吹到位；测量值采用测量线性的下延线。实践证明，这种方法是明确而有效的。

### 仪器不要轻易开关

①由于氧化锆管是一根陶瓷管，虽然有一定的抗热振性能，但在停开过程中，因急冷、急热等温变大而可能导致锆管断裂，因此，最好少做一些无谓的停开操作；

②涂敷在锆管上的铂电极与氧化锆管间的热膨胀系数不一致，使用一段时间后，容易在开停过程中产生脱落现象，导致探头内阻变大，甚至损坏检测器。停机要慎重！

### 样品处理注意事项

- ①需要对样品气进行控压处理，通常进仪器压力不得大于  $0.05\text{mpa}$ ；

- ②标气二次表输出压不得大于 0.30mpa;
- ③进入仪器的所有气路管线都必须经过严格的查漏,且此项工作在仪器正常工作时,每半年还必须进行一次系统查漏;
- ④气路进仪器前,必须经过物理过滤器(10 $\mu$ );发现气阻现象,可先行检查过滤网(过滤器);
- ⑤定期清洁分析仪风扇过滤网,每季度一次;环境恶劣,需要经常清理,以防止因通风不畅而导致的仪器过热现象;
- ⑥仪器的安装部位应当水平,远离振动源;以防止检测器不水平,而造成的样品对流不均所引起的误差;
- ⑦分析仪周围环境要求通风良好,切忌密闭空间,因氧量不均衡而引起的测量误差;
- ⑧分析仪周围切忌有可燃性气体,这会严重影响检测器的准确测量;
- ⑨由于检测是在高温下操作,若待测气体中含有 H<sub>2</sub> 和 CO、CH<sub>4</sub> 时,此物质会与氧发生反应,消耗部分氧,氧浓度降低,引起测量误差。所以仪器在测量含有可燃性物质的气体时应相应考虑此项因素,以避免测量失准。
- ⑩当测量含有腐蚀性气体时,应先用活性炭过滤。

## 7 微量水分仪

**水分**——按照国家计量技术规范《常用计量名词术语》(JJG1012-87),把液体或固体物质中水的含量定义为水分,对应于英文的 moisture。

**湿度**——按照 JJG1012-87,把气体中水蒸气的含量定义为湿度,对应于英文的 humidity。

**微量水分**——当气体中水蒸气的含量低于露点-20℃时(在标准大气压下为 1020ppmV),工业中习惯上称为微量水分(trace water),而不叫湿度(液体中的微量水含量习惯上也称为微量水分,但尚无明确定义)。

**露点**——dew point,水蒸气在一个平面上凝结成露的温度。

**霜点**——当水蒸气的温度低于 0℃时,水蒸气在一个平面上凝结成霜的温度。但习惯上对露点和霜点不加区分,统称为露点。

**冰点**——freezing point,英文中将霜点称为冰点。

**绝对湿度**——在一定的温度及压力条件下,每单位体积混合气体中所含的水蒸气质量,单位以 g/m<sup>3</sup> 或 mg/m<sup>3</sup> 表示。

**体积百分比**——水蒸气在混合气体中所占的体积百分比,单位以 %V 表示。在微量情况下采用体积百万分比,单位以 ppmV 表示。

**水蒸气分压**——是指在湿气体的压力一定时,湿气体中水蒸气的分压力,单位以毫米汞柱(mmHg)表示。

**露点温度**——在一定温度下,气体中所能容存的水蒸气含量是有限的,超过此限度就会凝结成液体露滴,此时的水蒸气量称之为该温度下的饱和水蒸气量。温度越高,饱和水蒸气量越大。

在一个大气压下,水蒸气达到饱和时的温度称为露点温度,简称露点,单位以℃或℉表示。露点温度和水蒸气含量是一一对应的。

**相对湿度**——是指每立方米湿气体中所含水蒸气质量与相同条件(同温度同压力)下可能含有的最大限度水蒸气质量之比。相对湿度有时也称为水蒸气的饱和度。单位以%表示。

上面的几种表示方法用于气体,下述表示方法主要用于液体,有时也用于表示气体中的水分含量。

**质量百分比**——水分在液体中所占的质量百分比,单位以 %W 表示。在微量情况下采用质量百万分比,单位以 ppmW 表示。

**微量水分常用单位换算公式:**

①  $\text{mg}/\text{m}^3$  与  $\text{ppmV}$  之间的换算公式 ( $20^\circ\text{C}$ )

$$\text{mg}/\text{m}^3 = \frac{18.015}{24.04} \times \text{ppmV} \approx 0.75 \times \text{ppmV} \quad (20^\circ\text{C})$$

$$(20^\circ\text{C}) \text{ppmV} = \frac{24.04}{18.015} \times \text{mg}/\text{m}^3 \approx 1.33 \times \text{mg}/\text{m}^3$$

式中 18.015——水的摩尔质量, g;

24.04—— $20^\circ\text{C}$ 、101.325kPa 下每摩尔气体的体积, L。

②  $\text{ppmV}$  与  $\text{ppmW}$  之间的换算公式

$$\text{ppmV} = \frac{M_{\text{MX}}}{18.015} \times \text{ppmW}$$

$$\text{ppmW} = \frac{18.015}{M_{\text{MX}}} \times \text{ppmV}$$

式中 18.015——水的摩尔质量;

$M_{\text{MIX}}$ ——混合气体的平均摩尔质量。

③  $\text{mg}/\text{m}^3$  与  $\text{ppmW}$  之间的换算公式 ( $20^\circ\text{C}$  下, 空气中)

$$\text{mg}/\text{m}^3 = \frac{28.96}{24.04} \times \text{ppmW} \approx 1.2047 \times \text{ppmW} \quad (20^\circ\text{C})$$

$$(20^\circ\text{C}) \text{ppmW} = \frac{24.04}{28.96} \times \text{mg}/\text{m}^3 \approx 0.8301 \times \text{mg}/\text{m}^3$$

式中 28.96——空气的摩尔质量, g;

24.04—— $20^\circ\text{C}$ 、101.325kPa 下每摩尔气体的体积, L。

## 7.1 常用的在线微量水分仪

常用的在线微量水分仪主要有以下几种:

- ① 电解式微量水分仪;
- ② 电容式微量水分仪;
- ③ 晶体振荡式微量水分仪。

电容式微量水分仪既可用于气体, 也可以用于液体, 其他只能用于气体, 现在最为常用是电容式微量水分仪。

此外, 还有光电式露点仪 (冷却镜面凝析湿度计)、卡尔·费休电量计。这两种仪器常用在高精度的实验室用来校准和标定其他水分仪。

## 7.2 电容式微量水分仪

### 测量原理

对于一定几何结构的电容器来说, 其电容量与两极间介质的介电常数  $\epsilon$  成正比。不同的物质,  $\epsilon$  值都不相等, 一般介质的  $\epsilon$  值较小, 例如一般干燥物质的  $\epsilon$  在 2.0~5.0 之间。但水的  $\epsilon$  为 81, 所以它比一般介质的  $\epsilon$  值大的多。当介质中含有水分时, 就会使介质的  $\epsilon$  值改变, 从而引起电容量的变化, 这个变化与介质的含水量有线性关系, 这就是电容式微量水分仪的基本测量原理。

### 电容式微量水分仪的优点是:

体积小、测量范围大、响应迅速, 样品的温度和压力的变化对测量的准确度影响不大。它不但可以测量气体中的微量水分, 也可以测量液体中的微量水分。

### 电容式微量水分仪的缺点是:

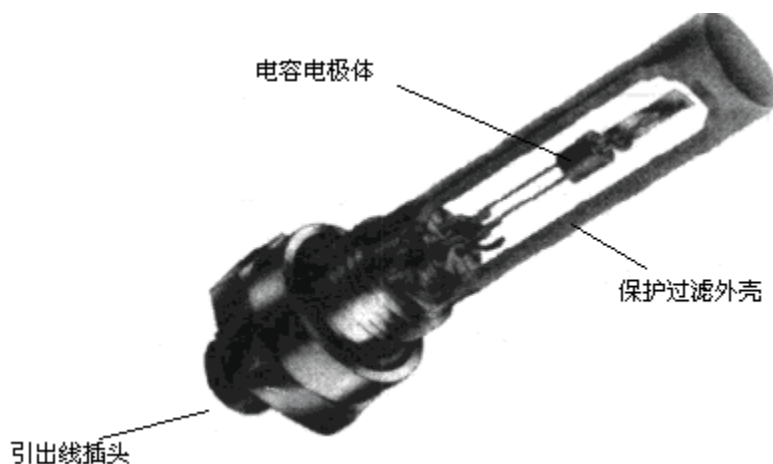
当被测介质含水量很低时, 其绝对误差较小, 当含水量较高时, 其绝对误差增大, 随着介质含水量的逐渐增大, 误差越来越大。另外, 还存在耗气量大, 探头需要经常校准的缺点。氧化铝探头的湿敏性能会随着时间的推移逐渐下降, 这种现象称之为“老化”, 目前解决“老化”问题的唯一办法是定期校准, 一般是一年左右校准一次, 有时需半年甚至 3 个月校准一

次。

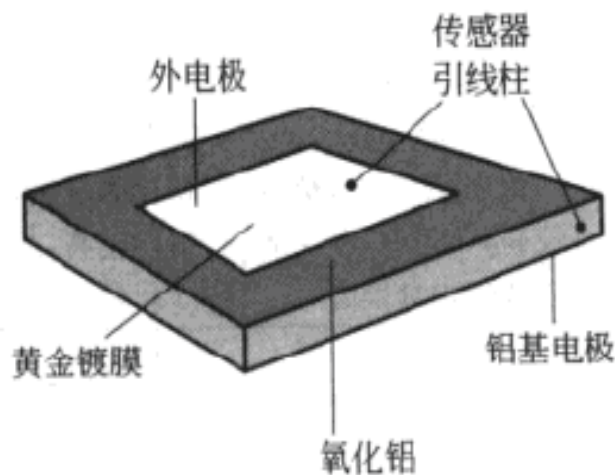
**电容式微量水分仪传感器的结构和类型：**

电容式微量水分仪的传感器（也称探头），是以铝和能渗水的黄金膜为极板，两极板间填以氧化铝微孔介质，多孔性的氧化铝可以从含有水分的气体中吸收水气或者从含有水分的液体中吸收水分，这样就使电容器两个极板之间介质的介电常数  $\epsilon$  发生变化，因而电容量也发生变化。

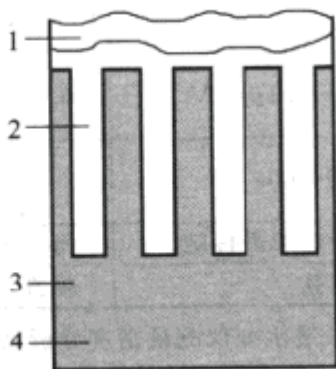
其制造工艺是在带状的薄铝片或圆柱形铝棒上，通过特殊工艺进行阳极氧化处理，形成一层微孔三氧化二铝氧化物，在氧化物层上面蒸镀一薄层金而成。探头的结构一般有两种，一种是带状探头，一种是棒状探头。



局部刨开的电容式探头实物图（带状传感器）

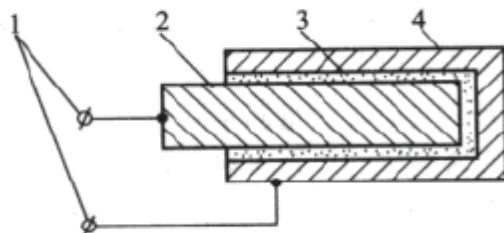


电容式电极结构示意图（带状传感器）



1---黄金渗透膜；2---毛细微孔；3---氧化铝层；4---铝基板

### 电极剖面示意图（带状传感器）



1---电极引线；2---铝棒；3---多孔氧化铝；4---黄金膜

### 棒状电容传感器探头结构示意图

#### 7.3 电容式微量水分仪安装接线注意事项

电容式微量水分仪既属于微量分析仪表，又属于本安防爆仪表。对现场探头和显示变送器之间连接电缆的长度、线芯截面、屏蔽、绝缘性能及护套颜色都有一定要求。许多因素（特别是电缆长度）会对电缆的分布电容产生影响，从而对测量结果造成影响。

建议使用仪表厂家提供的配套专用电缆。

安装和使用过程中应注意以下问题。

- ① 电缆长度应严格符合仪表厂家的要求，切不可根据现场需要将所配电缆加长或截短。这样做会改变电缆固有的分布电容。
- ② 电缆的插接头应注意保护，不可损伤。
- ③ 连接电缆要一根到底，不允许有中间接头，切不可将几根短电缆连接起来使用。
- ④ 在标定探头时应将所配电缆同探头连接在一起标定。

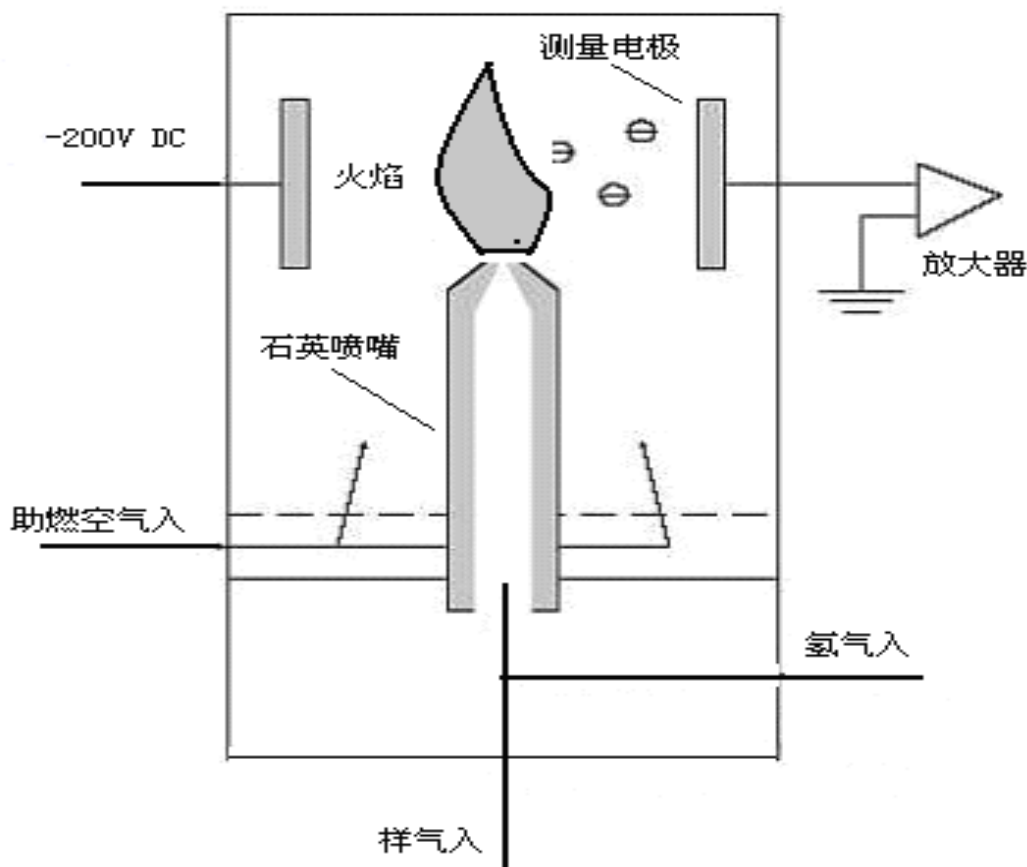
## 8 总碳氢分析仪

总碳氢分析仪主要用来测量样品气体中碳氢化合物（烃类）的含量。具体应用在空气液化或其他气体生产过程中监测烃类污染；气体纯度鉴定；检测周围空气中微量烃类；监测大气污染物；低温学研究；检测燃料或有毒溶剂泄漏；检测各种工艺流程中的烃类等。

### 基本原理

当碳氢化合物在一种氢气火焰中燃烧时，在火焰中受极化电压的影响，就能释放电子，下图左边就是施加的直流电压，我们叫极化极，右边是收集极，电子流的运动方向与离子流正好相反，通过一个电场来将这些释放出来的的电子收集在一个电极处，并使用一个高灵敏

放大器来测量其大小，而离子流的大小是与含碳量成比例关系，经微流放大器放大后，转成电信号，根据信号大小，我们就可以判断其总碳含量了。这个检测器图的电极是左右结构的，还有上下结构的。



总碳氢分析仪用的氢火焰离子检测器结构原理图

#### 注意事项

仪器的测量对象是烃类浓度。通常在仪器的供气流程中会采用含烃类的润滑剂，调理剂和合成塑料等材料。在此应特别注意，必须采用规定的无烃类的气体、调压阀膜片和气源系统。

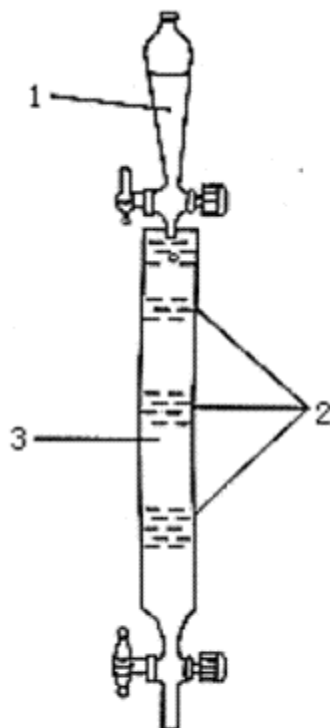
## 9 在线色谱分析仪

### 基本知识

色谱法, 又称色层法或层析法, 是一种物理化学分析方法, 它利用不同溶质(样品)与固定相和流动相之间的作用力(分配、吸附、离子交换等)的差别, 当两相做相对移动时, 各溶质在两相间进行多次平衡, 使各溶质达到相互分离。它的英文名称为: chromatography 这个词来源于希腊字 chroma 和 graphein, 直译成英文时为 color 和 writing 两个字; 直译成中文为色谱法。但也有人意译为色层法或层析法。

1906年由俄国科学家茨维特研究植物色素分离, 提出色谱法概念; 他在研究植物叶的色素成分时, 将植物叶子的萃取物倒入填有碳酸钙的直立玻璃管内, 然后加入石油醚使其自由流下, 结果色素中各组分互相分离形成各种不同颜色的谱带。按光谱的命名方式, 这种方

法因此得名为色谱法。以后此法逐渐应用于无色物质的分离，“色谱”二字虽已失去原来的含义，但仍被人们沿用至今。



1-石油醚；2-谱带；3-碳酸钙

## 茨维特经典色谱分析实验示意图

### 9.1 基础知识

**固定相**——色谱法中，静止不动的一相（固体或液体）称为固定相（stationary phase）；

**流动相**——运动的一相（一般是气体或液体）称为流动相（mobile phase）。

按固定相的几何形式色谱分析法分为：

#### 柱色谱法 (column chromatography)

柱色谱法是将固定相装在一金属或玻璃柱中或是将固定相附着在毛细管内壁上做成色谱柱，试样从柱头到柱尾沿一个方向移动而进行分离的色谱法。目前在线色谱仪采用的是柱色谱法。

#### 纸色谱法 (paper chromatography)

纸色谱法是利用滤纸作固定液的载体，把试样点在滤纸上，然后用溶剂展开，各组分在滤纸的不同位置以斑点形式显现，根据滤纸上斑点位置及大小进行定性和定量分析。

#### 薄层色谱法 (thin-layer chromatography, TLC)

薄层色谱法是将适当粒度的吸附剂作为固定相涂布在平板上形成薄层，然后用与纸色谱法类似的方法操作以达到分离目的。

简单的说，色谱分析仪就是基于色谱法原理用色谱柱先将混合物分离开来，然后再用检测器对各组分进行检测。与前面介绍的几种气体成分分析仪不同，色谱分析仪能对被测样品

进行全面的分析，既能鉴定混合物中的各种组分，还能测量出各组分的含量。因此色谱分析仪在科学实验和工业生产中应用的越来越广泛。

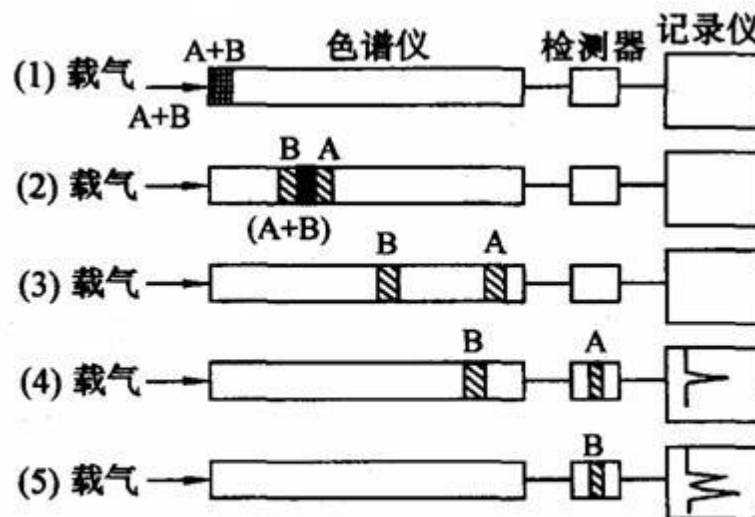
**色谱分离基本原理：**

由以上方法可知，在色谱法中存在两相，一相是固定不动的，我们把它叫做固定相；另一相则不断流过固定相，我们把它叫做流动相。

色谱法的分离原理就是利用待分离的各种物质在两相中的分配系数、吸附能力等亲和能力的不同来进行分离的。

使用外力使含有样品的流动相（气体、液体）通过一固定于柱中或平板上、与流动相互不相容的固定相表面。当流动相中携带的混合物流经固定相时，混合物中的各组分与固定相发生相互作用。

由于混合物中各组分在性质和结构上的差异，与固定相之间产生的作用力的大小、强弱不同，随着流动相的移动，混合物在两相间经过反复多次的分配平衡，使得各组分被固定相保留的时间不同，从而按一定次序由固定相中先后流出，色谱柱的出口安装一个检测器，当有组分从色谱柱流入检测器中，检测器将输出对应于该组分浓度大小的电信号，通过记录仪把各个组分对应的输出信号记录下来，就形成了色谱图，如下图所示。根据各组分在色谱图中出现的时间以及峰值大小可以确定混合物的组成以及各组分的浓度。



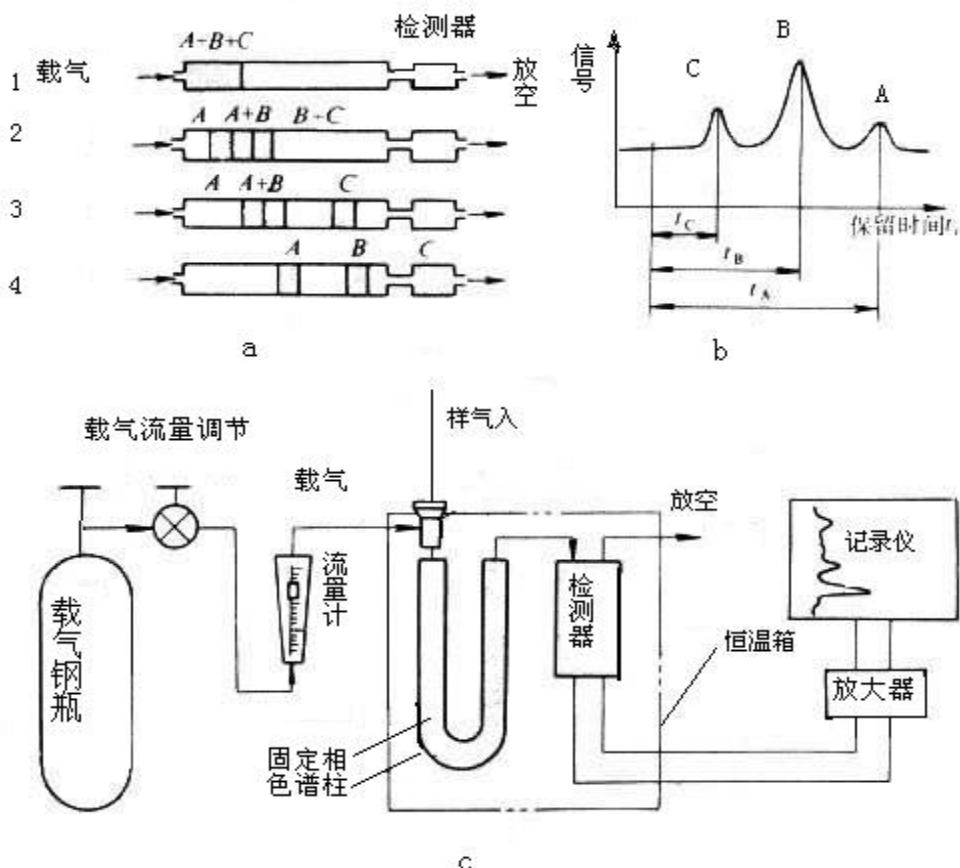
**混合物在色谱柱中的分离过程示意图**

**色谱仪的分类**

色谱分析法有很多种类，从不同的角度出发可以有不同的分类方法。从两相的状态分类：

色谱法中，流动相可以是气体，也可以是液体，由此可分为气相色谱法（GC）和液相色谱法（LC），我们工业上常用的在线色谱仪一般都是气相色谱仪。固定相既可以是固体，也可以是涂在固体上的液体，由此又可将气相色谱法和液相色谱法分为气-液色谱、气-固色谱、液-固色谱、液-液色谱。

气相色谱仪组成部分：



气相色谱仪的构成简图

①气源和载气的控制和测量

气源多采用高压瓶(氢、氮、氩等)做高纯气的储存器，并装有减压阀，使高压气体减压成低压气体(0.1-0.5MPa)以供使用。钢瓶供给的气体称为流动相，又称载气。载气的作用主要是把样品输送到色谱柱和检测器中。

②流量调节阀

可以调节载气的流速，常用的有稳压阀和针形阀。流速计用以测量载气流速。常用的有转子流量计和皂膜流速计等。

③色谱柱和恒温器

色谱柱的作用是把混合物分离成单一组分。一般常用不锈钢管或铜管内填充固定相构成，管子成U型或螺丝形。一般柱管内径为2—8mm，还有内径更小的称为毛细管色谱柱，柱管长度一般为1-4m或更长。

恒温器 为了保持色谱柱或检测器内的温度恒定，色谱柱和检测器多置于恒温器内。一般采用空气恒温方式。

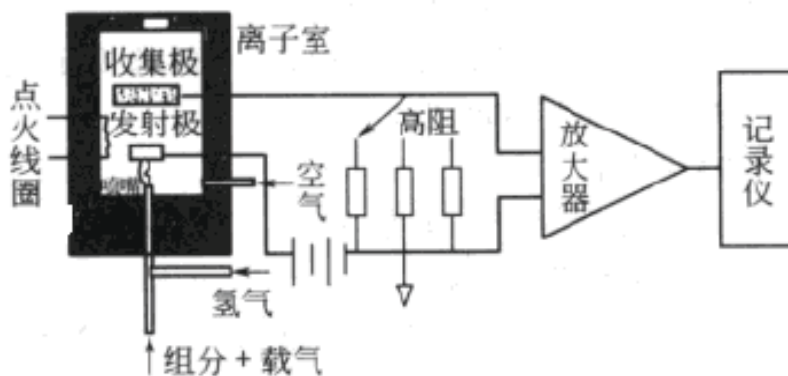
进样器 把样品通进色谱柱的元件称进样器，对于在线气相色谱仪进样工具常有流路切换阀、柱且阀、定量管等

④检测器

检测器又称鉴定器是用来检测柱后流出的组分，并以电压或电流信号显示出来，常用的

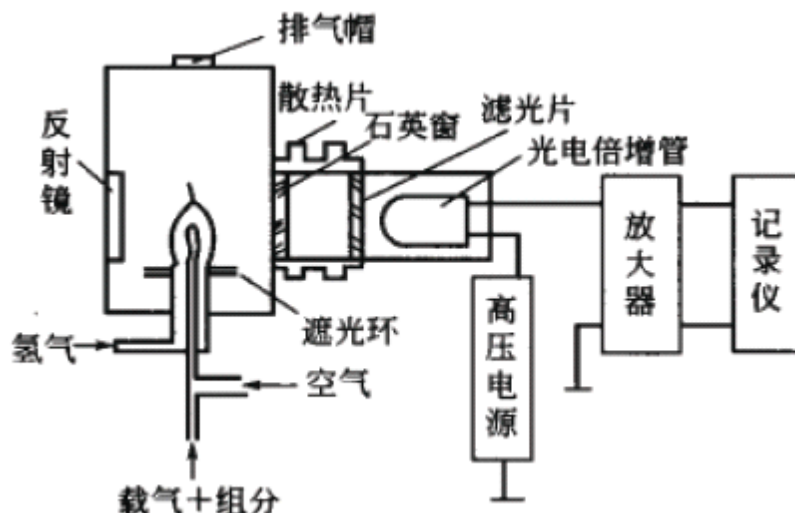


用氢气作为燃烧气，其中掺有氦气，氮气等洗脱剂，在一个圆筒状的电极里的喷嘴处燃烧。喷嘴与电极间电压高达几百伏，当含碳溶质在喷嘴处燃烧时，产生的电子/离子对被喷嘴和电极处收集起来产生电流，该电流被放大并传送到记录仪或电脑数据采集系统的 A/D 转换器处。它对电离势低于 H<sub>2</sub> 的有机物产生响应，而对无机物、久性气体和水基本上无响应，所以火焰离子化检测器只能分析有机物（含碳化合物），不适于分析惰性气体、空气、水、CO、CO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>、NO、SO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>S 等。



FID 检测器的工作原理图

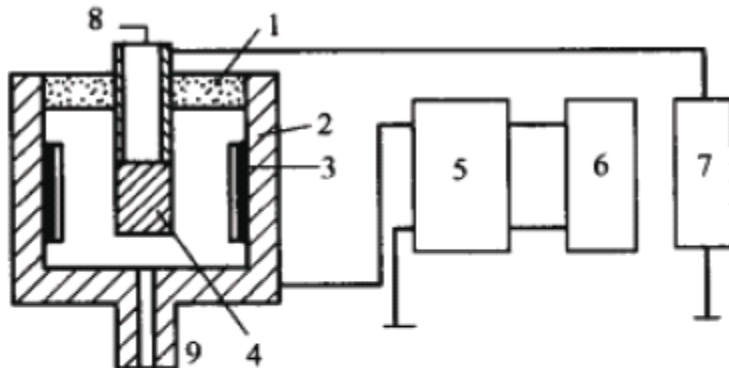
**火焰光度检测器** (Flame Photometric Detector, FPD)，是最近三十年才发展起来的一种高选择性和高灵敏度的新型检测器。它对含硫、含磷化合物的检测灵敏度很高。目前主要用于环境污染和生物化学等领域中，它可检测含磷含硫有机化合物（农药），以及气体硫化物，如甲基对硫磷，马拉硫磷，CH<sub>3</sub>SH，CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>，SO<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>S 等，稍加改变还可以测有机汞、有机卤化物、氯化物、硼烷以及一些金属螯合物等。



FPD 检测器结构原理示意图

**电子捕获检测器** (Electron Capture Detector, ECD)，目前气相色谱中常用的一种高灵敏度、高选择性的检测器。它只对电负性(亲电子)物质有信号，样品电负性越强，所给出的信号越大，而对非电负性物质则没有响应或响应很小。电子捕获检测器对卤化物、含磷、硫、氧的化合物，硝基化合物、金属有机物、金属螯合物，甙类化合物。多环芳烃和共轭羰基化

合物等电负性物质都有很高的灵敏度，其检出限量可达 $10^{-9}$ ~ $10^{-10}$ 克的范围。所以电子捕获检测器在环境保护监测、农药残留、食品卫生、医学、生物和有机合成等方面，都已成为一种重要的检测工具。



1—陶瓷绝缘体；2—池体（阴极）；3—放射源；  
4—阳极；5—微电流放大器；6—记录仪；  
7—直流或脉冲电源；8—载气入口；  
9—载气出口

### ECD 检测器结构原理图

总而言之，检测器的发展方面，均向着高灵敏度，高重复性，反应快，线性宽等的方向发展。并且，正逐渐衍生出专门分析某些化合物的检测器。

#### 9.3 色谱柱（chromatographic column）

**色谱柱**——装填有固定相用以分离混合组分的柱管。多为金属或玻璃制作。有直管形、盘管形、U形管等形状。

##### 气相色谱柱的分类

色谱柱是由柱管和固定相组成，按照柱管的粗细和固定相的填充方式分为：填充柱、毛细管柱。

##### 填充柱气相色谱固定相

在影响色谱柱分离效果的诸多因素中选择适当的色谱固定相是关键。必须使待测各组分在选定的固定相上具有不同的吸附或分配，才能达到分离的目的。

##### ①气-液色谱（分配色谱）固定相

气-液色谱的固定相是由高沸点物质固定液和惰性担体组成。

**担体（或载体）**——是一种化学惰性的多孔固体颗粒，支持固定液，表面积大，稳定性好（化学、热），粒径和孔径分布均匀；有一定的机械强度，不易破碎。

##### 担体的种类和性能：

**硅藻土型：**红色硅藻土担体—强度好，但表面存在活性中心，分离极性物质时色谱峰易拖尾；常用于分离非、弱极性物质。

白色硅藻土担体—表面吸附性小，但强度差，常用于分离极性物质。

**非硅藻土型担体：**有氟担体，适用于强极性和腐蚀性气体的分析；玻璃微球，适合于高沸点物质的分析；高分子多孔微球既可以用作气-固色谱的吸附剂，又可以用作气-液色谱的担体。

**担体的预处理：**除去其表面的活性中心，使之钝化。

- 酸洗法（除去碱性活性基团）；
- 碱洗法（除去酸性活性的基团）；
- 硅烷化（消除氢键结合力）；
- 釉化处理（使表面玻璃化、堵住微孔）等。
- ②固定液——涂在担体上作固定相的主成分

#### 对固定液的要求：

- 化学稳定性好：不与担体、载气和待测组分发生反应；
- 热稳定性好：在操作温度下呈液体状态，蒸气压低，不易流失；
- 选择性高：分配系数  $K$  差别大；
- 溶解性好：固定液对待测组分应有一定的溶解度。

#### 组分与固定液分子间的相互作用：

组分与固定液分子间相互作用力通常包括：静电力、诱导力、色散力和氢键作用力。

在气-液色谱中，只有当组分与固定液分子间的作用力大于组分分子间的作用力，组分才能在固定液中进行分配。选择适宜的固定液使待测各组分与固定液之间的作用力有差异，才能达到彼此分离的目的。

**固定液分类：**固定液有四百余种，常用相对极性分类。

#### 固定液的选择：

一般是根据试样的性质（极性和官能团），按照“相似相溶”的原则选择适当的固定液。具体可从以下几方面考虑：

a. 分离非极性混合物一般选用非极性固定液

组分和固定液分子间的作用力主要是色散力。试样中各组分按沸点由低到高的顺序出峰。常用的有：角鲨烷（异三十烷）、十六烷、硅油等；

b. 分离中等极性混合物一般选用中等极性固定液。

组分和固定液分子间的作用力主要是色散力和诱导力。试样中各组分按沸点由低到高的顺序出峰。

c. 分离极性组分选用极性固定液

组分和固定液分子间的作用力主要是定向力。待测试样中各组分按极性由小到大的顺序出峰。例如：用极性固定液聚乙二醇-20M 分析乙醛和丙烯醛时，极性较小的乙醛先出峰。

d. 分离非极性和极性（易极化）组分的混合物选用极性固定液：

非极性组分先流出，极性（或易被极化）的组分后出峰。例如：采用中等极性的邻苯二甲酸二壬酯作固定液，沸点相差极小的苯（沸点 80.1℃）和环乙烷（沸点为 80.8℃）可以定量分离，环己烷先出峰，若采用非极性固定液则很难使二者分离。

e. 对于能形成氢键的组分

选用强极性或氢键型的固定液。如：多元醇、腈醚、酚和胺等的分离，不易形成氢键的先出峰。

#### 气-固（吸附）色谱固定相——固体吸附剂

①活性炭：非极性吸附剂，分析低碳烃和气体及短链极性化合物。

②氧化铝：弱（中等）极性吸附剂，主要用于分析  $C_1 \sim C_4$  烃类及其异构体。

③硅胶：强极性吸附剂，常用于分析硫化物： $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $SO_2$  等。

④分子筛（人工合成的硅酸盐）：强极性吸附剂，用于在室温条件下使  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$  得到良好分离。

⑤高分子多孔微球：极性和非极性吸附剂，可分析极性的一多元醇、脂肪酸、腈类、胺类或非极性的一烃、醚、酮等；尤其适合分析有机物中的微量水。

#### 9.4 气相色谱仪的载气

作为气相色谱载气的气体，要求化学稳定性好；纯度高；价格便宜并易取得；能适合于所用的检测器。常用的载气有氢气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳气等等。其中氢气和氮气价格便宜，性质良好，是用作载气的良好气体。

### 氢气

由于它具有分子量小，分子半径大，热导系数大，粘度小等特点，因此在使用 TCD 时常采用它作载气。在 FID 中它是必用的燃气。氢气的来源目前除氢气高压钢瓶外，还可以采用电解水的氢气发生器，氢气易燃易爆，使用时，应特别注意安全。

### 氮气

由于它的扩散系数小，柱效比较高，致使除 TCD 外，在其他形式的检测器中，多采用氮气作载气。它之所以在 TCD 中用的较少，主要因为氮气热导系统小，灵敏度低，但在分析 H<sub>2</sub> 时，必须采用 N<sub>2</sub> 作载气，否则无法用 TCD 解决 H<sub>2</sub> 的分析问题。

### 氦气

从色谱载气性能上看，与氢气性质接近，且具有安全性高的优秀特点。但由于价格较高，使用较少。

### 载气种类的原则

选择何种气体作载气，首先要考虑使用何种检测器。

使用热导池检测器 (TCD) 时，选用氢 或氦作载气，能提高灵敏度，氢载气还能延长热敏元件钨丝的寿命；

氢火焰检测器 (FID) 宜用氮气作载气，也可用氢气；

电子捕获检测器 (ECD) 常用氮气纯度大于；

火焰光度检测器 (PFD) 常用氮气和氢气；

扩散系数与载气性质有关，与载气的摩尔质量平方根成反比，所以选用摩尔质量大的载气、可以减小分子扩散系数，提高柱效、但选用摩尔质量小的载气，使分子扩散系数增大，会使气相传质阻力系数减小，使柱效提高。因此使用低线速载气时，应选用摩尔质量大的，使用高线速时，宜选用摩尔量小的。

### 载气纯度的选择

原则上讲，选择气体纯度时，主要取决于：

- ① 分析对象；
- ② 色谱柱中填充物；
- ③ 检测器。

建议在满足分析要求的前提下，尽可能选用纯度较高的气体。这样不但会提高（保持）仪器的高灵敏度，而且会延长色谱柱，整套仪器（气路控制部件，气体过滤器）的寿命。

实践证明，作为中高档仪器，用于微量分析，长期使用较低纯度的气体气源，一旦要求分析低浓度的样品时，要想恢复仪器的高灵敏度有时十分困难。对于低档仪器，作常量或半微量分析，选用高纯度的气体，不但增加了运行成本，为了纯化气体还需要增加净化器，这样增加了气路的复杂性，更容易出现漏气或其他的问题而影响仪器的正常操作。因此不推荐对这样的色谱载气进行纯化。另外，为了某些特殊的分析目的要求特意在载气中加入某些“不纯物”，如：分析极性化合物添加适量的水蒸气，操作火焰光度检测器 (FPD) 时，为

了提高分析硫化物的灵敏度，而添加微量硫。操作氦离子化检测器要氦的含量必须在 $5 \sim 25 \text{ppm}$ ，否则会在分析氢，氮和氩气时产生负峰或“W”形峰等。

### 气体纯度低的不良影响

根据分析对象，色谱柱的类型，操作仪器的档次和具体检测器，若使用不合要求的低纯度气体，不良影响有以下几种可能：

样品失真或消失：如  $\text{H}_2\text{O}$  气使氯硅样品水解；

色谱柱失效： $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CO}_2$  使分子筛柱失去活性， $\text{H}_2\text{O}$  气使聚脂类固定液分解， $\text{O}_2$  使 PEG 断链。

有时某些气体杂质和固定液相互作用而产生假峰；

对柱保留特性的影响：如： $\text{H}_2\text{O}$  对聚乙二醇等亲水性固定液的保留指数会有所增加，载气中氧含量过高时，无论是极性或是非极性固定液柱的保留特性，都会产生变化，使用时间越长影响越大。

检测器：

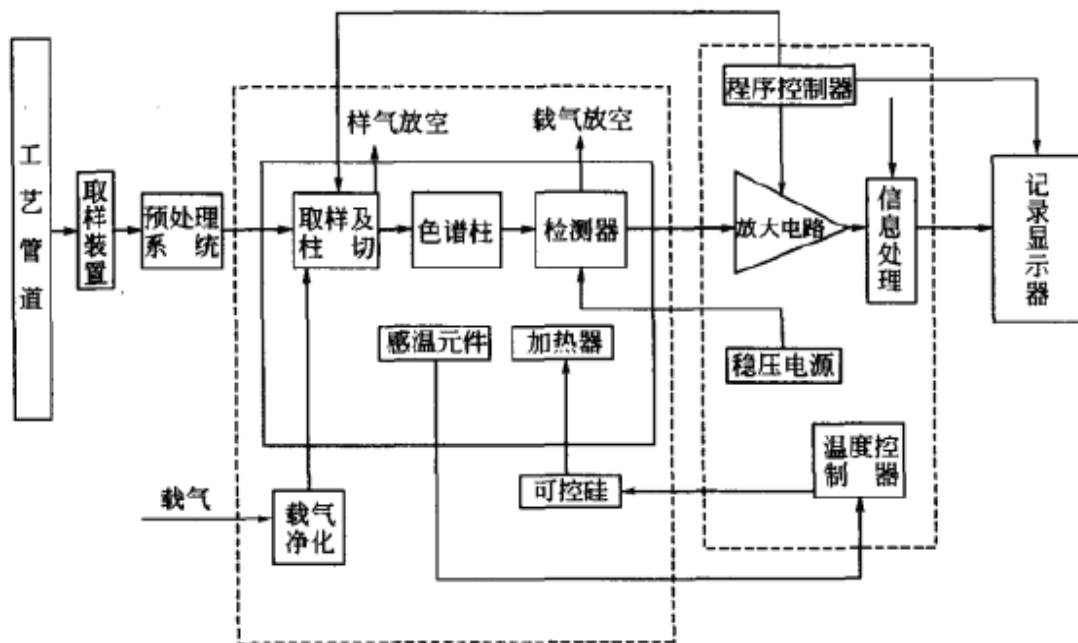
TCD：信噪比减小，无法调零，线性变窄，文献中的校正因子不能使用，氧含量过大，使元件在高温时加速老化，减少寿命。

FID：特别是在  $Dt \leq 1 \times 10^{-11}$  /秒下操作时， $\text{CH}_4$  等有机杂质，会使基流激增，噪声加大不能进行微量分析。

ECD：载气中的氧和水对检测器的正常工作影响最大，在不同的供电工作方式中，脉冲供电比直流电压供电影响大，固定基流脉冲调制式供电比脉冲供电影响大。这就是为什么目前诸多在操作固定基流脉冲调制式 ECD 时，在载气纯度低时必须把载气纯度选择开关从“标准氮”拨到“一般氮”位置的原因。大家会发现在此情况下操作，不但灵敏度变低，而且线性亦变窄了。实践证明：在操作 ECD 时，载气中的水含量低于  $0.02 \text{ppm}$ ，氧低于  $1 \text{ppm}$  时可达较理想的性能。值得指出的是，我们多次发现由于仪器的调节气路系统被污染而造成的对载气的二次污染至使 ECD 基频大幅度增加使信噪比减小。

FPD 和 NPD 等常用检测器，由于他们属于选择性检测器，操作时要根据分析要求，特别注意被测敏感物质中杂质的去除。

### 9.5 在线工业色谱仪系统的一般构成及其工作过程



在线工业色谱测量系统框图

上图是在线工业色谱测量系统的常见结构图,现在工业中常用的在线色谱测量系统大致都与它相同。其工作过程如下:

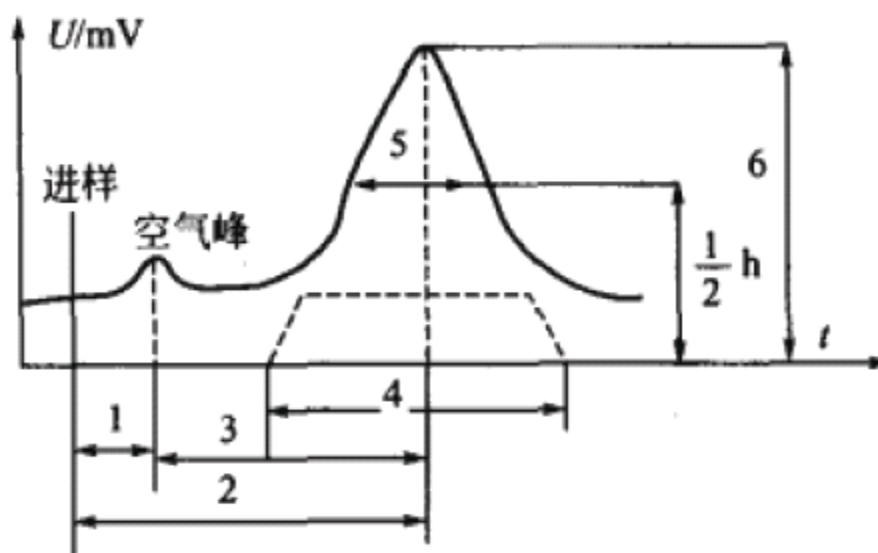
工艺气体经取样和预处理装置变成洁净、干燥的样品连续流过定量管,取样定量管中的样品在载气的携带下进入色谱柱系统。样品中的各组分在色谱柱中进行分离,然后依次进入检测器。检测器将组分的浓度信号转换成电。微弱的电信号经放大电路后进入数据处理部件,最后送主机的液晶显示器显示,并以模拟或数字信号形式输出。程序控制器按预先安排的动作程序控制系统中各部件自动、协调、周期地工作。温度控制器对恒温箱温度进行控制。图中的两个虚线框分别表示工业色谱仪主机中的分析器部分和控制部分。

### 9.6 色谱仪的谱图及流出曲线

**谱图**——色谱分析仪进样后色谱柱流出物通过检测器时产生的响应信号对时间或载气流出体积的关系曲线称为色谱图。

**流出曲线**——色谱图中检测器随时间输出的响应信号曲线为色谱流出曲线。

**基线**——当没有样品组分进入检测器时,色谱流出曲线只是一条反应仪器噪声随时间变化的曲线(仅有载气通过检测器时系统产生的响应信号曲线,称为基线)。



典型色谱流出曲线图

上图中各序号代表的概念名称及其含义:

1——死时间 ( $t_M$ ) 不被固定相吸附或溶解的惰性组分(空气等),从进样开始到流出曲线浓度极大值之间的时间,它正比于色谱柱系统中空隙体积的大小。

2——保留时间 ( $t_R$ ) 指被分析样品从进样开始到该组分流出曲线浓度极大值之间的时间。

3——校正保留时间 ( $t'_R$ ) 扣除死时间后的保留时间。

4——峰宽 (Y) 从流出曲线的拐点作切线与基线相交的两点间的距离。

5——半峰宽 ( $Y_{1/2}$ ) 峰高一半处的色谱峰的宽度。

6——峰高 (h) 样品组分流最大浓度时,检测器的输出信号。

## 10 硫分析仪

我们常说的硫分析仪实际包括硫化氢分析仪和总硫分析仪。

硫化氢分析仪是分析气体中硫化氢含量的仪器，根据测量原理的不同，硫化氢分析仪有如下几种类型。

①醋酸铅纸带法硫化氢分析仪。它具有精确可靠，价格适中的优点，广泛用于硫化氢含量分析，是国标 GB/T18605-2001 规定的天然气中硫化氢含量测定方法。

②紫外吸收法硫化氢分析仪。它可同时测量硫化氢和二氧化硫的含量，常用于硫磺回收装置，测量硫化氢和二氧化硫的比值。用于酸性气体和空气的进料配比。由于价格较贵，一般不用于单独测量硫化氢的含量。

气相色谱法硫化氢分析仪。采用 TCD 检测器可测量常量硫化氢，采用 FPD 检测器可测量为了硫化氢，常用于包括硫化氢在内的原料气体的全组分分析。由于价格昂贵，一般不用于单独测量硫化氢。

电化学法硫化氢检测仪。它测量精度不高，价格较低，一般用于有毒气体监测报警系统，不能作为在线分析仪器使用。

**总硫分析仪**——是用来分析样品中无机硫和有机硫总含量的仪器。

根据测量原理的不同，总硫分析仪有下述几种类型：

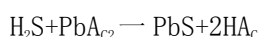
- ①醋酸铅纸带法总硫分析仪；
- ②化学发光法总硫分析仪；
- ③微库仑滴定法总硫分析仪；
- ④气相色谱法总硫分析仪。
- ⑤紫外荧光法总硫分析仪

前三种方法只能测得总硫含量，气相色谱法可测得各种硫化物的含量。微库仑滴定法总硫分析仪、化学发光法总硫分析仪常用于实验室分析中。随着紫外荧光法总硫分析仪、气相色谱法总硫分析仪的推广，醋酸铅纸带法总硫分析仪已应用正在逐步减少。

### 10.1 醋酸铅纸带法硫化氢和总硫分析仪

#### 测量原理

当恒定流量的气体样品从浸有醋酸铅的纸带上面流过时，样气中的硫化氢与醋酸铅发生化学反应生成硫化铅褐色斑点，反应式如下：



反应速率即纸带颜色变暗的速率与样气中  $\text{H}_2\text{S}$  浓度成正比，利用光电检测系统测得纸带颜色变暗的平均速率，即可得知样气中的  $\text{H}_2\text{S}$  的含量。

$\text{H}_2\text{S}$  分析仪每隔一段时间移动纸带，以便进行连续分析，新鲜纸带暴露在样气中的这段时间叫做测量分析周期时间(一般为 3min 左右)。

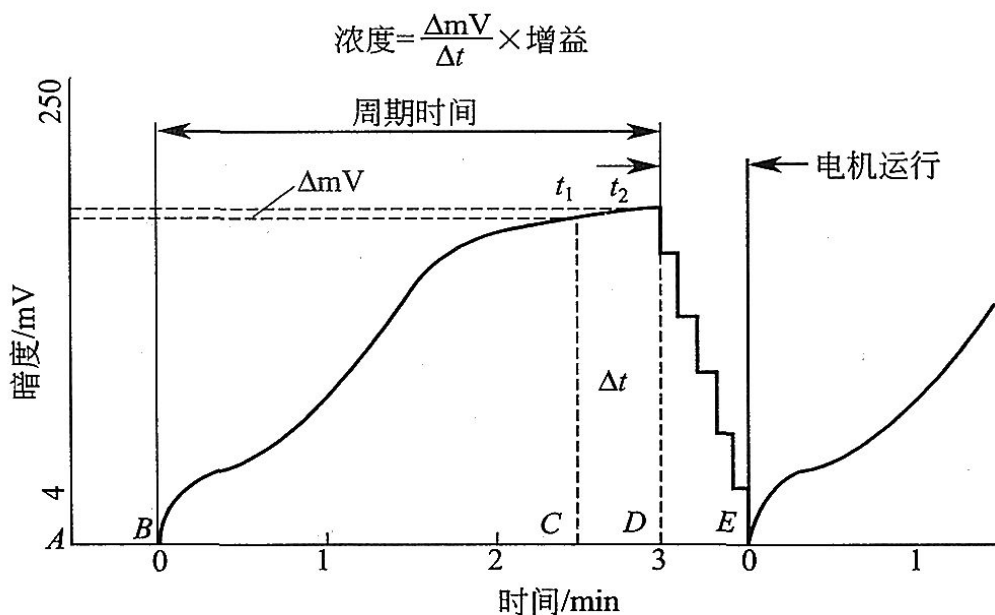
下图是醋酸铅纸带法  $\text{H}_2\text{S}$  分析仪在一个测量分析周期时间(cycle time)内光电检测系统输出信号的波形，其分析过程如下。

A—B 段——电机运转并驱动纸带进纸 1 / 4 英寸。

B—C 段——采样延迟时间(sample delay)，一般为 140s。在这段时间，参加反应的纸带开始慢慢变黑，反应曲线呈现轻微的非线性关系。分析仪测得纸带变暗过程呈非线性关系，认为测量结果不够精确，因此无需更新显示结果和分析仪输出。但此时的测量结果却可以用于精确地预测样气浓度是否超过报警限。每隔 4s，分析仪计算出该时间段的平均变化率和对应的硫化氢含量。如果含量超过报警限，分析仪将产生报警。产生报警时，分析仪将只显示测量到的最高实时数据。分析仪将一直处于预报警分析状态，直到硫化氢含量低于报警限。

C—D 段——采样时间(sample interval)，30s。纸带变黑速率在  $t_1$  到  $t_2$  时间段内呈现出线性关系。分析仪计算出线性开始时刻  $t_1$  处的纸带黑度读数，30s 后再计算出时刻  $t_2$  处的黑度读数。系统软件用此两点的的数据计算出纸带变黑的速率并换算成硫化氢的浓度。

D—E 段——分析仪将纸带卷动进纸，新的一个测量分析周期重新开始。

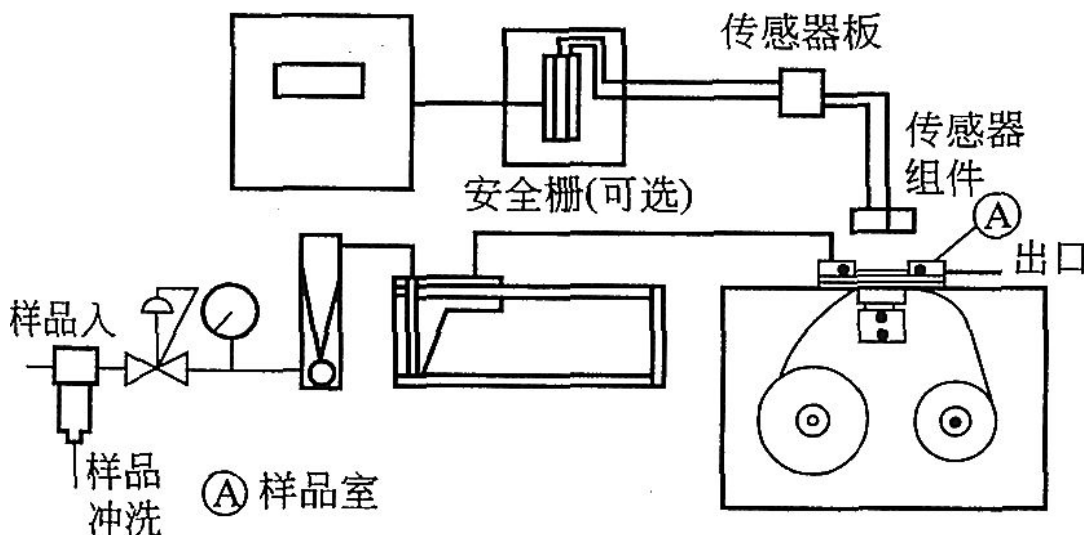


醋酸铅纸带法硫化氢分析仪光电检测系统输出信号的波形图

### 醋酸铅纸带法硫化氢仪器的结构组成

#### 样品处理系统

通常由过滤器、减压阀、流量计、增湿器组成。过滤器采用旁通过滤器，其作用是除尘并加快样气流动以减小分析滞后。减压阀出口压力一般设定在 15psi(g) [1.05bar(g)]。样气流量通过带针阀的转子流量计来控制，样气流量通常为 100mL/min。增湿器的作用是使样气通过醋酸溶液加湿，以便与醋酸铅纸带反应。增湿器的结构一般是一个鼓泡器，将样气通入醋酸溶液中鼓泡而出，也有采用渗透管结构的，醋酸溶液渗透入管内对样气加湿。醋酸溶液是将 50mL 冰醋酸 (CH<sub>3</sub>COOH) 加入蒸馏水中制成 1L 的溶液 (5% 冰醋酸溶液)。



醋酸铅纸带法硫化氢分析仪系统组成简图 (galvanic 902 型)

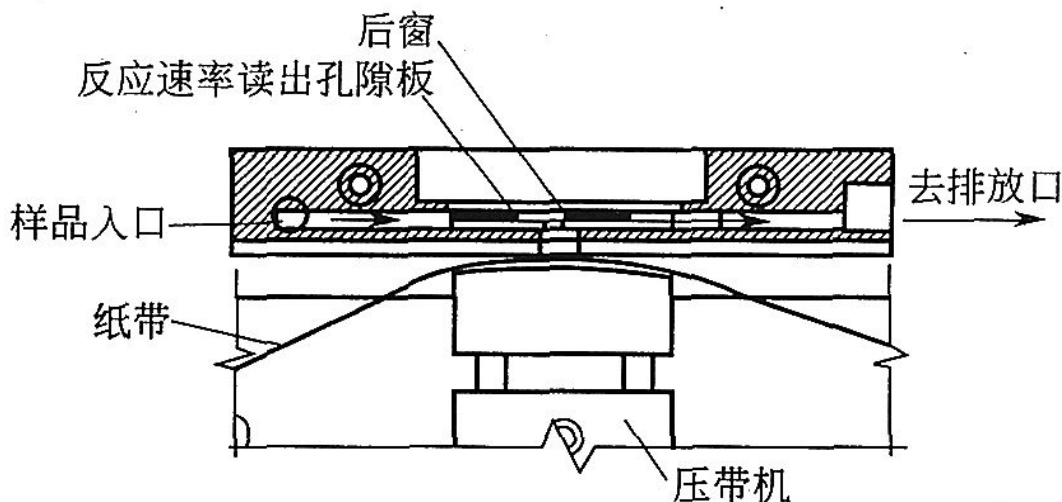
#### 走纸系统

由纸带密封盒、醋酸铅纸带、导纸轮、卷纸马达和压纸器等组成。纸带事先用 5% 醋酸铅溶液浸泡，并在无 HzS 条件下干燥。HzS 分析仪每隔一段时间移动纸带，以便进行连续分

析。

### 光电检测系统

由样气室和光电检测器组成。样气室的结构见下图，样气经过孔隙板上的孔隙与纸带接触。



醋酸铅纸带法硫化氢分析仪样气室侧视图

光电检测器采用一个红色发光二极管作为光源来照射纸带，光探头是一个硅光敏二极管，可将纸带的明暗程度转化成电信号，此信号经过传感器放大电路放大成 0~25mV 信号。

### 数据处理系统

由微处理器、数字显示器、打印机等组成。

## 10.2 紫外吸收法硫化氢、二氧化硫分析仪

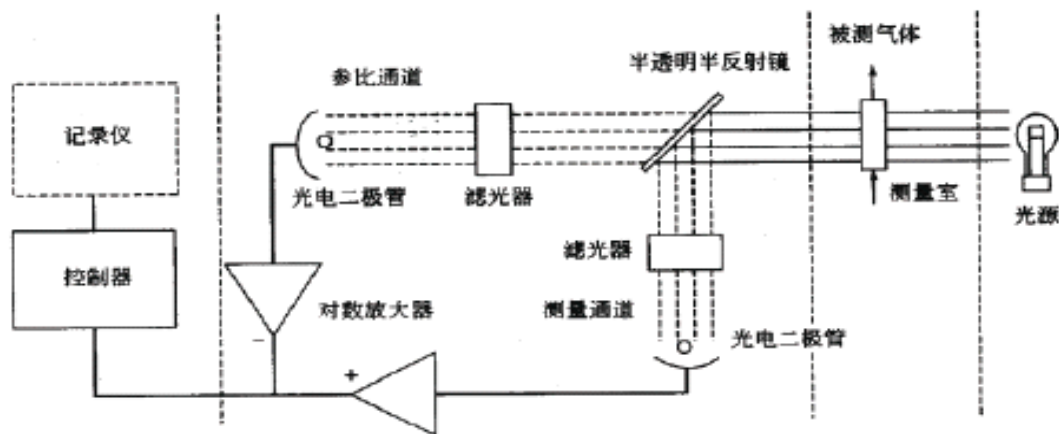
### 紫外线气体分析仪的原理

紫外线气体分析仪是紫外一可见分光光度计中的一种，其分析方法属于紫外吸收光谱法，工作原理基于朗伯一比耳定律。

**朗伯一比耳定律**——在公式  $I = I_0 e^{-KCL}$  中， $I_0$  是入射光强度， $I$  透射光强度， $K$  为物质在特定波长下的吸收系数。当光源、波长和样品池厚度  $L$  确定后，它们就成了常数。这时透过样品的光强度仅与样品中待测组分的浓度  $C$  有关。紫外线气体分析仪就是根据这一原理工作的。

### 紫外线气体分析仪的主要类型及其工作原理

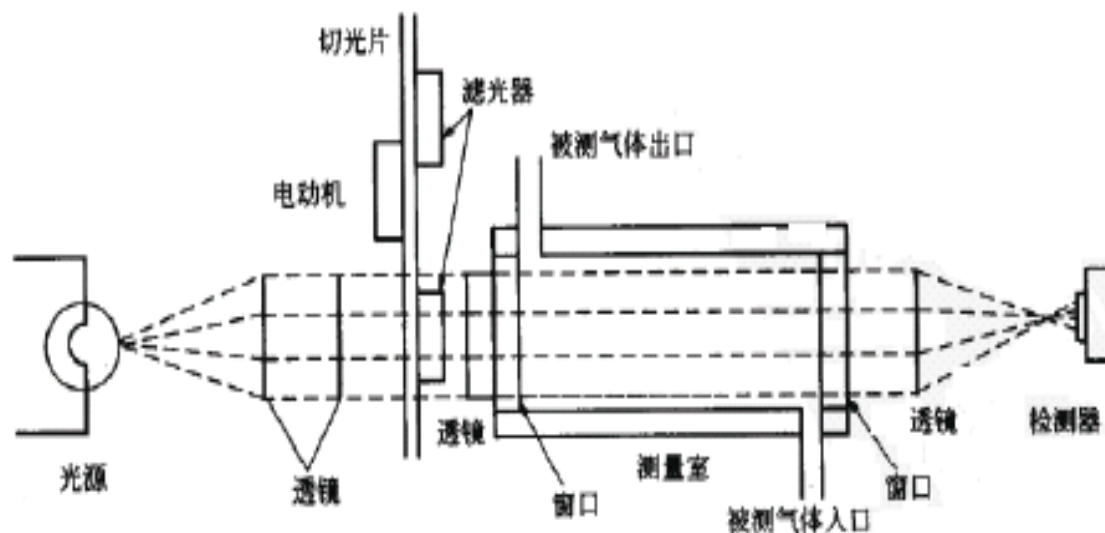
**分光束式分析仪**——其原理结构如图所示。



分光束式紫外线气体分析仪结构原理图

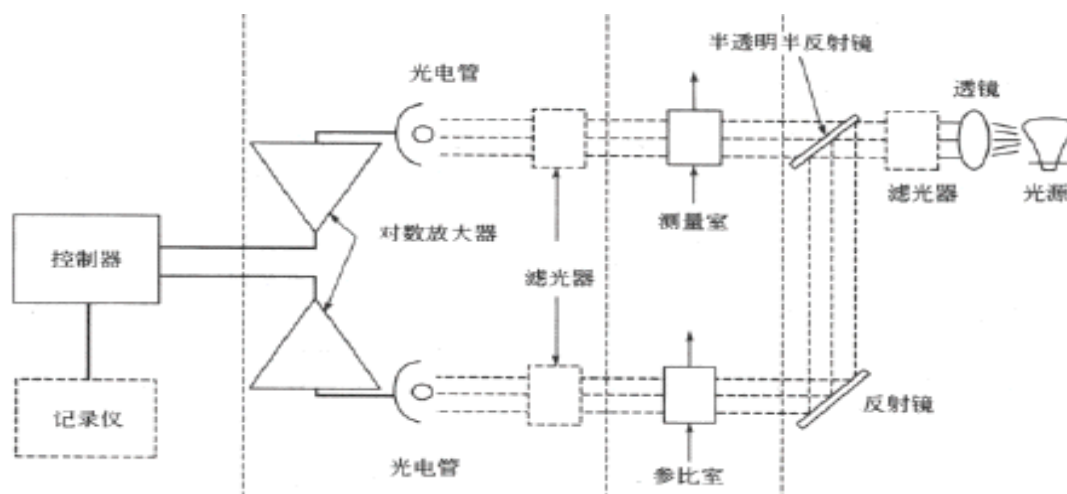
当被测气体通过测量室时，光源发射的紫外光照射在被测气体上，其中某一波长的光被气体吸收，光束被半透明半反镜分成两路，每一路通过一个单色器（光栅滤光器）到达检测器。测量通道上的单色器（光栅滤光器）只让被测气体吸收波长的光通过，参比通道上的单色器（光栅滤光器）只让未被气体吸收的某一波长的光通过，测量对数放大器的输出值与参比对数放大器的输出值之差与被测气体的浓度成正比。

**切光滤光式分析仪**——其原理结构如图所示。由电机转动带动切光片交替切光，切光片上安装有两个光栅滤光器，其中一个光栅滤光器只让被测气体组分吸收波长通过，而另一个光栅滤光器只让未被气体吸收的某一波长的光通过。前者作为测量光路，后者作为参比光路。检测器接收交替变化的光波信号并将其转变为交变的电信号，此交变电信号的振幅与被测气体组分的浓度成正比。



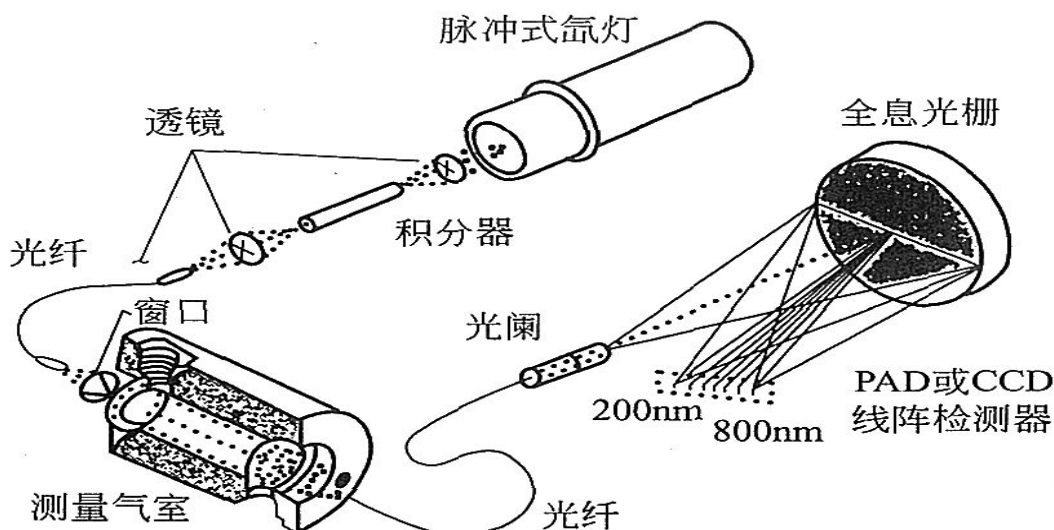
切光滤光式气体分析仪结构原理图

**双光路滤光式分析仪**——其原理结构如图所示。光源发出的紫外光经透镜变成平行光，再通过光栅滤光器滤波后，只让被测气体组分吸收波长的光和参比波长的光通过，接着由半透明半反射镜将光束分成两路。其中一路穿过测量室，另一路经反射镜反射后穿过参比室。两路光分别通过测量室和参比室，再经过各自的光栅滤光器滤波后照射到光电管上，并转换为电信号。测量电信号和参比电信号同时、分别进入各自的对数放大器，两个放大器输出的电信号差值与被测气体的浓度成正比。



双光路滤光式气体分析仪结构原理图

**分光式（光纤式）分析仪**——分光式（光纤式）紫外线气体分析仪采用光电二极管矩阵接收器（PDA）作为测量原件，其工作原理见图。它有两种工作方式：一种是采用光纤传输信号，测量室可以远离光源和检测器；另一种是光源直接照射在测量室上，不采用光纤。光源采用氙灯或脉冲式氙灯，放出的紫外-可见光区域很宽。用透镜或光纤射向测量室。在测量室内被测气体吸收了一部分波长的光，从测量室出来的光经聚焦后直接或者通过光纤照射在全息光栅上，然后被反射到线性的发光二极管矩阵检测器，检测器的输出信号与被测气体的浓度有一定的关系。



分光式（光纤式）气体分析仪结构原理图

### 10.3 紫外线吸收法气体分析仪的应用

紫外线吸收法气体分析仪主要用在克劳斯硫回收装置中，在克劳斯硫回收装置中，主要成分为硫化氢的酸性原料气首先在燃烧炉内与空气混合一起燃烧，部分硫化氢转化为二氧化硫。然后，硫化氢和二氧化硫进入反应室，在催化剂作用下进行催化转化反应，生成的单质硫经过冷凝和气液分离后固化为成品，尾气去后续处理装置。

根据工艺的反应机理，反应后的尾气中硫化氢与二氧化硫的比值达到 2:1 时，装置的硫磺回收率最高，废气的排放浓度最低，对环境污染最少。硫化氢与二氧化硫的含量取决于燃烧反应，主要受助燃空气的影响，所以要控制尾气中的硫化氢与二氧化硫的比值，就必须重点控制燃烧空气的流量。这样就形成了一个酸性气/空气配比控制系统。在这个系统中，由紫外线分析仪执行硫化氢与二氧化硫的浓度测量，输出信号通过 DCS 与其他工艺参数组态，实现燃烧空气流量的控制。因此，在硫磺回收装置中，为了提高经济效益和降低环境污染，紫外线气体分析仪具有重要的作用。

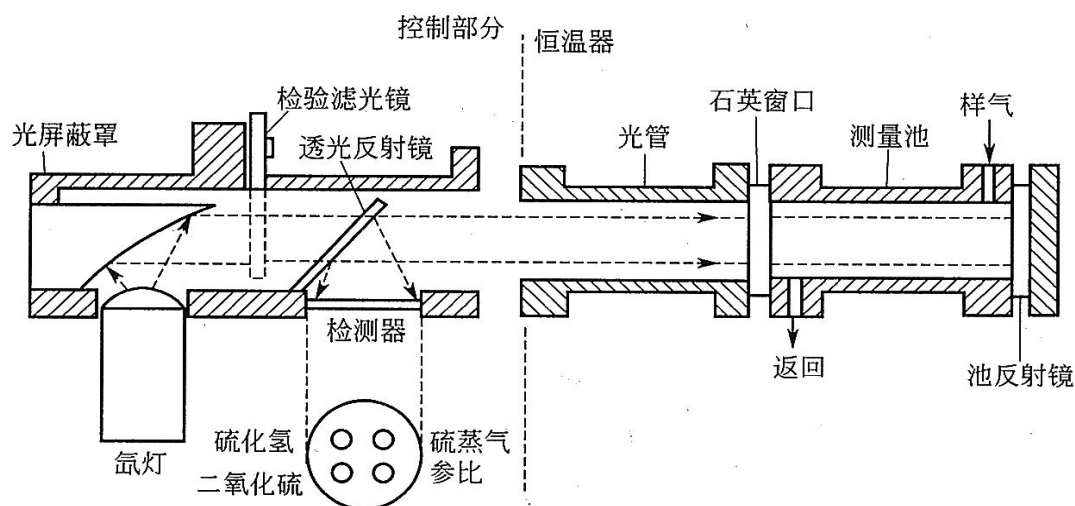
### 10.4 Ametek 880-NSL H<sub>2</sub>S / SO<sub>2</sub> 比值分析仪

Ametek (阿美特克) 公司西方研究分析仪器是紫外吸收法硫化氢 / 二氧化硫比值分析仪的传统生产厂家，以前生产的 4620 型 H<sub>2</sub>S / SO<sub>2</sub> 比值分析仪、900 系列空气定值分析仪在克劳斯硫磺回收装置中使用较多，由于样品处理系统复杂，故障率较高。该公司新推出的 880-NSL 型 H<sub>2</sub>S / SO<sub>2</sub> 比值分析仪可直接安装在取样管道上，取消了样品传输环节，消除了样品传输管路的堵塞问题。

#### 880-NSL 的系统构成和工作原理

880-NSL 比值分析仪由正压通风的电气箱、加热的样气箱和检测器箱三个主要部分组成。一个大口径密封的不锈钢管作为光路基座，它的一部分在样气箱内，一部分在检测器箱内并与样气箱连通，检测器箱与样气箱之间由石英玻璃窗在管内隔离。

880-NSL 分析仪的心脏部分是一个多波长、无散射的紫外分光光谱仪，其原理结构图如下：



### 880-NSL 型紫外分光光谱仪的原理结构图

它测量四路互不干涉的紫外光吸收率，其中三路分别测量硫化氢、二氧化硫和硫蒸气的浓度，第四路波长作为参比基准，以补偿和修正由于石英窗不干净、光强变化和其他干扰对测量精度的影响。在 880-NSL 中，一束由氙灯发出的紫外闪烁光能通过样气室后再进入检测器。仪器完成一系列计算，包括把测量吸收率转换成  $H_2S$  和  $SO_2$  的浓度， $H_2S$  和  $SO_2$  的测量值由背景硫蒸气吸收率、样气温度和样气压力所修正。

该仪器光电检测器中有四个硅光电二极管，每个二极管前都有特定波长的滤光片。在测量周期内，各光电二极管检测到的紫外光能量转换成一个成比例的电流信号，随即被累积成各自的总电流。然后，每个电流信号再转换成电压信号，输入到对数放大器，并修正分析器通道的零位偏移。放大后的模拟信号（-5~5V DC）与在光电管测量波长的吸收率数值成比例。最后，每个原始吸收率数据都从检测器板送到控制器主板进行处理。四个信号中的三个是 232nm、280nm、254nm 的测量信号，分别对应  $H_2S$ 、 $SO_2$ 、硫蒸气的特征吸收波长，另一个是 400nm 的参比信号。

在硫磺回收工艺流程的尾气中，氮、氧、二氧化碳、一氧化碳、氫和水是不吸收紫外线的，只有羰基硫 (COS)、二硫化碳 ( $CS_2$ ) 和硫蒸气是影响测量的潜在干扰因素。 $CS_2$  在 280nm 波长时，吸收系数是  $SO_2$  的 1 / 200，在 232nm 波长时，吸收系数是  $H_2S$  的 1 / 100。因此， $CS_2$  的干扰可不考虑。COS 在 280nm 时没有吸收，但在 232nm 波长处吸收系数为  $H_2S$  的一半。所以样品中的 COS 会给  $H_2S$  的测量结果带来正的偏差。如果工艺操作正常，样品中的 COS 含量不会超过 0.05%，对测量结果影响不大。

硫蒸气对  $H_2S$  的干扰是对  $SO_2$  干扰的 2 倍。当尾气中  $H_2S / SO_2$  比值等于 2: 1 时，硫蒸气对比值的干扰可以忽略。但在实际的装置运行中，通常比值会偏离 2: 1，硫蒸气的存在会对测量结果造成影响。在 880-NSL 尾气分析仪中，专门设置了测量硫蒸气的光路，从而解决了硫蒸气的干扰问题。

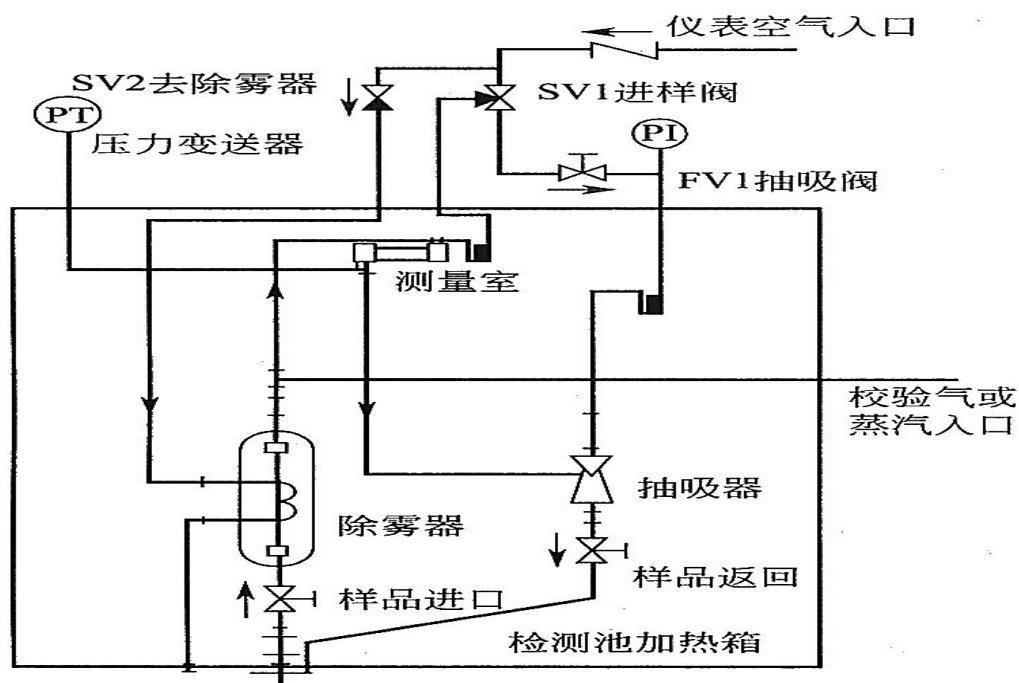
#### 880-NSL 中的取样和样品处理

尾气中的硫磺呈雾状存在，一旦进入分析器，将污染样品室，甚至堵塞测量管路。所以要采取措施，包括把取样点设在工艺管道顶部，取样阀尽量靠近取样点，取样管路和阀门采用蒸汽加热保温，阀后要设置除雾器等。

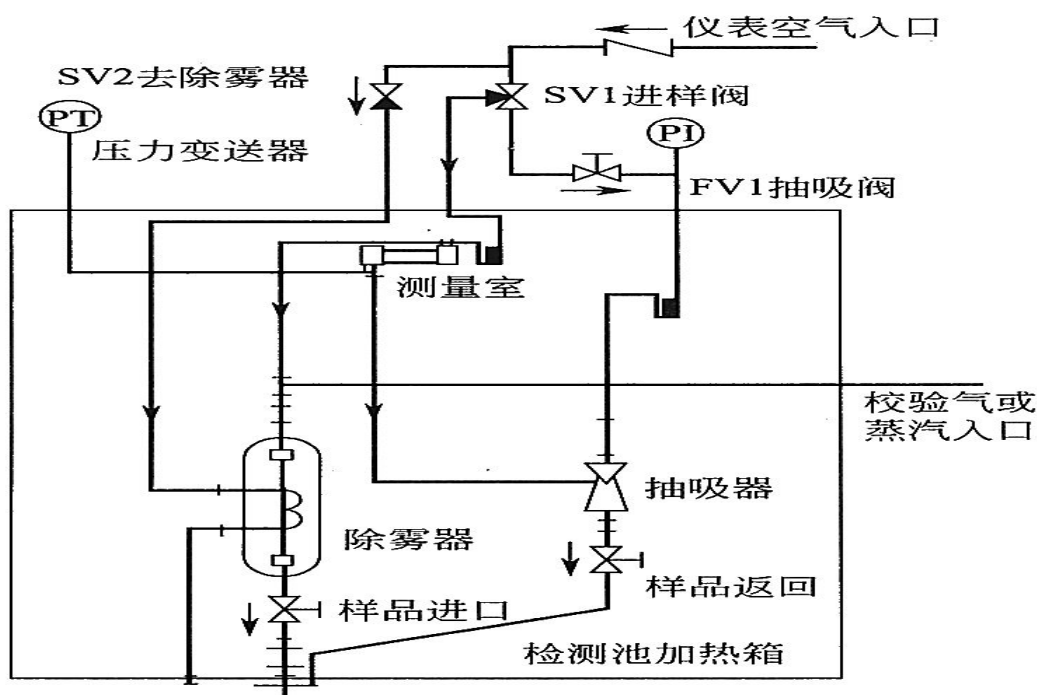
仪器直接插在工艺管道上。正常采样测量时，在仪表空气驱动的抽吸器作用下，样气经进样阀、除雾器到测量室，然后从抽吸器经样品返回阀返回工艺管道。当仪器调零、校验或进行自动吹扫时，三通电磁阀 SV1 切断到抽吸器的动力气源，吹扫空气在进入测量室前分成两路：一路经除雾器、样品进口阀反吹进样管路；另一路吹扫测量室、抽吸器和样品返回阀，此时仪器样品通路没有进样。除雾器的原理是利用冷的仪表空气对除雾器局部降温（冷却到

129℃),使饱和硫蒸气冷凝成液态硫,在重力作用下自动返回工艺管道,然后再将样品升温至143~160℃,这样,送入后续的测量室等部件时就不会产生硫的冷凝现象,确保后面的样品管路通畅。

反吹介质有空气和蒸汽两种。在一般情况下由空气反吹,反吹是自动进行的。当气样中有氨气存在时,会和二氧化碳反应生成铵盐,铵盐会堵塞反吹回路,再用空气反吹不起作用,只能采用蒸汽反吹,蒸汽的水解作用可以清除铵盐。



正常进样时样气与空气流向



吹扫调零时空气流向

880-NSL 型 H<sub>2</sub>S / SO<sub>2</sub> 比值分析仪气路图

880-NSL 的特点

①具有四路单独的硅光电二极管检测系统，可同时测量  $H_2S$ 、 $SO_2$ 、硫蒸气和参比气，检测器中配有高精度滤光器，可使四路独立测量。

②光源采用超长寿命氙灯，使用寿命超过 5 年。

③采用了小容量气室，响应速度快 ( $T_{90} < 10s$ )，有利于闭环控制，同时也减少硫和氨的污染

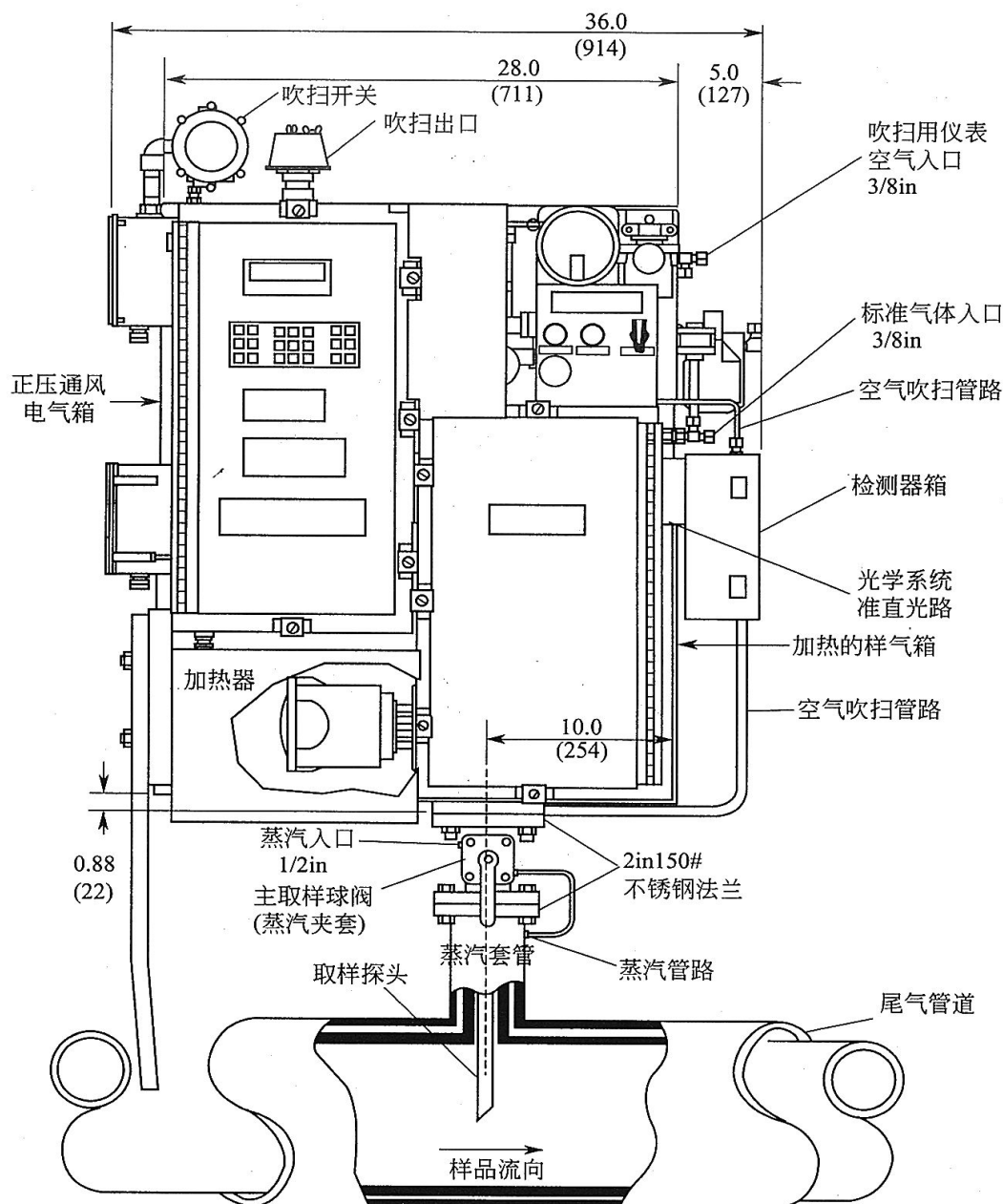
④仪器配有校准滤光镜，仪器校准不需要标准气。

⑤无可移动和传动部件，日常维护工作量小。

⑥分析仪直接安装在工艺管道上，没有样气传输管线，避免了传输管线堵塞带来的麻烦和维护工作量。

⑦分析仪中装有除雾器，可以除掉样气中夹带的硫雾，同时降低硫蒸气的压力，以避免气样中硫磺冷凝并呈液态析出。

⑧配备有完善的反吹系统，可有效防止管路堵塞，减轻样品对光学系统的污染。



880-NSL 型  $H_2S / SO_2$  比值分析仪的系统构成

880-NSL 的主要性能指标

测量范围:  $\text{H}_2\text{S}$  0~2% (可调);  $\text{SO}_2$  0~1% (可调) 测量精度:  $\pm 2\%$ FS  
 灵敏度:  $\pm 0.5\%$ FS 线性误差:  $\pm 0.6\%$ FS 重复性误差:  $\pm 1\%$ FS 响应时间:  
 测量 90% 小于 3s, 系统 90% 小于 10~15s  
 样气流量: 2 L/min  
 环境温度:  $-20\sim 50^\circ\text{C}$   
 公用设施: 供电(120 / 230 $\pm 10\%$ )V AC, 47~63Hz, 功耗 720W  
 仪表空气 490~700kPa 蒸汽 385~420kPa

### 880-NSL 的启动和校准

仪器启动步骤如下:

- ①接通仪表空气并调整其压力;
- ②用空气吹扫电气箱;
- ③接通电源;
- ④开启样品入口阀与样品返回阀;
- ⑤依次进行特殊吹扫、吹扫调零和样品吹扫;
- ⑥调整抽吸器空气阀, 保持适当压力差以提供足够样品流量, 进入跟踪样品周期;
- ⑦恒温约 1h 后, 仪器正常工作, 输出实时测量结果。

仪器的校准有两项内容: 零位与量程。

在校准零位时, 以一种非吸收物质(通常为仪表空气)吹扫样品池, 并测量每个通道的偏移值, 然后储存在存储器内, 直到下次校零前均用此数来校正每个光电管的零吸收率。量程校准时, 样品池仍在校零状态, 将校准滤光片插入光路, 测量和显示吸收率的数值, 并调整到标准值。

### 880-NSL 使用维护注意事项

①因接触样品的管道和阀门都是采用夹套保温的, 所以要保持蒸汽的畅通。要经常检查蒸汽压力与温度是否符合规定, 保证样品气体的温度不低于  $129^\circ\text{C}$ , 否则会引起硫蒸气冷凝而堵塞工艺管道, 中断系统工作。

②进入喷射器的仪表空气要保持畅通, 并具有足够压力, 以便产生足够的真空度, 保证样品正常循环。

③样品室的石英窗、光路上的滤光片、光电管等元件要保证吹扫空气质量, 从而保持光学表面清洁, 并驱除其他光路上的吸光物质。

④在装置正常操作时, 样品系统中存在致命浓度的  $\text{H}_2\text{S}$  和其他混合气体, 因此维修前必须用零位气体吹扫样品管后与工艺流程隔离。必要时使用呼吸器。

⑤因紫外线对眼睛有害, 应避免直接注视穿过光源灯末端窗口发出的光线, 必要时戴上防护眼镜。

⑥如果维修时要接触电子电路板, 不要让其遭受静电放电。

⑦电子线路板或静电敏感部位, 储存和运输时应放在静电屏蔽的包装箱内。

⑧接触光源灯及透光窗时, 不要触摸光学表面, 以免手指上的油吸收紫外线。

## 11 工业 PH 计

PH 是拉丁文“Pondus hydrogenii”一词的缩写 (Pondus=压强、压力 hydrogenium=氢), 用来量度物质中氢离子的活性。

**PH 值**——在中性溶液中, 氢离子  $\text{H}^+$  和氢氧根离子  $\text{OH}^-$  的浓度都是  $10^{-7}\text{mol/l}$ 。如: 假如有过量的氢离子  $\text{H}^+$ , 则溶液呈酸性。酸是能使水溶液中的氢离子  $\text{H}^+$  游离的物质。同样, 如果氢离子  $\text{H}^+$  并使  $\text{OH}^-$  离子游离, 那末溶液就是碱性的。所以, 给出 C  $\text{H}^+$  值就足以表示溶液的特性, 呈酸性碱性, 为了免于用此克分子浓度负冥指数进行运

算，生物学家泽伦森（Soernsen）在 1909 年建议将此不便使用的数值用对数代替，并定义为“pH 值”。数学上定义 pH 值为氢离子浓度的常用对数负值。即

$$p_c H = -\lg [H^+]$$

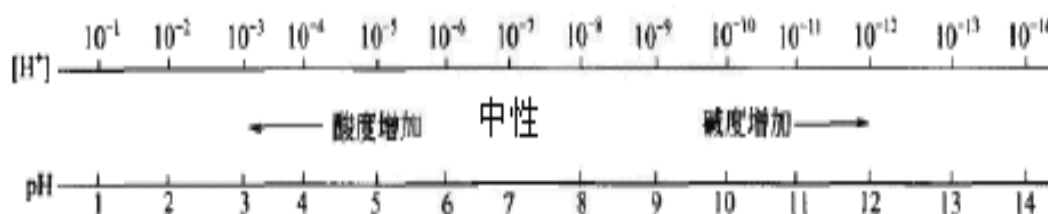
$p_c H$ ——用氢离子浓度表示的 PH 值；

$H^+$ ——氢离子的浓度；

$[H^+]$ ——氢离子摩尔浓度（量浓度），mol/L。

因此，PH 值是离子浓度以 10 为底的对数的负数：

而氢离子活性直接关系到水溶液的酸性、中性和碱性。所以工业上常用 PH 计来测量水或水溶液的酸碱度。下图为 PH 值与  $[H^+]$  的关系：



**PH 值与  $[H^+]$  的对应关系图**

测量 PH 值的方法很多，主要有化学分析法、试纸法、电位法。现主要介绍电位法。

电位分析法所用的电极被称为原电池。原电池是一个系统，它的作用是使化学反应能量转成为电能。此电池的电压被称为电动势（EMF）。此电动势（EMF）由二个半电池构成，其中一个半电池称作测量电极，它的电位与特定的离子活度有关，如  $H^+$ ；另一个半电池为参比半电池，通常称作参比电极，它一般是测量溶液相通，并且与测量仪表相连。

**PH 值—电位—离子浓度之间的关系**

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 OH 离子  
 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 H 离子  
 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 pH  
 +414.4 ••••• •• ••••• +.59.2 0 -59.2 ••••• ••••• -414.4 mv/25°C

从以上我们对 PH 测量的原理进行了分析而得知我们只要用一台毫伏计即可把 PH 值显示出来

**11.1 工业 PH 计的工作原理**

简单的讲就是，利用溶液中 H 离子的浓度（活度），产生的电极电位，引起电子元件传感器转化后的数字变化（或仪器表盘指针的转动，老式 PH 计是指针型的）来显示和反应当前溶液的 H 离子浓度。

**工业 PH 计的构成及各部分功能**

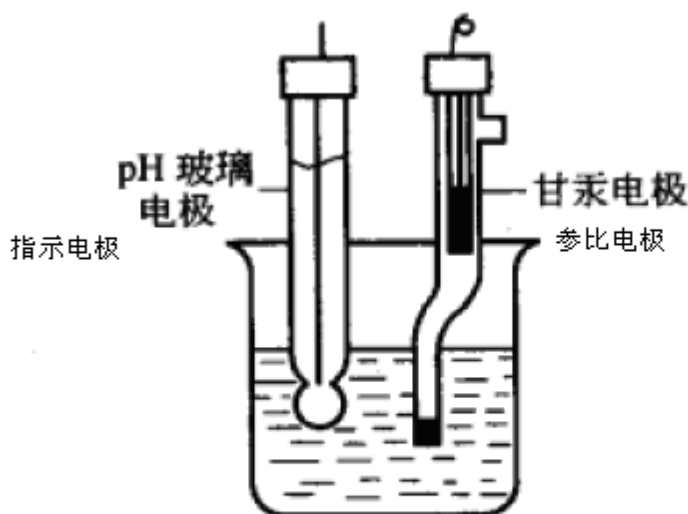
工业 PH 计是以电极电位法为原理的在线 PH 值测定仪，由检测器（也叫发送器）和转换器（也叫变送器）两部分构成。

检测器由指示电极（能指示被测离子活度变化的电极）、参比电极（电极电位恒定且不受待测离子影响的电极）组成。当被测溶液流经检测器时，电极和被测溶液就形成一个化学原电池，两电极间产生一个原电势，该电势的大小与被测溶液的 PH 值成对数关系，它将被测溶液的 PH 值转变为电信号。常用的指示电极有玻璃电极、镉电极等。常用的参比电极有甘汞电极、银—氯化银电极等。

转换器由电子部件组成，其作用是将电极检测到的电势信号放大，并转换为标准信号输出。

工业用的在线 PH 计，其检测器和转换器为两个独立部件，检测器装于现场，转换器装在就地仪表盘或控制室内。信号电势用特殊的高阻高频电缆传送。

目前，也有检测器和转换器一体化结构的工业在线 PH 计。



PH 计检测器的简单构成示意图

## 11.2 工业 PH 计测量注意事项

在进行操作前，应首先检查电极的完好性。PH 计上配套使用的电极大多数采用的是复合电极（指示电极和参比电极合二为一），老一代 PH 计尚在使用玻璃电极与甘汞电极。目前复合电极使用比较广泛，以下以复合电极为主。

目前使用的复合电极主要有全封闭型和非封闭型两种，全封闭型比较少，主要是以国外企业生产为主。

复合电极使用前首先检查玻璃球泡是否有裂痕、破碎，如果没有，用 pH 缓冲溶液进行两点标定时，定位与斜率按钮均可调节到对应的 pH 值时，一般认为可以使用，否则可按使用说明书进行电极活化处理。

活化方法是在 4% 氟化氢溶液中浸 3~5 s 左右，取出用蒸馏水进行冲洗，然后在 0.1mol/L 的盐酸溶液中浸泡数小时后，用蒸馏水冲洗干净，再进行标定，即用 pH 值为 6.86 (25℃) 的缓冲溶液进行定位，调节好后任意选择另一种 pH 缓冲溶液进行斜率调节，如无法调节到，则需更换电极。

非封闭型复合电极，里面要加外参比溶液即 3 mol/L 氯化钾溶液，所以必须检查电极里的氯化钾溶液是否在 1/3 以上，如果不到，需添加 3 mol/L 氯化钾溶液。如果氯化钾溶液超出小孔位置，则把多余的氯化钾溶液甩掉，使溶液位于小孔下面，并检查溶液中是否有气泡，如有气泡要轻弹电极，把气泡完全赶出。

在使用过程中应把电极上面的橡皮剥下，使小孔露在外面，否则在进行分析时，会产生负压，导致氯化钾溶液不能顺利通过玻璃球泡与被测溶液进行离子交换，会使测量数据不准确。

电极从测量管线拆下后应把橡皮复原，封住小孔。电极经蒸馏水清洗后，应浸泡在 3 mol/L 氯化钾溶液中，以保持电极球泡的湿润，如果电极使用前发现保护液已流失，则应在 3 mol/L 氯化钾溶液中浸泡数小时，以使电极达到最好的测量状态。

**复合电极不可放在蒸馏水中长时间浸泡，这是不正确的，这会使复合电极内的氯化钾溶液浓度大大降低，导致在测量时电极反应不灵敏，最终导致测量数据不准确，因此不应把复合电极长时间浸泡在蒸馏水中。**

### 11.3 工业 PH 计电极校准、使用、维护注意事项

测量时应按说明书规定的时间周期对仪器进行校准。

校准时应注意：

①标准缓冲溶液温度尽量与被测溶液温度接近。

②定位标准缓冲溶液应尽量接近被测溶液的 pH 值。或两点标定时，应尽量使被测溶液的 pH 值在两个标准缓冲溶液的区间内。

③校准后，应将浸入标准缓冲溶液的电极用水特别冲洗，因为缓冲溶液的缓冲作用，带入被测溶液后，造成测量误差。

④记录被测溶液的 pH 值时应同时记录被测溶液的温度值，因为离开温度值，pH 值几乎毫无意义。尽管大多数 pH 计都具有温度补偿功能，但仅仅是补偿电极的响应而已，也就是说只是半补偿，而没有同时对被测溶液进行温度补偿，即，全补偿。

#### **复合电极使用、维护注意事项：**

目前工业上使用的电极大都是复合电极，其优点是使用方便，不受氧化性或还原性物质的影响，且平衡速度较快。

①复合电极不用时，可充分浸泡 3M 氯化钾溶液中。切忌用洗涤液或其他吸水性试剂浸洗。

②使用前，检查玻璃电极前端的球泡。正常情况下，电极应该透明而无裂纹；球泡内要充满溶液，不能有气泡存在。

③在线测量浓度较大的溶液时，不推荐使用接触时复合电极，若非用不可时，也要尽量缩短测量时间，用后仔细清洗，防止被测液粘附在电极上而污染电极。

④清洗电极后，不要用滤纸擦拭玻璃膜，而应用滤纸吸干，避免损坏玻璃薄膜、防止交叉污染，影响测量精度。

⑤测量中注意电极的银—氯化银内参比电极应浸入到球泡内氯化物缓冲溶液中，避免电表显示部分出现数字乱跳现象。使用时，注意将电极轻轻甩几下。

⑥电极不能用于强酸、强碱或其他腐蚀性溶液。

⑦严禁在脱水性介质如无水乙醇、重铬酸钾等中使用。

## 12 工业电导率测量仪

**电导率 (conductivity or specific conductance)** ——电导率的物理意义是表示物质导电的性能。电导率越大则导电性能越强，反之越小。电阻率的倒数为电导率， $\sigma = 1/\rho$ 。除非特别指明，电导率的测量温度是标准温度（25 °C）。

在国际单位制中，电导率的单位是西门子/米（S/m），其它单位有：s/cm， $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。 $1\text{S}/\text{m}=0.01\text{s}/\text{cm}=10000\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

工业电导仪在生产过程主要用于监测锅炉给水和其他工业用水的质量指标；监视设备在运行过程中是否有渗漏现象；还可以用来监视热交换器、蒸汽冷凝器等设备的渗漏情况。

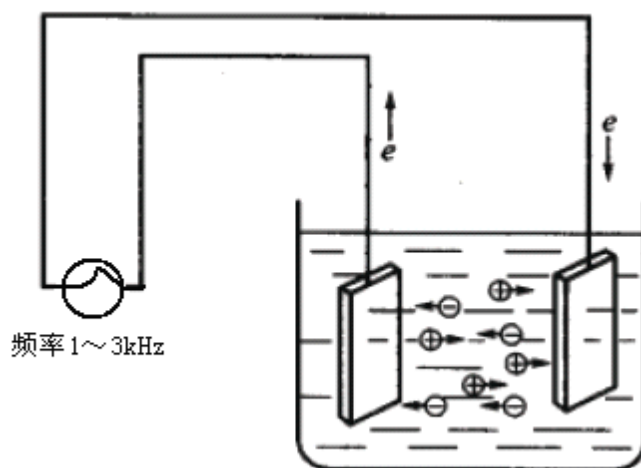
### 电导率的测量方法：

电导率的测量通常是溶液的电导率测量。固体导体的电阻率可以通过欧姆定律和电阻定律测量。电解质溶液电导率的测量一般采用交流信号作用于电导池的两电极板，由测量到的电导池常数  $K$  和两电极板之间的电导  $G$  而求得电导率  $\sigma$ 。

电导率测量中最早采用的是交流电桥法，它直接测量到的是电导值。最常用的仪器设置有常数调节器、温度系数调节器和自动温度补偿器，在一次仪表部分由电导池和温度传感器组成，可以直接测量电解质溶液电导率。

### 电导率的测量原理

电导率的测量原理是将相互平行且距离是固定值  $L$  的两块极板（或圆柱电极），放到被测溶液中，在极板的两端加上一定的电势（为了避免溶液电解，通常为正弦波电压，频率 1~3kHz）。然后通过电导仪测量极板间电导。



电导率测量原理简图

电导率的测量需要两方面信息。一个是溶液的电导  $G$ ，另一个是溶液的几何参数  $K$ 。电导可以通过电流、电压的测量得到。根据关系式  $S=K \times G$  可以等到电导率的数值。这一测量原理在直接显示测量仪表中得到广泛应用。

**电极常数**——在下式中

$$K = L / A$$

$A$ ——测量电极的有效极板；

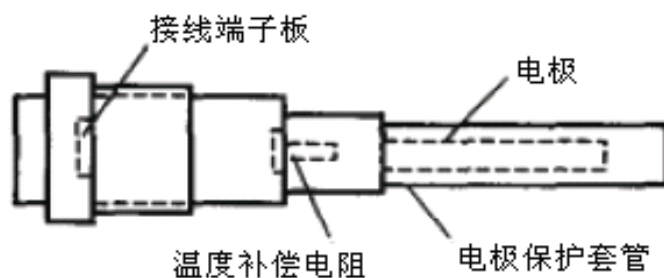
L——两极板的距离；

K 值则被称为电极常数。在电极间存在均匀电场的情况下，电极常数可以通过几何尺寸算出。当两个面积为  $1\text{cm}^2$  的方形极板，之间相隔  $1\text{cm}$  组成电极时，此电极的常数  $K=1\text{cm}^{-1}$ 。如果用此对电极测得电导值  $G=1000\ \mu\text{s}$ ，则被测溶液的电导率  $K=1000\ \mu\text{s}/\text{cm}$ 。根据上述公式  $K=S/G$ ，电极常数 K 也可以通过测量电导电极在一定浓度的 KCL 溶液中的电导 G 来求得，此时 KCL 溶液的电导率 S 是已知的。

### 12.1 工业电导仪的构成各部分的作用

工业电导仪由电导池、转换器两部分组成。

**电导池**——又称检测器、电导池或发送器。它与被测介质直接接触，将溶液的浓度变化转化为电导或电阻的变化。



电导池的结构简图

**转换器**——作用是将电导或电阻的变化转换成标准的直流电压或电流信号。

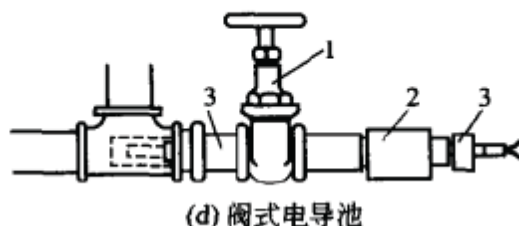
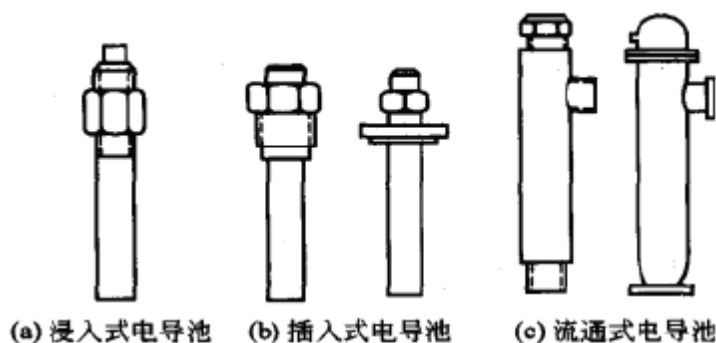
#### 常见的电导池的结构及适用场合

**浸入式**——直接与被测介质接触，一般用于要求不高的常压场合；

**插入式**——垂直和水平安装均可，可用于有一定压力的场所。

**流通式**——安装在工艺管道中，响应时间快。

**阀式**——可随时清理，适于高压场所。



## 常见的电导池的结构示意图

### 电导池的电极材料的要求

电导池的电极是电导率测量仪的核心部件，制作电极的材料应满足一定的要求，如物理化学性质的稳定，耐腐蚀性，能承受一定的压力和温度以及便于加工制作等。目前普遍采用的电极材料有铂、镍、铜镀铂、铜镀铬和不锈钢等。

### 12.2 工业电导率测量仪的维护和一般故障处理

①当电导池安装在新的管道系统时，建议运行几天后就进行第一次检查。观察电极和池室上是否有油污、铁锈、沉淀等物。如有，则应清洗。

②若被测溶液的电导率大大超过仪表测量范围的上限，应立即切断电源，并查看电导池是否损坏。

③若仪表出现不明原因的不正常现象，如灵敏度下降、死区增大、仪表指示不稳和平衡困难等，这往往表明电极表面有损坏，应卸下电导池进行检查、清洗或更换。

#### 工业电导仪出现仪表指示为零故障原因及处理方法：

①电源没有接好；检查供电电路、保险丝；

②电极回路断线；检查电极回路连线。

#### 工业电导仪出现仪表指示最大故障原因及处理方法：

①检测器电极连线短路；检查电极连线；

②溶液电导率已超过仪表满刻度；将表内溶液排空，如仪表指示能降下来，说明表正常。

#### 工业电导仪常见出现仪表指示偏高故障原因及处理方法：

原因：检测器两电极端子间受潮；

处理方法：用洗耳球吸去端子间溶液，再用过滤纸擦干。

## 13 溶解氧分析仪 (Dissolved Oxygen)

**溶解氧**——空气中的分子态氧溶解在水中成为溶解氧，溶解氧是指溶解在水里氧的量，通常记作 DO，用每升水里氧气的毫克数表示。水中溶解氧的多少是衡量水体自净能力的一个指标。它跟空气里氧的分压、大气压、水温和水质有密切的关系。

清洁地面水中溶解氧一般接近饱和，20℃清洁水中饱和溶解氧含量约为 9mg/L。水体受有机、无机还原性物质污染，会使溶解氧降低。当水中溶解氧低于 2mg/L 时，水体即产生恶臭。

溶解氧分析仪是测定水中溶解氧含量的仪器，根据不同应用，测量范围一般有 0~10mg/L 或 0~20 μg/L 两种，后者属于微量氧分析仪。溶解氧分析仪主要用于下述场合：

①锅炉给水的氧含量测量 在大型锅炉给水中要求不含氧，水中含有氧时，与钢材接触会发生氧化反应，生成疏松多孔的氢氧化铁沉淀，使钢铁腐蚀。为保护锅炉设备免受溶解氧的腐蚀，在锅炉水的除氧器后面，以及锅炉给水中都要测量水中的含氧量。此时仪表测量范围选择 0~20 μg/L，控制指标小于 7 μg/L。

②污水处理工艺 对于使用活化污泥的生物处理厂来说，测量曝气池的氧含量十分重要，可以控制空气或氧的鼓入量，优化生物净化流程，提高污水处理效率。此外，还需要测量和控制最终处理池和澄清池出水中的氧含量。此时仪器测量范围选择 0~10mg/L。

③地表水、生活污水、工业污水的水质监测 通过监测可以了解地表水是否受到污染，污水处理厂的出水是否达到排放指标要求。此时仪器测量范围选择 10mg/L。

### 溶解氧的测量原理

目前，常用的 DO 连续测定方法是隔膜电极法。其隔膜采用聚四氟乙烯纤维、聚乙烯等组成，用铂、金作正电极，铝、铅作负电极，两金属电极浸没在电解质溶液中，电解液用氯化钾等溶液，电极和电解质溶液装在有氧半透膜的小室内。当把这种电极浸入测定水中，连通电流测定回路，水中的分子氧透过隔膜扩散到电极表面上，发生电极反应。阳极发生氧的还原反应，阴极进行氧化反应，从而产生扩散电流。其电流  $I$  可用下式表示：

$$I = \frac{nFaP}{b} \times C$$

式中， $n$ ——电极反应时的电子传递数；

$F$ ——法拉第常数；

$a$ ——工作电极面积；

$P$ ——隔膜透过系数；

$b$ ——为隔膜厚度；

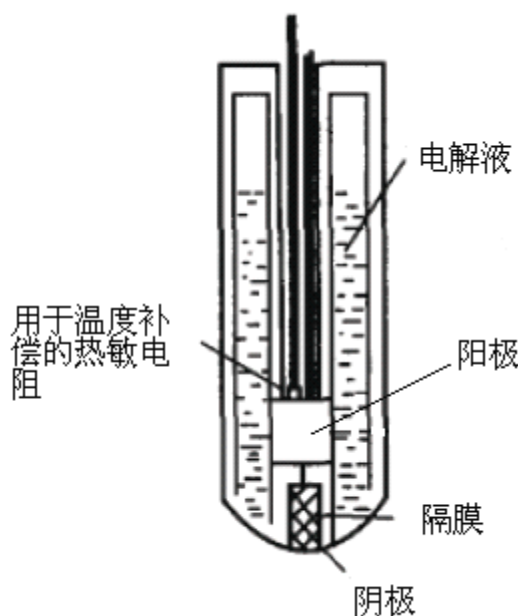
$C$ ——水中氧的浓度。

当电极参数一定时，在一定温度下，稳定后的扩散电流与水样中的氧浓度成正比。

### 13.1 隔膜式溶解氧分析仪的构成和类型：

隔膜电极式溶解氧分析仪分为原电池型和电解池型两种。前者的电极反应是自发进行的，后者需要外加电压，使电极极化。

仪器由传感器（一次仪表）和转换器（二次仪表）两部分组成，传感器结构如下图所示：



隔膜电极传感器结构示意图

### 13.2 隔膜式溶解氧分析仪使用注意事项及校准方法

**隔膜式溶解氧分析仪在使用中一般应注意以下问题:**

①一些气体和蒸汽,像氯、二氧化硫、硫化氢、胺、氨、二氧化碳、溴和碘能扩散并通过隔膜,如上述物质存在,会影响被测电流而产生干扰。

②水样中的溶剂、油类、硫化物、碳酸盐和藻类会引起隔膜阻塞、隔膜损坏或电极被腐蚀而干扰测定。

③被测水样温度较高时,应采取降温措施,使之符合仪器要求。如在锅炉给水测量中,一般应先用水冷器将问。

④应保证被测水样有足够的流速,如流速过慢,薄膜附近电解液中的氢氧根离子可能还原成氧和水,而使仪器读数偏低。

⑤原电池型溶解氧分析仪的电解质溶液和阳极都是消耗型的,原电池的灵敏度会随着二者的不断消耗逐渐衰变,引起仪表读书发生变化,所以对传感器要经常进行校准。原电池在使用的初始阶段灵敏度下降较快,达到稳定期后其灵敏度才基本上保持稳定,到后期又有较快的下降。从这一特点出发,对仪器进行定期校正,也具有重要的意义。当仪表示值偏低,仪表灵敏度调到最大时,示值仍然偏低,则应更换电解液,更换电解液后示值还是偏低,此时,应清洗电极。上述操作请参考相关说明书进行。

**隔膜式溶解氧分析仪的校准方法:**

①用校正液校准 这是国家有关标准推荐的方法。

②用电解配氧法校准 有些仪器附带有电解配氧装置,可方便地对仪器进行校准,锅炉给水在线分析中广泛采用这种方法。

③在空气中校准 这中方法简单易行,对微量氧分析来说准确度较低。

## 14 在线余氯分析仪

在自来水和污水处理厂的出水阶段,广泛采用加氯消毒工艺,以杀灭水中的细菌和病毒。在工业循环冷却水处理中,也采用加氯杀菌除藻工艺,因为冷却水在循环过程中,由于部分水蒸发,水中的营养物质被浓缩了,细菌等微生物就会大量繁殖,易于形成黏泥污垢,过多的黏泥污垢会导致管道堵塞和腐蚀。

加氯消毒一般是指向水中通入氯气杀死细菌等微生物,通常是采用瓶装氯气。

**游离氯**——氯气在水中生成  $\text{HClO}$  和  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}$  和  $\text{ClO}^-$  之和称为“游离氯”。其中游离氯对细菌等微生物有很强的灭杀作用,是游离氯中的有效杀毒成分,所以也将  $\text{HClO}$  称为“有效游离氯”。

**化合氯**——在游离氯起杀菌作用之前,由于水中溶有铵离子、有机物的各种杂质,这些杂质会首先与游离氯反应,耗去一部分游离氯。例如,游离氯会迅速与溶液中的铵离子形成单氯胺和二氯胺。在较长一段时间里,游离氯还会与有机化合物(例如蛋白质和氨基酸)起反应,形成各种有机氯化物。氯胺和有机氯化物一起叫做化合氯。

**总氯**——化合氯加上游离氯就是溶液中的总氯量,称为总氯。在这些物质中只有游离氯才是有效的消毒剂,化合氯几乎没有杀毒能力。只有满足上述耗氯需要后,才会有多余的游离氯来杀灭细菌。

**加氯量**——加氯消毒时加入的氯量称为加氯量,加氯量应包括需氯量和余氯量两部分。需氯量是指用于杀死细菌及氧化有机物和还原性物质所需要的氯量。

**余氯量**——是指为抑制水中残余细菌再度繁殖而余留在水中的氯量，称为余氯或残余氯。有人把游离氯称为余氯，这是不确切的，杀灭细菌后剩余的游离氯才是余氯。

为了维持杀灭细菌的效果，出水中始终要保持余氯量在  $0.5\sim 1\text{mg/L}$ ，在供水管网末端也要保持  $0.05\sim 0.1\text{mg/L}$  的余氯。测量出水中剩余游离氯含量的仪器称为余氯分析仪。

在线余氯分析仪主要在下列场合使用：

- ①自来水厂出水中余氯含量的在线监测；
- ②污水处理厂出水中余氯含量的在线监测；
- ③循环冷却水中余氯含量的在线监测；
- ④锅炉给水处理中余氯含量的在线监测。

当采用经过消毒处理的自来水作锅炉给水进行脱盐处理时，必须除去自来水中的余氯。因为余氯的存在会破坏离子交换树脂的结构，使其强度变差，容易破碎。特别是在自来水厂附近时，水中的余氯含量较高，更需要除氯。目前常用的除氯方法有活性炭脱氯法和添加化学药剂除氯法。

#### 14.1 在线余氯分析仪的测量方法、原理及探头结构形式

在线测量余氯的方法通常采用的是极谱法，也就是电解池法。

在线余氯分析仪的传感器探头有敞开式传感器和隔膜式传感器两种型式。

**敞开式传感器**——铂后金阴极是测量电极，银或铜阳极是反电极，被测液体在它们之间形成电解质。由于电极与被测介质直接接触，容易受到污染，必须连续不断地活化，这个过程由被测液体携带的小玻璃珠摩擦电极表面来完成。液体的电率必须稳定，以保证液体电阻的变化不影响传感器的测量结果。此外，液体中若存在铁或硫的化合物及其他物质时，也会对测量造成干扰。敞开式传感器可测量游离氯和化合氯两项。其极化时间长达 24 小时。

**隔膜式传感器**——金阴极是测量电极，银阳极是反电极，隔膜将传感器密封，里面有永久性的电解质，电解质含有氯化物离子。隔膜式传感器的测量具有选择性，隔膜只允许游离氯通过，化合氯不能通过，所以它不能测量化合氯，如果只有化合氯存在，就不能用它，但对于游离氯的测量，它是最好的选择。

由于采用隔膜密封措施，隔膜式传感器还具有以下优点。

- ①铁和硫的化合物等干扰组分不能通过隔膜，从而消除了交叉干扰。
- ②通过样品池的流量  $> 30\text{L/h}$ （流速  $> 0.3\text{cm/s}$  时，测量值不受被测流量波动影响。
- ③测量值不受被测液体电导波动的影响。
- ④测量元件被隔膜密封，不会受到污染，因而其维护量小。
- ⑤传感器极化时间短，一般只需  $30\sim 60\text{min}$ 。

目前，在线余氯分析仪大多采用隔膜式传感器。

#### 隔膜电极式余氯传感器的结构和工作原理：

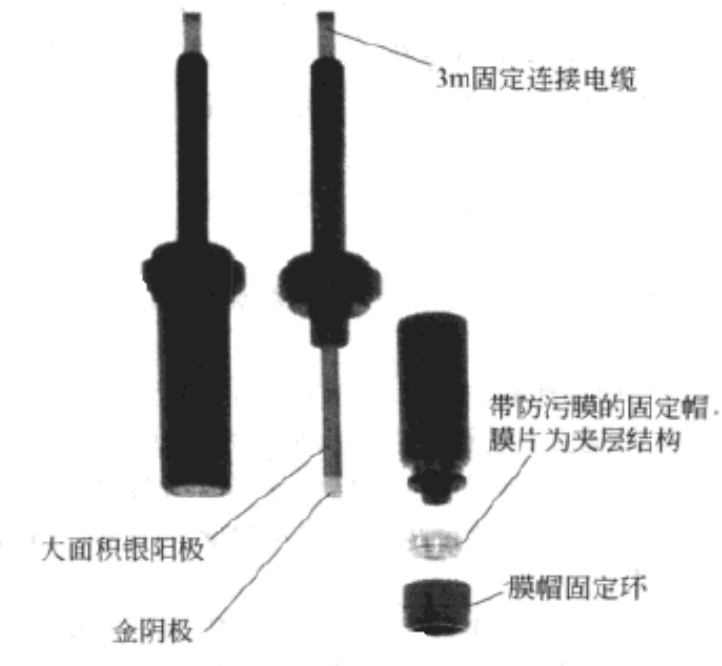
隔膜电极式余氯传感器是由金制的测量电极和银制的反电极组成，电极浸入含有氯化物离子的电解质溶液中，电极和电解液由隔膜与被测介质隔离，然而允许气体扩散穿过。隔膜的作用是防止电解液流失及被测液体中的污染物渗透进来引起中毒。

测量时，电极之间加一个固定的极化电压，电极和电解液便构成了一个电解池。隔膜传感器具有选择性，唯一能扩散通过隔膜的化合物是游离氯，能在电极上请反应的是次氯酸（ $\text{HClO}$ ），即有效游离氯。传感器是发生下列电极反应：

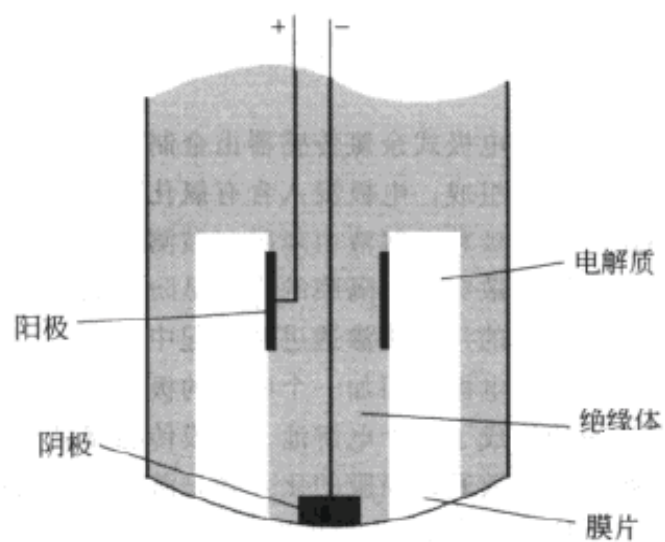
测量电极（金阴极）： $HClO + 2e^- \rightarrow OH^- + Cl^-$

反电极（银阳极）： $2Ag + 2Cl^- \rightarrow 2AgCl + 2e^-$

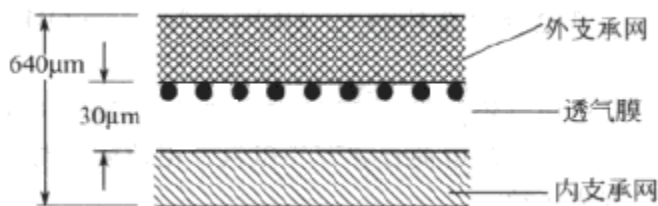
连续不断的电荷迁移产生电流，电流强度与次氯酸浓度成正比。下图是一种常见的隔膜式余氯传感器探头的结构图：



隔膜式余氯传感器的外形图



隔膜式余氯传感器的结构图



隔膜式余氯传感器隔膜的夹层结构图

一般是将铂电阻测温元件、pH 电极和余氯传感器组装在一起，做成一个测量组件，用以对余氯传感器的测量结果进行温度补正和 pH 值校正。

#### 14.2 采用隔膜电极式余氯传感器测量余氯注意事项：

①由于受最低流量限制，隔膜电极传感器只能安装在流通式样品池中，而不能安装在明渠上直接测量。

②应保证通过样品池的流量  $> 30\text{L/h}$ （流速  $> 0.3\text{cm/s}$ ），并注意被测水样的温度、压力和 pH 值不应超过仪表允许范围。

③被测水样中不应有能在传感器隔膜上形成淀积物的任何悬浮固体，否则应采取过滤措施。

④定期补充电解液和对传感器进行校准（零点标准液必须经活性炭过滤除氯，量程标准液可按仪表说明书配置制）

## 15 浊度计

**浊度**——是用以表示水的浑浊程度的单位。按照国际标准化组织 ISO 的定义，浊度是由于不溶性物质的存在而引起液体的透明度降低的一种量度。不溶性物质是指悬浮于水中的固体颗粒物（泥沙、腐殖质子、浮游藻类等）和胶体颗粒物。

水的浊度表征水的光学性质，表示水中悬浮物和胶体物对光线透过时所产生的阻碍程度。浊度的大小不仅与水中悬浮物和胶体物的含量有关，而且与这些物质的颗粒大小、形状和表面对光的反射、散射等性能有关。因此，浊度与水中悬浮物和胶体物质的浓度并不存在一一对应的关系。

#### 浊度计的常用单位；

FTU——Formazine 浊度单位；

NTU——散射浊度单位；

mg/L——总悬浮固体物质浊度单位；

EBC——欧洲酿造业浊度单位。

上述单位中，现在普遍采用的是 NTU 单位，NTU 与 FTU 在数值上相同，即  $1\text{NTU}=1\text{FTU}$ 。mg/L 目前用的较少，应当注意，作为浊度单位的 mg/L 和作为浓度单位的 mg/L 是两个完全不同的概念。前者是光学单位后者是质量含量单位，两者之间不存在数值上的相应或等同关系。浊度相同的悬浊液，其浓度可能完全不同；浓度相同的悬浊液，其浊度差异也往往相当大。

### 15.1 浊度的测量方法及浊度计的分类

浊度计是测量水的浑浊程度的仪器，各种类型的浊度计都是利用光学方法进行测量的。按测量方法分，浊度计主要有以下几种：

- ①投射式浊度计 测量投射光的强度，即透过被测水样的光强。
- ②散射式浊度计 测量散射光的强度，按测量方位的不同，又可分为前散射式、垂直散射式和后散射式三种。
- ③散射光和投射光比率式浊度计 交替或同时测量散射和投射光的强度，依据其比值得出浊度。
- ④表面散射式浊度计 测定照射到水样表面的散射光的强度。

虽然浊度计的种类繁多，但都是基于光学原理制成的。即，浊度与透射光和散射光的强度成比例，所以各种具体型号的浊度计的原理就不再一一介绍。

### 几种浊度计的比较

仪表类型	测量原理	测量范围	水样色度影响	线性
透射光型	$T \propto I_1$	中、高浊度	大	差
散射光型	$T \propto I_2$	低、中浊度	大	较好
表面散射型	$T \propto I_2$	低、中浊度	中	较好
散射光—透射光型	$T \propto I_2 / I_1$	低、中浊度	小	好

浊度计的测量范围尚无统一、明确的划分，习惯上根据测量对象或应用场所的不同，将其划分为低、中、高三段。

- ①低浊度 测量范围在 0~100NTU（或 0~200NTU）以内。主要适用场合为：

- \*高纯水和饮用水工艺；
- \*自来水厂和工业水处理中的混凝沉淀监测；
- \*过滤器反冲洗控制和泄漏监测；
- \*工业水处理中离子交换器进水监测。

- ②中浊度 测量范围在 0~1000NTU（或 0~2000NTU）以内。主要适用场合为：

- \*污水处理厂排放监测；
- \*污水处理厂混凝沉淀监测；
- \*污水处理厂过滤器反冲洗控制和泄漏监测；
- \*地表水和污水处理排放口水质监测。

③高浊度 测量范围在 0~20g/L  $\text{SiO}_2$ （或 0~100g/L  $\text{SiO}_2$ ）以内，主要用于污水处理厂的曝气池、二次沉淀池、浓缩池、消化池等场合，监测污泥的密度、厚度、界面及溢出情况等。活性污泥的浊度为 3~6g/L  $\text{SiO}_2$ ，原污泥的浊度为 30~70g/L  $\text{SiO}_2$ 。

#### 15.2 浊度计的使用注意事项及校验方法

**浊度计对进入测量槽被测水样的要求：**

①必须除去水中的气泡。水中的气泡和水中的颗粒一样，会产生严重的散射而导致测量误差。除去水中的气泡通常称为消泡。

②防止水中悬浮物颗粒的沉积。在流量较小时，悬浮颗粒会产生沉积，浊度检测数据将小于实际浊度值。

这样悬浮物才能分布均匀并防止沉积。

④水样的温度一般为 0~50℃；压力一般为 20kPa（耐压式测量槽<500kPa）流量根据仪器的要求而定，多数为 2~10L/min。

#### 水中气泡的产生及消除：

浊度测量通常在无压力的水样中进行，带压水样压力释放时，会产生非常细小的气泡。当水样温度升高或水流受到严重扰动时，也会产生气泡。气泡严重干扰正常的浊度测量，必须加以消除。

浊度测量中采用的消泡措施有如下一些：

①浮力消泡 将水样引入敞开的消泡槽中，靠浮力使气泡上浮除去，再通入测量槽中进行测量。

②加热消泡 采用加热消泡槽，对水样加热使气泡脱除。

③保压消泡 采用密封的压力式消泡槽和测量槽，保持水样的压力不变，消除气泡产生的条件。

#### 浊度计的零点和量程校准：

浊度计的校准有在线校准和离线校准两种方式，可根据仪表使用说明书的要求和现场实际情况确定采用哪种方式，有的产品无需零点校准，只需校准量程即可。

①在线校准 在线零点校准时，可将自来水经零浊度过滤器过滤后作为零点标准液。零浊度过滤器是一种孔径为 0.1 μm 或 0.2 μm 的微孔过滤器。自来水经该过滤器后，可得到相当于蒸馏水的标准液，及 0~0.2NTU 的标准液。量程超过 200NTU 时，还可直接用自来水作为零点标准液，但该自来水的浊度应低于 2NTU。

校准前，要用零点标准液对测量槽进行充分的清洗，清洗时间根据仪表使用说明书的要求确定。

在线量程校准是在仪器通零点标准液的同时，在光路中插入量程标准片进行的。

②离线校准 离线校准是指将浊度传感器移至实验室进行校准的方法。校准时，将浊度传感器插入标准液中（或将标准液充入测量槽中），分别校准零点和量程。

零点标准液采用零浊度水。量程标准液采用浊度标准片+零浊度水，必要时采用 Formazine 浊度标准溶液。

## 16 氧化还原电位计（ORP）

ORP 是英文 Oxidation-Reduction Potential 的缩写，它表示溶液的氧化还原电位。ORP 值是水溶液氧化还原能力的测量指标，其单位是 mv。

ORP 值（氧化还原电位）是水质中一个重要指标，它虽然不能独立反应水质的好坏，但是能够综合其他水质指标来反应水族系统中的生态环境。

在水中，每一种物质都有其独自の氧化还原特性。简单的，我们可以理解为：在微观上，每一种不同的物质都有一定的氧化-还原能力，这些氧化还原性不同的物质能够相互影响，最终构成了一定的宏观氧化还原性。所谓的氧化还原电位就是用来反应水溶液中所有物质反应出来的宏观氧化-还原性。氧化还原电位越高，氧化性越强，电位越低，氧化性越弱。电位为正表示溶液显示出一定的氧化性，为负则说明溶液显示出还原性。

我们的过滤系统，除去反硝化，实际都是一种氧化性的生化过滤装置。对于有机物来说，微生物通过氧化作用断开较长的碳链（或者打开各种碳环），再经过复杂的生化过程最终将各种不同形式的有机碳氧化为二氧化碳；同时，这些氧化作用还将氮、磷、硫等物质从相应

的碳键上断开，形成相应的无机物。对于无机物来说，微生物通过氧化作用将低价态的无机物氧化为高价态物质。这就是氧化性生化过滤的实质（这里我们只关心那些被微生物氧化分解的物质，而不关心那些被微生物吸收、同化的物质）。可以看到，在生化过滤的同时，水中物质不断被氧化。生化氧化的过程伴随着氧化产物的不断生成，于是在宏观上来看，氧化还原电位是不断被提高的。因此，从这个角度上看，氧化还原电位越高，显示出水中的污染物质被过滤得越彻底。

#### ORP 计的用途：

①工业污水处理 使用于水处理上的氧化还原系统，主要是铬酸的还原与氰化物的氧化。废水中如果添加二硫化钠或二氧化硫可使六价的铬离子变成三价的铬子。若添加氯或次氯酸钠可用来氧化氰化物，随后是氯化氰的水解，形成氰酸盐。这种化学反应过程叫氧化还原反应系统。氧化还原电位就是电子活性的测量，这与测量氢离子活性的办法很相似。

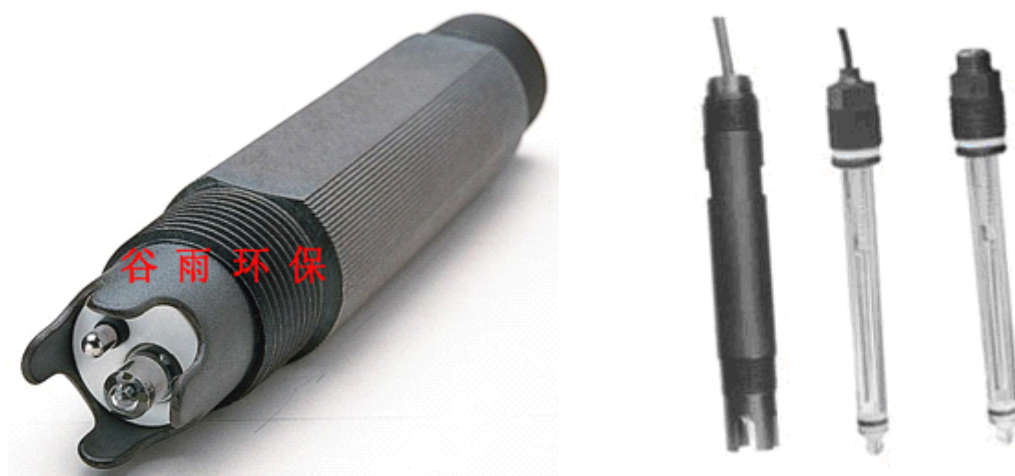
②水的消毒与应用 氧化还原电极能衡量对游泳池水、矿泉水及自来水的消毒效果。因为水中大肠菌的杀菌效果受到氧化还原电位影响，所以氧化还原电位是水质的可靠指标。如果池水和矿泉水中的氧化还原电位值等于或高于 650mV，则表示其中的含菌量是可以接受的。

③观察土壤中 ORP 的动态变化等 例如水稻土灌水种稻以后，土壤的氧化还原状况发生了剧烈的变化。有一种水稻土从耕作层看，灌水前一般维持在 450-650mV。灌水后 ORP 迅速下降，到了有机质旺盛分解期 ORP 下降到负 200mV 至 100mV，施用多量新鲜绿肥时，甚至可降到负 300mV。以后又回升，一般维持在 0-200mV。水稻收获前，土壤落干，ORP 又回升到 450 mV 以上

④其他领域的应用 海洋勘探、生物工程、环境保护、酿酒工业等国民经济各部门都得到了广泛的应用。

#### 16.1 ORP 计的结构原理

ORP 计是测试溶液氧化还原电位的专用仪器，由 ORP 复合电极和 mv 计组成。ORP 电极是一种可以在其敏感层表面进行电子吸收或释放的电极，该敏感层是一种惰性金属，通常是用铂和金来制作。参比电极是和 pH 电极一样的银/氯化银电极。其中毫伏计也就是二次仪表与 pH 计的可通用。



ORP 复合探头实物图

**工作原理** 利用对溶液 ORP 值变化敏感的测量电极（常规复合电极或者是电极对）和有恒定电位的参比电极所组成的工作电池来测量电势，从而利用待测溶液 ORP 值与工作电池的电极电势大小之间的线性关系来实现测定 ORP 值。

## 16.2 ORP 复合电极的使用与维护

### ORP 复合电极的安装：

①氧化还原电极可以使用于任何 pH/mv 测定计上。

②ORP 计使用时无需标定, 直接使用即可, 只有对 ORP 电极的品质或测试结果有疑问时, 可用 ORP 标准溶液检查电位是否在 200-275mv 之间, 以判断 ORP 电极或仪器的好坏。

③ORP 测量电极（铂或金），其表面应该是光亮的，粗糙的或受污染的表面会影响电极的电位（mv），此时必须清洗电极。

### ORP 电极清洗活化方法：

①对无机物污染, 可将电极浸入 0.1mol/L 稀盐酸中 30 分钟, 用纯水清洗, 再浸 3.5MOL/L 氯化钾溶液中浸泡 6 小时后使用。

②对有机油污和油膜污染, 可用洗涤剂清洗铂或金表面后用纯水清洗, 再浸入 3.5MOL/L 氯化钾溶液中浸泡 6 小时后用。

③铂金表面污染严重形成氧化膜, 可用牙膏对铂或金表面进行抛光, 然后用纯水清洗, 再浸入 3.5MOL/L 氯化钾溶液中浸泡 6 小时后使用。

## 17 硅酸根分析仪

硅酸根分析仪是分析水中可溶性二氧化硅和硅酸盐含量的仪器, 目前普遍采用钼蓝法测量水中微量硅的含量。由于钼蓝法是先将其水中的硅化物转变成可溶性正硅酸 ( $H_4SiO_4$ ), 通过分析水中硅酸根 ( $SiO_3^{2-}$ ) 含量进行测量的, 所以将其称为硅酸根分析仪。

水中微量硅的含量, 通常换算成每立升水中所含二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 的微克数来表示, 所以也将其称为二氧化硅分析仪, 简称硅表。

水中硅化物的存在是造成水垢的原因之一。水垢由于其热导率远比金属小, 致使影响过滤传热, 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, 危机锅炉的安全运行。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, 在汽轮机的喷嘴和叶片上形成二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 沉积物, 危机汽轮机的安全运行。因此, 对锅炉给水的处理极为重要。

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, 根据锅炉给水水质的标准, 要求  $SiO_2 < 20 \mu g/L$ 。硅表可用来监测除硅过程中的除硅质量, 检测锅炉给水中的微量硅含量。

### 17.1 钼蓝法硅酸根离子分析仪的测量原理

在酸性溶液中, 水中硅会与显色剂钼酸盐产生显色反应, 生成硅钼黄, 再与还原剂生成硅钼蓝, 使溶液呈蓝色。蓝色的深浅程度又与试剂水中的硅的含量有关, 从而可通过光电比色或分光光度法测定吸光度而求得待测试样水中的硅含量。

根据测定的元素不同, 钼蓝法有硅钼蓝和磷钼蓝等。硅钼蓝法用于测定水中硅的含量。磷钼蓝法案用于测定水中磷的含量。硅钼蓝法的分析过程一般可分为三个阶段, 即显色、加掩蔽剂和还原。

①显色 在加有硫酸的酸性溶液中, 使水中硅转变成可溶性正硅酸盐  $H_4SiO_4$ , 然后与钼

酸盐在微酸性溶液中进行显色反应，生成黄色硅钼杂多酸，称为硅钼黄，其分子式为  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ 。

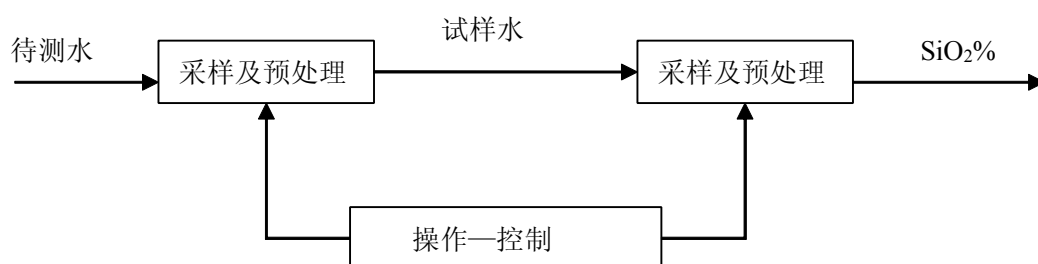
②加掩蔽剂 由于水中的铁、磷和钼均能与钼酸盐起显色反应，也生成黄色络合物，当加入还原剂时，又会与硅钼黄一起被还原成钼蓝，因而会干扰硅的测定。为此，在对硅钼黄进行还原之前，先加入掩蔽剂（例如酒石酸、草酸），使得干扰离子与掩蔽剂生成无色稳定的络合物，从而达到防止干扰分析的目的。

③还原 硅钼黄在还原剂的作用下，会被还原成蓝色的硅钼杂多酸，称为硅钼蓝，其分子式为  $H_4SiO_4 \cdot 10MoO_3 \cdot 2MoO_2$ 。

硅钼蓝法常用的试剂除  $H_2SO_4$  与水中的硅生成可溶性正硅酸外，作为显色剂的钼酸盐有钼酸铵、钼酸钠；作为掩蔽剂的有酒石酸、草酸；作为还原剂的有 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸之外，尚有称为罗多耳和万年青糖醇等有机还原剂。

### 17.2 硅分析仪的结构和一般工作过程

硅分析仪一般由采样及预处理、钼蓝法比色测定和操作-控制三部分组成，待测的工业用水经采用及预处理后，成为合乎硅表所要求的试样水，这一段属于采样及预处理部分；对试样水进行显色及比色测定到显示输出，为比色测定部分；操作控制整个系统的开关和电磁阀顺序动作为操作控制部分。



### 硅分析仪的一般构成框图

通常硅表的工作过程可分为五个阶段(由于硅表品牌和型号的不同可能有所不同)：

①试样水的准备 经过一系列的处理使水样的各项指标符合仪表的要求。

②零点调整 是为了消除试样水本身浑浊度、光学系统零点和灵敏度变化等造成的影响，测量室在注入显色剂之前，先注入试样水进行调零。为吸光度的测定做好准备工作。

③显色反应 经预处理的合格水样与药剂反应生成硅钼蓝，使溶液呈蓝色。蓝色的深浅程度又与试剂水中的硅的含量有关。从而可通过光电比色或分光光度法测定吸光度而求得待测试样水中的硅含量。

④测定及记录 通过光电比色或分光光度法测定吸光度而求得待测试样水中的硅含量，经电路处理作为测量信号发送给指示记录仪表，以实现  $SiO_2$  含量分析结果的指示和记录。

⑤显色槽及测量室的洗净及洗液的排放 将测量过的溶液排放，并用自动清洗整个进样和测量系统，为下一次测量做准备。

经过上述五个过程便完成了一次硅含量的测定。由于仪表的品牌和型号的不同，整个过程可能用时十到十五分钟。

### 17.3 硅分析仪的安装维护

在线硅分析仪的安装必须认真遵循以下几点：

①仪表应尽量靠近取样点。这样取样管短，其容积也小，由此造成的时滞就小。取样管长时，为了减小时滞，便要不停地排放样品水。样品水是经过精制的水，它的价值较高，大量排放会造成经济上的损失。硅分析仪取样管长，还会导致样品水的温度更容易受环境温度的影响。测试表明，在南方夏季，太阳照在6m长的1/2英寸取样管上，样品水温度可达45℃左右。这一温度已超过大多数硅分析仪对样品水温的要求，仪表的示值将会随阳光的照射发生较大的变化。为了减少这一影响，不得不再增加旁路排放样品水的流量。

②环境要求清洁，无腐蚀性气体，湿度低，温度变化小。硅分析仪目前有加表箱后露天就地安装和室内安装两种。实践表明，露天安装满足不了硅表对环境的要求。如硅表对环境温度的要求比常规仪表严格，一般要求环境温度在15~40℃之间。露天安装时，表箱里要设电加热恒温，环境温度在冬天虽能满足硅表要求，但在夏天却得不到保证。夏天太阳直射表箱时，电加热器虽已停止工作，但实测得到的表箱内温度可接近50℃，远远超过了40℃。经长期观察测试，这个温度对硅表的示值影响可达20%。

③安装地点不应有强烈振动。由于硅表结构复杂，灵敏度高，因此极易受振动影响。对一些硅表的电位器做轻敲试验，发现仪表的示值有10%甚至更大的变化。振动还会对计量泵、灯丝和紧固件有影响。

④硅表的供电电源应稳定，周围不应有强电磁场，以免影响仪表示值。

⑤安装地点应有排水沟，一供硅表工作过程中排放下水之用。加了药剂的样品水其pH值在1.5以下，有腐蚀性。在硅表维护中要清洗各种零件，因此还要安装清洗池。

#### 硅分析仪的维护内容：

①样品水方面 每天都应该检查其压力、温度和旁路水量、进样量；检查过滤器是否堵塞，是否让离子交换树脂混进了样品水中。

②试剂方面 每天都应检查试剂加入量是否恰当，试剂还剩多少，是否变质。

③仪表组件方面 各组件运行是否正常，并应定期更换易损件。

④环境方面 温度是否适用，湿度如何，有无腐蚀性气体。

在仪表组件维护方面，主要有以下内容：

①过滤器的检查及更换。 测定悬浮物多的试样水或因离子交换器的网眼破损使样品水带树脂时，过滤器孔会堵塞。滤孔堵塞后，样品水量明显减少。此时可采用反冲洗的办法，在过滤器还未完全堵塞时，便应进行反洗，反洗无效时，应更换滤芯。

②测量槽窗板的清洗。 测量槽透射窗板由于结垢等模糊不清时，透过光量会减少，致使不能调整灵敏度。这是可把窗板取下，先用铬硫酸等洗净，再用净水冲洗，然后装上。注意不要留有指印，安装时在容器和窗板之间应放上合成橡胶填料并夹紧。

③校对滤光片、干涉滤光片及透镜的清扫。 校对滤光片如积上灰尘后，透光量将减少，不能进行灵敏度调整。因此，对这些镜片要经常拆下用镜头纸或脱脂鹿皮等擦拭。

④光源灯的更换。 当光源灯出现不能调整灵敏度或断丝时需要更换。大约3个月更换一次。

⑤试剂计量泵的检修。 对于活塞泵，按要求定期拆卸和清洗，每半年更换一次活塞、汽缸的O形环和阀的膜片；对于隔膜泵，每半年更换一次膜片；对于蠕动泵，每半月检查一次管件组件，如有破损、老化等则进行更换。

⑥电磁阀隔膜的更换。 电磁阀隔膜是氟橡胶制品，有一定耐酸性，但长期与试剂接触仍会被腐蚀而损坏，大约每年需要更换一次。

## 18 工业钠度计

钠度计也就是钠离子浓度计，是用来测量水溶液中含钠量的仪器，广泛应用于火电、化工、化肥、冶金、环保、制药、生化、食品和自来水等溶液中钠离子的连续监测。

钠度计是由高阻毫伏计和钠功能电极（钠离子选择电极）组合而成的，当钠功能电极浸入被测溶液时，若被测溶液中含有钠离子，钠离子就会在电极表面发生反应，在电极上产生电位(电势)，这个电位的数值随离子的浓度变化而变化。

### 18.1 工业钠度测量中的常见问题和常用试剂

#### 常见问题及解决方法：

①离子干扰 钠离子选择性电极对离子的选择次序一般为：

$Ag^+ \gg H^+ \gg Na^+ > K^+ \approx NH_4^+ > Cs^+ \approx Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ，即电极对  $Ag^+$  和  $H^+$  的选择性

比  $Na^+$  更灵敏。一般天然水和工业水中  $Ag^+$  和稀少，可以不考虑它的影响，所以  $H^+$  是对钠离子选择电极的主要干扰离子。通常采用加碱试剂调节溶液 pH 值的方法来抑制  $H^+$  的干扰作用，当溶液 pH 值比 pNa 值大三个单位时，即可满足测量要求。此外， $K^+$  对钠玻璃电极的影响也较大，其干扰主要来自参比电极内充液的渗漏，所以用静态法测定 pNa 时，不宜采用内充液浓度高的甘汞电极。更好的办法是采用动态法测量，使甘汞电极内充液渗漏的  $K^+$  不经过指示电极就被连续流动的水样带走。当  $Na^+$  含量很低时，还要考虑  $NH_4^+$  的影响，常以挥发性胺代替  $NH_3 \cdot H_2O$  作为碱试剂来避免其干扰。

②加碱的影响 pNa 测定中的加碱过程是一个至关重要的问题，特别是在线仪表连续测定时，碱试剂添加方法不当，造成加碱不均匀、不稳定，是产生误差甚至仪表不能正常工作的主要原因之一。因此在设计电极杯的配置工艺和采用的加碱方式时，一定要考虑水样和碱试剂能否充分混合。

③污染 周围环境中  $Na^+$  的存在十分普遍，在测量低  $Na^+$  溶液时，往往稍不注意就会引起污染。因此操作过程中，每一个可能引起误差的环节，都要仔细处理。此外，工业在线 pNa 计在监测蒸汽中的  $Na^+$  含量时易受到  $Fe(OH)_3$  的污染，蒸汽中携带的铁与添加的碱试剂作用，生产  $Fe(OH)_3$  沉淀物黏附在电极和电极表面，形成红褐色铁垢，使电极反应迟缓，无法正常工作。解决的办法是加碱装置出口设置除铁过滤器。

④溶液温度 pNa 测定对温度要求比较严格，一般在 20~40℃ 范围内为宜。低于 20℃ 时，电极反应迟缓，给测量带来误差。定位液与被测液最好同温，温差超过 ±3℃ 时，误差较大。

#### 常用试剂及要求：

常用的碱试剂有二异丙胺 (0.2mol/L)、饱和氢氧化钡 (使用前要在结晶, 以减少  $\text{Na}^+$  含量)、基准纯浓氨水、氨气、马弗林、二乙胺等。

对碱试剂的具体要求:

①纯度高 防止碱试剂自身的含钠量给测量带来影响, 特别在测量  $\text{Na}^+$  含量低的溶液时尤要注意。

②碱性强 只需加极少量的试剂, 被测溶液的 pH 值就可满足测量要求, 且能尽量保持原试样组分。

## 18.2 工业钠度计安装使用注意事项

①安装或拆卸电极传感器时, 注意不要碰撞测量电极球泡, 以免损坏, 也不要接触油性物质。若电极球泡沾有污物, 则应及时清洗, 电极在使用中也需要定期清洗。

②新电极在使用前, 可用酒精棉球进行轻轻擦洗, 再用蒸馏水冲洗干净, 之后泡在蒸馏水中活化 24h 左右。

③应保持玻璃电极插口、电极插头和引线连接部分的清洁、干燥, 勿沾油污, 勿受潮, 勿手摸, 保证输入端处于高阻状态, 以免引起测量误差。

④切勿倒放电极。甘汞电极内甘汞到陶瓷芯之间不能有气泡, 不然则会引起测量的不稳定。

⑤仪表的输入部分不能断路, 在检修或拆卸变送器时必须关掉电源开关。

⑥仪表在使用中, 应定期用标准溶液进行校准, 以保证仪表的测量准确度。

## 19 污染指数测量仪

污染指数 (Silt Density Index, 简称 SDI) 值, 也称之为 FI (Fouling Index) 值, 是水质指标的重要参数之一。它代表了水中颗粒、胶体和其他能阻塞各种水净化设备的物体含量。通过测定 SDI 值, 可以选定相应的水净化技术或设备。根据 ASTM 方法 4189-95, 这种方法在行业内是公认的。

在反渗透水处理过程中, SDI 值是测定反渗透系统进水的重要标志之一; 是检验预处理系统出水是否达到反渗透进水要求的主要手段。它的大小对反渗透系统运行寿命至关重要。

SDI 值是测量通过 47mm 直径, 0.45 $\mu\text{m}$  孔径膜的流速衰减。之所以选择 0.45 $\mu\text{m}$  孔径的膜, 是因为在这个孔径下, 胶体物质比硬颗粒物质 (如沙子、水垢等) 更容易堵塞膜。

流速的衰减被转换成 1 到 100 之间的数值, 即 SDI 值。SDI 值越低, 水对膜的污染阻塞趋势越小。从经济和效率综合考虑, 大多数反渗透厂家推荐反渗透进水 SDI 值不高于 5。

### 19.1 污染指数测量仪简介

污染指数测量仪主要用于反渗透系统中 SDI (污染指数) 值的测定, 按照美国 ATME 标准规定: 通过测试一定压力下通过的微孔滤膜过滤流量衰减情况来计算 SDI 值。

**检测计算方法:**

①将 SDI 测试仪安装在 RO 系统的测试位置上。如果测试点在预处理系统后, 那么当测试 SDI 值时, RO 系统应该正常运行, 否则最后的测试结果就会无效。

②开始时, SDI 测试仪内不能放 0.45 $\mu\text{m}$  微孔过滤膜。

③测试仪连接完成后, 打开测试仪上的阀门, 让被测水直接流过测试仪几分钟。

④关上阀门，用专用镊子放一张 0.45 μ 白色微孔过滤膜（亮的一边朝上）在测试仪的膜盒支撑板上并轻轻地压紧“0”型圈及膜盒上盖，拧上塑料螺丝，但不要太紧。

⑤将阀门打开一部分，当水流过测试仪时，慢慢旋松一个或两个塑料螺丝，让水漫出测试仪，以逐出测试仪内的空气。

⑥确定测试仪内已经没有空气了，轻轻旋紧塑料螺丝。完全打开阀门，将减压阀压力调节到 0.2MPa (207KPa)，保持住该压力，关上阀门。整个测试期间，压力必须保持不变。

⑦用合适的容器收集水样本。只要保证每次用同样的容量测试，容量的大小并不重要。容量可在 100 到 500 毫升之间。不同的容器都可用：例如量筒、大口杯、咖啡杯、可口可乐瓶等。一般考虑收集 500 毫升水样。

⑧完全打开阀门，用秒表测量收集 500 毫升水样所需要的时间，并记录为 T (1) =\_\_秒。收集完后，仍继续保持阀门打开，让水继续流出。

⑨过 5 分钟后再用秒表测量收集另一个 500 毫升水样所需要的时间并记录为 T (5) =\_\_秒，过 10 及 15 分钟后各做一遍同样的测试并分别记录为 T (10) 和 T (15)。检测结束后，SDI 值就能被计算出来。有些水样数据采集可能要求延续到 T (20)，T (30) 甚至 T (60)，当然这种水样是极少数的。

⑩测定水温。在整个测试期间，水温必须保持一致。---SDI 值由下列公式：

$$SDI=100P30/ Tt =100 (1-T1/ T2) / Tt ; \text{计算得出。}$$

P30 ——在 207kpa 进水压力下的堵塞指数；

Tt——总的测试时间（分）通常为 T15，此时  $P30 < 75\%$ ，不然测试 T10 或 T5，使此时的  $P30 < 75\%$

T1——初始时收集 500ml 水样所需的时间（秒）；

T2——经 T1（通常为 T15，即 15 分钟）后收集 500ml 水样所需的时间（秒）。

## 20 在线分析仪表的取样预处理系统及掩蔽体

### 样品预处理及其作用：

①当在线分析仪表的传感元件不直接安装在工艺管线和设备中时都需要配置样品处理系统。

②样品的预处理的作用是保证分析仪表在最短的滞后时间内得到有代表性的工艺样品，样品的状态适合分析仪表所需的操作条件。

③在线分析仪表能否用好，往往不在分析仪自身，而是取决于样品系统的完善程度和可靠性。因此，分析仪表无论如何复杂和精确，分析精度也要受到样品的代表性、实时性和物理状态的限制。事实上，样品系统使用中遇到的问题往往比分析仪还要多，样品系统的维护量也往往超过分析仪本身。所以，要重视样品系统的作用，至少要把它放到和分析仪表等同的位置上来考虑。

### 对样品系统的一般要求：

①使分析仪得到的样品与工艺管线或设备中物料的组份和含量一致。

②工艺样品的消耗量很少。

③易于操作和维护。

④能长期可靠工作。

⑤系统构成尽可能简单。

⑥采用快速回路以减少样品传送滞后时间。

### 对取样方式的要求：

①不能在管壁上钻孔取样 如果在管壁上直接取样，一是无法保证样品的代表性，不但流体处于层流或紊流状态时是这样的，处于湍流时也难以保证取出样品的代表性；二是由于管道内壁的吸收或吸附作用会引起记忆效应，使流体的实际浓度降低，又会发生解吸现象，

使样品的组成发生变化，特别是对微量组分进行分析时，影响尤为显著。所以，样品均应用插入式取样探头取出。

②应考虑取样探头的插入方位 对于水平管道，气体取样，探头应从管道顶部插入，以避免可能存在的凝液或液滴；液体取样，探头应从管道的侧壁插入，以避免管道上部可能存在的蒸气和气泡，以及管道底部可能存在的残渣和沉淀物。

对于垂直管道 从管道侧壁插入，液体应从由下至上流动的管段取出，避免下流液体流动不正常时气体混入。

#### 关于快速回路：

①快速回路 是用来加快样品流动以缩短样品传输滞后时间的管路。

快速回路的构成形式有两种，即返回到装置快速循环回路和通往废料的快速旁路回路。

样品取出点和返回点距离较远时，应特别注意不能有流量测量仪表和紧急切断阀的旁路。

跨接压差较小时，可在快速回路中增设泵输，泵的选型应避免其润滑油系统对样品造成污染或降解。

分析仪的样品回路通常经自清洗式旁路过滤器引出。路内应提供流量指示和调节仪表。

②快速旁路回路通的适用场合 当样品排放不会造成环境危险和污染时可采用快速旁通回路；

当将样品返回工艺不现实时，如减压后的气体、液体汽化后的蒸汽，可采用快速旁通回路；

当样品回收成本高于其本身价值时，将其返回工艺是不经济的，可采用快速旁通回路；

当将样品返回工艺可能导致污染或降解时，如多流路测量的混合样品，可采用快速旁通回路。

#### 关于伴热和隔热：

①伴热 利用蒸汽拌热管、电拌热器对样品管线加热来补充样品在传输过程中损失的热量，以维持样品温度在某一范围内。

②隔热 为了减少样品在传输过程中向周围环境散热，或从周围环境中吸热，而在样品管线外表面采取的包覆措施。或者说，为保证样品在传输过程中免受周围环境温度影响而采取的隔热措施。

#### 样品处理的基本任务和功能：

分析仪表通常需要不含干扰组分的清洁、非腐蚀性的样品，在正常情况下，样品必须是在限定的温度、压力、流量范围之内。预处理单元对样品做进一步处理和调节，如温度、压力、流量调节、过滤、除湿、去除有害物质等，安全泄压、限流和流路切换一般也包括在该单元之中。

样品处理的基本任务和功能归纳如下：

①流量调节，包括快速回路和分析回路。

②压力调节，包括降压、抽吸和稳压。

③温度调节，包括降温和保温；

④除尘、除水除湿和气液分离；

④去除有害物，包括对分析仪有危害的组分和影响分析的干扰组分。

#### 关于样品预处理单元：

样品处理单元应安装在仪表保护箱、保温箱内或金属板上，箱或板可安装在现场或分析小屋外墙上，如需要安装在屋内，应得到用户认可。非危险介质的样品处理单元，可放置在分析小屋内。

#### 样品处理系统常用的流量调节部件：

球阀、旋塞阀、单向阀、针形阀、稳流阀、限流阀、限流孔板、浮子流量计。

**样品处理系统常用的压力调节部件：**

- ①压力调节阀，是取样和样品处理系统中广泛使用的减压和压力调节部件。
- ②安全卸压阀用以保护分析仪和某些耐压能力有限的样品处理部件免受高压样品的危害。
- ③压力表。

**样品处理系统中除尘采用的除尘方法及各自特点：**

- ①过滤式除尘 主要滤除固体颗粒，有时也滤除液体颗粒物。
- ②旋风分离除尘 广泛用于液样，对含尘粒度较大的气样效果也很好。
- ③静电除尘 可除去粒度小于  $1\mu\text{M}$  的固体和液体微粒。
- ④水洗除尘 用于高温高含尘的气体样品。

**样品处理器中常用的过滤器类型：**

- ①Y型粗过滤器；②筛网过滤器；③烧结过滤器；④纤维或纸质过滤器；⑤膜式过滤器。

**腐蚀性样品用浮子流量计的选型：**

玻璃管浮子流量计的测量管可选用高铝玻璃、硼玻璃或有机玻璃，浮子可选用玻璃、氟塑料或耐蚀金属。如玻璃管不满足耐温、耐压和防腐蚀要求，可选用耐腐蚀材料的金属管浮子流量计。

**关于分析系统：**

- ①单流路分析系统——是指一台分析仪只分析一个流路的样品。

相对于多流路系统而言，单流路系统分析周期短，不存在样品之间的掺混污染问题，系统可靠性较高，但其价格也相对要高许多，在进行两者的价格评估时，必须考虑到单流路分析系统在速度和可靠性方面的明显优势。对于在线分析来说，重要测量点应优先采用单流路分析系统，对欲闭环自动控制则必须采用单流路分析系统。

- ②多流路分析系统——是指一台分析仪分析两个以上流路的样品，它通过流路切换系统进行各个样品流路之间的切换。

一台多流路分析系统和数台单流路分析系统相比，价格明显要低的多。但其缺点也是显而易见的，当分析仪出现故障时，所有流路的分析中断和信息损失；样品之间可能出现掺混污染；一个流路在循环分析之间的时间延迟；由于流路切换的复杂性，增大了故障概率和维护量。

当工艺变化比较缓慢，对在线分析的速度要求不高，且分析结果不参与闭环控制，仅作为工艺操作指导时，可采用多流路分析系统。

**对样品排放的基本要求：**

基本要求是不应对环境带来危险和造成污染。

**关于分析仪的遮蔽物**

遮蔽物——在线分析仪安装在现场，因而需要不同程度的气候和环境防护，以确保仪表的使用性能并利于维护。为分析仪提供气候和环境防护的部件或设施称为遮蔽物。

在线分析仪的遮蔽物有分析仪壳体、分析仪箱柜、分析仪掩体和 analysis 小屋。

**由分析仪外壳提供的气候和环境防护优缺点：**

分析仪外壳是分析仪的构成部分之一。象 PH 计、电导仪等仪器，可直接露天安装，其气候和环境防护完全由外壳承担。

这种安装的优点是外壳周围自然通风，不存在爆炸性气体积聚的危险，而且安装费用最低，其缺点是仪表和维护人员没有气候的防护，仪表易受腐蚀性气氛侵袭，其使用寿命可能比安装在箱柜、掩体和小屋时短，当仪表需要加热或打开维修时，这种方式是比适宜的。

**对分析小屋的照明：**

- ①分析小屋内的照明应有足够照度，以利于操作和维修。必要时配备事故照明，可采用带逆变器和蓄电池的照明灯具，停电备用时间不少于 30min，照明设备应适用于 1 区危险场

所。照明开关应安装在分析小屋外主门旁，采用防爆电源开关。

②为了便于夜间维护操作，分析小屋外部的样品处理箱和气瓶护拦也应提供照明，并配备照明开关。

**分析小屋的电气设备和仪表供电：**

①分析小屋的照明、通风机、空调器、维修插座等公用设备由公用电源供电；

②分析仪及其附属设备，如样品系统中的电动部件，应由仪表电源供电。

③安全检测报警和联锁系统一般由 UPS 电源供电，参与闭环控制的分析仪表也可由 UPS 电源供电。

④HVAC(Heating Ventilating and Air Conditioning System) 机组和电伴热系统耗电量高，应单独配电，不应和其他设备混在一起配电，以免相互干扰。

河北先河环保科技股份有限公司

研发中心 刘君华 ljhc51@126.com

