

纯水的电导率测量常识

翟超

(安徽中利发电有限公司 技术部 安徽 淮北 235000)

中图分类号: TU99

文献标识码: A

文章编号: 1004-7344(2014)27-0077-02

1 纯水的生产

1.1 监测反渗透过程的效率

去除大多数的有机物和离子,在第一阶段和/或第二阶段快要结束的时候,电导率 $\approx 1\mu\text{s}/\text{cm}$ (例如电阻率 $\approx 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$),进口和出口之间的差异/比率,拒绝计算的百分比,使用双通道(8920 变送器)。

1.2 监测除盐厂

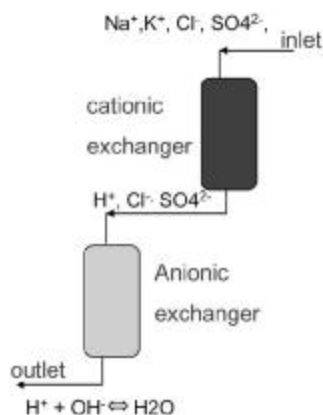


图 1

1.3 在阳离子交换器的出口处

- (1) 将阳离子交换为 H^+ (Na^+ , Ca^{2+} 等等)。
- (2) 在酸性分子形式中的阴离子,与 H^+ 结合(例如 Cl^- , SO_4^{2-} 等等): 电导率上升。
- (3) 电导率被称之为“阳离子电导率”。
- (4) 使用双通道的变送器可以确定树脂的消耗情况。
- (5) 如果电导率在出口处下降,则有树脂被消耗。

1.4 在阴离子交换树脂的出口处

- (1) 阴离子 (Cl^- , SO_4^{2-} 等等) 被交换成为 OH^- 。
- (2) OH^- 与 H^+ 结合生成水。
- (3) 电导率 $<1\mu\text{s}/\text{cm}$ (例如电阻率 $>1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。
- (4) 电导率增加等于树脂被消耗,需要再生。

1.5 混床

- (1) 在同一个床上有阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的交换器。
- (2) 电导率 $<1\mu\text{s}/\text{cm}$ (例如电阻率 $>1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.6 适用于半导体水样的特定的抛光器

- (1) 可以消除痕量离子不纯度的离子交换器。
- (2) 超纯水的水质: $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ($0.055\mu\text{s}/\text{cm}$)。

2 电导率和 pH 值的测量

2.1 补给水

质量等级符合所要求的蒸气质量,取决于预处理设备。

2.2 冷凝水

在进口、出口和泵的排放口控制冷凝器的泄漏。对于减少管道突然爆裂的控制(费用昂贵),在脱气器以后,经过脱气的阳离子电导率去除 CO_2 的影响,测量非挥发性的阳离子种类。

2.3 补给水

节约装置的入口:防止蒸气发生器出现损坏,浓度低于 $0.2\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

2.4 锅炉水

管道突然爆裂:管道突然爆裂可以消除锅炉水中的杂质(溶解的杂质和悬浮的杂质)。

3 主要应用

对于监测水中的离子杂质,对电导率的测量是一种非常可靠的测试方法。

电导率主要用来控制:

- (1) 软化水厂的性价比。
- (2) 锅炉给水和冷凝水中、微电子冲洗水中、制药过程水中的离子污染物水平。
- (3) 准确地调节锅炉给水的化学处理中。
- (4) 为了避免产量的损失或腐蚀问题的发生,电厂、微电子和制药行业都必须确保它们的过程水的水质,并且需要对电导率或电阻率进行稳定的测量。

4 操作原理

电导率所描述的特征是水溶液传输电流的能力,由离子的运动实现。

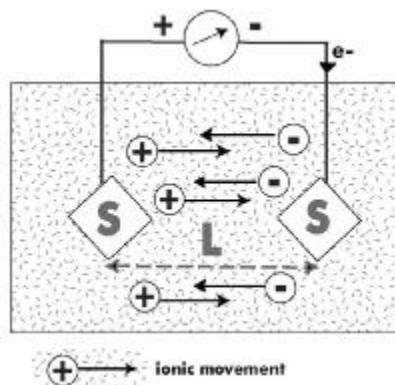


图 2

交流电(I ,由变送器提供)被应用于被分析的精确量的溶液,由传导单元表示。结果产生的电压(V)被测量,并被转换为电导率的测量。

$$V=RI \text{ (欧姆定律)}$$

式中: $R(\Omega)$ ——相对的两个电极上的样品之间的电阻[表面积(cm^2), 距离 $L(\text{cm})$];

$$\rho\text{——电阻系数}(\Omega\cdot\text{cm}), R=\rho L/S;$$

$$\kappa\text{——电导率}(\text{S}/\text{cm}), \text{它是电阻系数的倒数。}$$

比率 $L/S(\text{cm}^{-1})$ 表示的是电导率探头的电池常数,其中, $K=L/S$ 。

$$\rho=R/K$$

$$\kappa=K/R$$

变送器测量的是阻抗(R),并且可以计算出未经补偿的电阻系数,电阻系数取决于电池常数(K)的数值,公式为 $\rho=R/K$ 。

此后,它会测量温度,并使用合适的温度补偿运算法则对电阻系数进行补偿。

5 概况

5.1 许多因素都会导致电导率发生变化,从而影响离子的移动性

- (1) 离子的化合价将会确定离子能够携带的电量。

- (2) 溶剂的介电常数(例如,纯水系统中的水)。
- (3) 电解液的离解速率及粘度(例如水和酸、碱或中性盐杂质)。
- (4) 离子的温度、浓度和大小。

5.2 在其它的测量参数中,测量的准确度主要取决于

- (1) 实际的电池常数值的精度。
- (2) 变送器准确测量纯电阻的能力。
- (3) 温度传感器的准确度。

6 电池常数

电与水的接触发生在导电表面上:电极。它们被一层绝缘体覆盖,具有由电池常数(K)定义的精确的几何形式(易受生产条件的变化的影响)。如果电池常数发生变化,电路中的电阻也会发生变化。使用同心电极时,根据外电极的内径、内电极的外径和内电极的长度以及它们的同心度很难计算出电池常数。实际上,电池常数并不是从尺寸上计算出来的,而是通过与具有相同的设计电池常数的参比电极比较得到的。参比电极的电池常数是依据氯化钾标准溶液(电阻率/电导率值是已知的)中被测的电阻得到的(例如,电池常数为1的变送器所显示的电阻率或电导率)。

$$K = \frac{\kappa \text{KCl}}{\kappa \text{Transmitter}}$$

其中:K——参比电极的电池常数;

κKCl ——氯化钾的电导率;

$\kappa \text{Transmitter}$ ——变送器显示的电导率,电池常数为 1cm^{-1} 。

通过这种方式计算得到的电池常数的准确度在2%以内。由于这个数值对于确保测量的精度而言非常重要,因此必须强制设置变送器真实的电池常数值,这个值并不严格等于0.01。

7 电导率的测量

7.1 温度补偿可以将电阻率调节到25°C时的值。在25°C时,电导率的测量通常会参照下列的国际标准

未经补偿的电导率=电导率 \times 1

在参考温度下对溶液的补偿 @T, 温度 $1+0.0X*(T-Tref)$

*0.0X=温度系数的单位是%/°C。

① 解决方案:

我们所有的电导率电极使用的都是准确的传感器(Pt100, A级),我们的变送器允许电动校准温度循环,或者根据外部的经过认证的温度计的比较值进行校准。(例如,过程校准)

② 在纯水中,离子的分布主要是由于水自身的离子化引起的,电导率的计算是根据下列公式得出的:

$$K = 10^{-3} d_t (L_{H^+} + L_{OH^-}) (K_w)^{1/2}$$

其中:K——电导率,单位为 S/cm;

d_t ——水的密度,单位为 g/ml;

$L_{H^+} = L_{OH^-}$ ——当量电导,单位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$;

K_w ——水的电解常数。

③ 含有杂质的纯水

当纯水的电导率与其在25°C时的值不同时,则一定有少量的其它离子存在(痕量的钠离子、氯离子、钙离子、镁离子、等等)。在这种情况下,水的电解的非线性行为伴随着污染物的线性行为。电导率根据下式计算:

$$K = C \times a [(Z \times L) / M] + K_{H_2O}$$

其中:C——杂质的浓度(kg/L);

L——当量电导,单位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。

杂质的浓度越过,电阻率值越低。

7.2 建立了不同的曲线

(1) 对于经典的去离子剂的出水中的氯化钠,补给水和核电厂的沸水堆水几乎很少有未经过处理的。常见的许多其它的无机溶液,例如, NaCl=1ppb 时:

25°C=17.6Mohm

50°C=5.87Mohm

100°C=1.3Mohm

(2) 电厂冷却水中的氨

以阳离子电导率和阳离子交换器的出水以及廉价的润洗水中的盐酸为例。由于酸的曲线和碱的曲线非常类似,因此,盐酸的曲线可以视为非常类似于 NH_3 的曲线。

(3) USP 法规认为不可能对水中存在的所有可能的组分进行正确的补偿(例如,氯离子、氨根离子、碳酸氢根离子、氢离子、氢氧根离子和钠离子)。此外,二氧化碳的影响也是温度的性质更复杂。因此,他们推荐使用未经补偿的电导率测量方法。

8 校准

8.1 标准溶液

为了准确地对电导率的测量进行校准,我们通常推荐使用电导率值接近在线测量的平均值的校准溶液。一般而言,电导率的电极适合于盛有已知电导率标准的氯化钾溶液的烧杯中。显示数值将会调节到这个标准的电导率值。

可用的最低 NIST 标准等于 $25 \mu S/cm \pm 2\%$ 。由于周围的环境空气中可能会存在二氧化碳的污染,样品烧杯中的残留物,痕量的化学物质,都不可能确保纯水标准的质量低于 $100 \mu S/cm$ 。因此,最低的稳定、准确地电导率 NIST 标准为 $100 S/cm \pm 0.25\%$ 。

8.2 如何进行校准

对于高纯度的电导率循环周期的校准,我们准许使用两种方法进行。这两种方法都意味着需要使用有资质的实验室,包括经过校准的变送器和电导率电极。

方法:

确定安装在管道中的高纯度电极的电池常数,这是通过将第二个标准电池放置在相同的水样中进行确定的。

校准实验室中电极的电池常数可以认为是第二个电池,必须要根据 ASTM D1125 进行定义。它是通过与仍然保存在工厂中的其它参比电极进行比较而确定的。由于在开放的容器中的纯水水样的不稳定性,第二个经过鉴定的电池必须要安装在引出的循环中,靠近正在验证的电极。过程纯水将会冲洗整个采样系统以及安装参比电池的流通池。然后水会进入排放管路。

在重新验证电池常数之前,准确地校准变送器是非常重要的。准确度在0.1%以内的经过验证的电阻率必须要放置到电导率电缆的末端,主要是为了在校准变送器输入的温度和电导率时,充分考虑导线的特性(例如并行的电容和串行的电容,变送器准确地测量纯电阻的能力是非常关键的)。

参考文献

[1]孙喜荣.工业电导率仪检定中常遇到的几个问题及解决方法.计量技术.2002.

[2]王哈俊,樊育,王劲宋.用替代网络一四电极一半桥技术测量发酵液电导率和电容率分析仪器,2000(1).

收稿日期:2014-12-5