

水溶液电导率测量系统的研究

杨卫国

(海军驻上海地区舰艇设计研究军事代表室, 上海 200011)

摘要: 电导率是评价水质的一个重要参数, 针对水溶液电导率检测的需求, 设计了一套高测量精度的水溶液电导率测量系统, 包括输出参数可调的激励源系统和温度补偿模块以减小电极极化效应和温度效应所引起的测量误差, 研究了单频激励信号和双频激励信号频率选取对系统电导率测量精度和系统测量稳定性的影响。结果表明: 激励信号频率会影响电导率测量值的准确度, 在选取激励源频率时, 一般应高于 1 kHz, 此时测量值稳定, 误差较小; 在双频模式下, 针对电导率较高的溶液, 使用串联模式频率为 1 kHz、10 kHz 的双频激励源测量较准确; 设计的电导率测量系统在 200 - 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 量程范围内测量结果具有一致性和可重复性, 测量精度高, 误差小于 3%。

关键词: 电导率; 激励源; 频率; 双频测量

中图分类号: TB94 文献标识码: A
DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.01.026

引言

电导率是评价水质的一个重要参数, 水溶液电导率是用数字来表示水溶液传导电流的能力, 它与水中溶解性矿物质有密切的关系^[1]。

测量溶液电导率的方法有很多种, 目前国内普遍使用双电极测量法, 传感器类型也有圆柱形电极、平行双电极之分, 而圆柱形的电极具有更加稳定的电场, 电极常数更加稳定。从施加在电导率传感器上的激励信号的角度来看, 包括直流激励信号和交流激励信号两大类。直流激励会带来严重的极化误差, 故一般采用双极性正弦波或方波的交流激励信号。

针对不同水质的电导率范围不同(如饮用水电导率范围为 300 - 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 工业废水电导率范围为 600 - 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 浑浊水电导率范围为 1000 - 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 本研究设计了一款激励信号的频率和幅度可变、带有温度补偿模块的高精度电导率测量系统。实验使用频率范围为 2 Hz - 250 kHz 单频率激励信号和 100 Hz 与 1 kHz、1 kHz 与 10 kHz 双

频率激励信号分别用于测量电导率为 417、813 和 1 835 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的溶液, 选取不同的激励源频率范围, 使极化效应对测量精度的影响达到最小; 在水溶液电导率在 200 - 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 范围内, 将所设计电导率系统的测量值与 HACH 公司的 sensION + EC7 台式电导率仪的电导率测试值作比较, 所设计水溶液电导率测量系统测量稳定, 误差小于 3%。

1 水溶液电导率测量的原理

电阻与电导成反比, 可以利用溶液电阻 R_s 求出电导 G , 可得电解质的电导计算式:

$$G = \frac{1}{R_s} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} = k \frac{A}{l} \quad (1)$$

式中: G —电导, S 或 Ω^{-1} ; l —电极间距, m; A —电极实际相对截面积, 与电极结构密切相关, m^2 ; k —溶液电导率, 它表示电解质溶液的导电能力, 物理意义为边长为 1 m 的立方体溶液电导的大小, $\text{S} \cdot \text{m}$ 或 $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$ 。

溶液电导率 k 的计算式为:

$$k = \frac{1}{\rho} = G \frac{l}{A} = G \times K \quad (2)$$

其中 K 称作电极常数, 它与电极本身的结构有关, 结构一旦确定, 那么 K 基本固定, 不过在使用中, 电极常数会发生改变, 故需要定期使用标准溶液对其进行标定。

2 电导率测量系统硬件与软件设计

2.1 系统硬件设计

系统硬件部分包括 AD9833 波形发生模块、极性设置模块、Sallen - Key 滤波模块、混合信号处理模块、矩阵键盘输入、液晶显示输出等模块。

收稿日期: 2014 - 08 - 15; 修订日期: 2014 - 09 - 26

作者简介: 杨卫国(1976 -), 男, 江苏南通人, 海军驻上海地区舰艇设计研究军事代表室工程师。

采用超低功耗 16 位的 MSP430F149 混合信号处理器作为核心,通过 4×4 的矩阵键盘接收初始参数设置,产生 SPI(串行外设接口)的模拟信号,通过改变 AD9833 频率控制字和相位控制字获取不同的波形。由液晶屏显示当前激励信号的频率和幅度参数。极性设置及滤波模块用以调节信号极性,衰减高频干扰。硬件系统框图如图 1 所示。

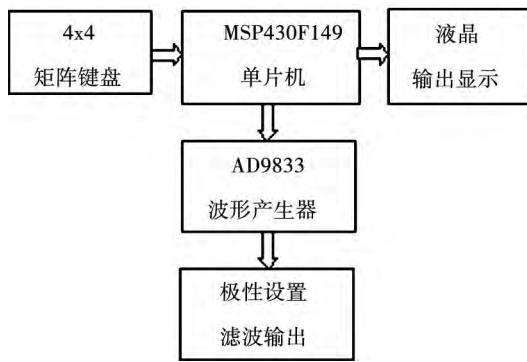


图 1 电导率激励源系统设计框图

Fig. 1 Design block diagram of an electrical conductivity excitation source system

AD9833 是 ADI 公司的一款低功耗,可编程波形发生器。AD9833 波形产生模块能够产生正弦波、三角波和方波输出。输出频率和相位是可以软件编程设置的,并允许快速调节。电导率的测量中使用双极性的激励信号,而 AD9833 产生的是正极性的信号,所以系统中设计了极性设置子模块。

2.2 系统软件设计

软件采用模块化编程方法,构建了较为完善的人机交互功能。用户可自主设置交互界面数字频率合成器 DDS 的输出波形的类别(包括正弦波、三角波、方波)、频率、初始相位、峰-峰值,以及通过滑动电阻器调节激励的极性。所有的配置 DDS 的相关信息都通过 4×4 矩阵键盘输入至混合信号处理器 MSP430F149 中。处理器根据用户设定的 DDS 设置信息控制 AD9833 产生输出信号,软件系统的整体框图如图 2 所示。

3 激励信号频率的选取

3.1 激励信号频率对电导率测量精度影响

实际上,针对不同类型的被测水溶液,选用不同的激励源信号,对测量精度有很大影响。虽然极化

现象导致的误差是无法消除的,但通过采用不同幅度和频率的激励信号可以尽可能的减小极化现象引起的测量误差。因此,有必要对激励信号的两个重要参数即频率、幅度进行研究分析,找出激励信号频率和幅度对电导率测量的影响,最后给出选择激励源信号的基本原则。首先,将激励信号的波形选择为双极性正弦波,幅度设置为峰-峰值 1.5 V,而正弦波频率从 2 Hz 到 250 kHz 逐渐改变。对 200 - 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 量程进行实验和分析,测试溶液选择普通的稀释 HCl 溶液,选取 3 个有代表性的电导率值进行测试,分别为 417、813 和 1 835 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。在 CO_2 吸附处于平衡状态、测量温度为 25 $^\circ\text{C}$ 的条件下快速测量 24 组数据,激励源频率分别为 2 Hz、5 Hz、10 Hz、20 Hz、50 Hz、80 Hz、100 Hz、200 Hz、400 Hz、1 000 Hz、1.5 kHz、2.6 kHz、5 kHz、8 kHz、10 kHz、20 kHz、50 kHz、80 kHz、100 kHz、130 kHz、150 kHz、200 kHz、220 kHz、250 kHz;不同激励信号频率下的电导率测量值与真实值进行比较,如图 3 所示。在图 3 中,横轴 A 表示激励信号的频率,从 2 Hz - 250 kHz;纵轴 B 表示所设计水溶液电导率测量系统测量值,单位为 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

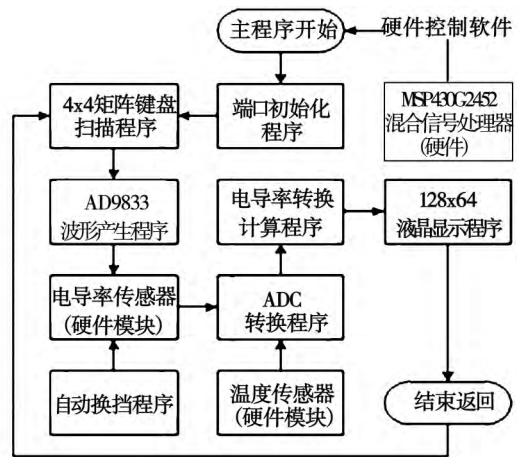


图 2 软件整体流程图

Fig. 2 Flow chart of the software as a whole

从图 3 可以看出,电导率值为 417 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 和 813 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时,激励频率大于 200 Hz 时,测量结果有较好的稳定性;电导率为 1 835 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、激励频率大于 2 000 Hz 时,测量结果也有相当的稳定性。在低频区,3 种水溶液的测量值都比较低,这是因为在低频时,电极和溶液构成的复杂的电化学体系有较

高的极化效应, 有较大的测量误差, 而在相对高频区域, 如 1 000 Hz 以上, 测量值比较稳定, 极化效应引起的误差比较小。

实验测量表明, 激励信号的频率对电导率测量有一定的影响。在较低的激励信号频率条件下, 测量结果和相对真值之间有较大的差异, 随着频率逐渐提高, 电导率测量值和相对真值之间的差距越来越小, 在频率上升到一定程度后, 测量值逐渐趋于稳定, 与真实值误差较小。

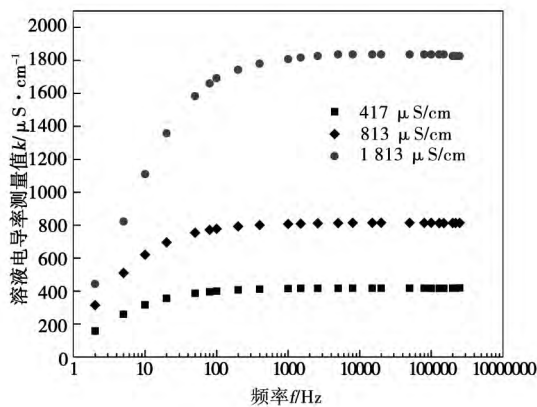


图 3 不同激励频率对电导率测量结果的影响
Fig. 3 Influence of various excitation frequencies on the measuring results of electric conductivity

3.2 双频激励信号频率选取对电导率测量精度影响

电导池的等效电路模型如图 4 所示。

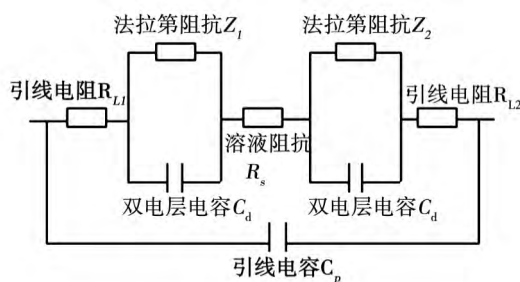


图 4 电导池等效电路
Fig. 4 Equivalent circuit of the conductivity cell

在使用交流激励信号的条件下, 可以认为极化效应已经被消除, 忽略极化效应带来的误差, 导线电阻远小于测量值, 故可忽略不计。在待测溶液电导率较低时, 双电层电容 C_d 较小, 可以忽略, 获得 R_s 与 C_p 并联等效电路; 相反, 电导率较高时, C_p 的影响可以忽略不计, 电导池可等效为 R_s 和 C_d 的串联等效电

路。因此, 针对不同电导率范围的待测溶液, 应该采用不同的等效电路来进行模拟。

根据并联电路等效模型和串联电路等效模型, 采用双频测量方法, 来提高测量的准确度。使用两个不同的频率, 可以消除电容的影响, 这样得到的计算值就是待测溶液的纯电阻 R_s 。

对于并联等效电路, 对传感器电极施加频率为 ω_1 和 ω_2 ($\omega_2 = 10\omega_1$) 的正弦波, RC 并联阻抗分别为:

$$|Z_1| = \frac{R_s}{\sqrt{1 + \omega_1^2 R_s^2 C_p^2}} \tag{3}$$

$$|Z_2| = \frac{R_s}{\sqrt{1 + \omega_2^2 R_s^2 C_p^2}} \tag{4}$$

为方便计算, 令 $\tau = \omega_1^2 R_s^2 C_p^2$, $r = |Z_1| / |Z_2|$, 可得 $\tau = (r^2 - 1) / (100 - r^2)$; 联立以上公式, 就可以解出电导池中的水溶液的电阻 R_s :

$$R_s = |Z_1| \times \sqrt{1 + \tau} \tag{5}$$

R_s 只与阻抗 $|Z_1|$ 、 $|Z_2|$ 的值有关, $|Z_1|$ 、 $|Z_2|$ 值可利用外围电路计算可得, 无需知道 C_p 的值, 利用双频测试, 在理论计算上消除了 C_p 对测量的影响。

对于串联等效电路, 对传感器电极施加频率为 ω_1 和 ω_2 的正弦波, RC 串联阻抗为:

$$|Z_1| = \frac{\sqrt{\omega_1^2 R_s^2 C_d^2}}{\omega_1 C_d} \tag{6}$$

$$|Z_2| = \frac{\sqrt{\omega_2^2 R_s^2 C_d^2}}{\omega_2 C_d} \tag{7}$$

联立以上公式, 就可以解出电导池中的水溶液的电阻 R_s :

$$R_s = \sqrt{\frac{100Z_2^2 - Z_1^2}{10^2 - 1}} \tag{8}$$

从式 (8) 可以看出, 在计算 R_s 的过程中, R_s 只与阻抗 $|Z_1|$ 、 $|Z_2|$ 的值有关, 无需知道 C_d 的值, 利用双频测试, 在理论计算上消除了双电层电容 C_d 对测量的影响。

选择激励信号峰—峰值为 1.5 V, 采用两种不同双频信号, 分别为 100 Hz 与 1 kHz、1 kHz 与 10 kHz, 在室温 25 °C 下, 电极常数为 0.978, 对电导率为 417、813 和 1 835 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的 3 种水溶液, 根据不同的等效电路, 进行电导率计算。利用并联等效电路模型的双频计算结果如表 1 所示, 利用串联等效

电路模型的双频计算结果如表 2 所示。

表 1 双频(并联模式) 电导率实验测量数据($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Tab. 1 Data measured during the dual - frequency (parallel mode) electrical conductivity test($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

溶液电导率 相对真值	激励信号频率 100 Hz 测量值	激励信号频率 1 kHz 测量值	激励信号频率 10 kHz 测量值	100 Hz、1 kHz 双频 模式测量值	1 kHz、10 kHz 双频 模式测量值
417	399	415	418	399	415
813	779	808	814	778	807
1835	1695	1808	1835	1691	1807

表 2 双频(串联模式) 电导率实验测量数据($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Tab. 2 Data measured during the dual - frequency (series mode) electrical conductivity test ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

溶液电导率 相对真值	激励信号频率 100 Hz 测量值	激励信号频率 1 kHz 测量值	激励信号频率 10 kHz 测量值	100 Hz、1 kHz 双频 模式测量值	1 kHz、10 kHz 双频 模式测量值
417	399	415	418	415	417
813	779	808	814	807	813
1835	1695	1808	1835	1809	1835

比较表 1 和表 2 ,并联模式下的电导率测量值比串联模式下测量值更加准确 ,表明在高电导率测量中 ,应选用并联等效模式;由表 1 和表 2 所示 ,水溶液在 1 kHz 和 10 kHz 的双频测量结果要优于 100 Hz 和 1 kHz 的计算结果;同时 ,频率 1kHz - 10 kHz 的双频信号测量结果比频率在 1 kHz 或 10 kHz 单频信号测量值更精确。激励信号的频率对电导率的测量具有十分重要的影响 ,当激励信号频率高于 1kHz 时测量较准确。从以上的研究发现 ,频率的选择依然是双频计算的基础 ,只有在选择合适的频率下 ,双频计算才会有意义。

4 温度补偿模块设计

在电导率测量过程中 ,温度对测量的结果也有很大影响。一般对比电导率都是在 25 °C 下的测量值 ,因此测量中需使用温度传感器 ,测出待测溶液的温度 ,利用软硬件进行温度补偿。

目前 ,能够获得比较精确温度的温度传感器是 RTD(电阻式温度检测器) ,与其它的温度传感器相比 ,具有更好的稳定性 ,其引脚配置有 3 种方式 ,如图 5 所示 ,采用三线引脚配置方案 ,从 RTD 一端引出的额外的一个引脚 C 消除了电流流过引脚引起的误差。

电阻式温度传感器(RTD) 的温度系数为正值 ,

RTD 的绝对电阻计算式为:

$$RTD_T = RTD_0 + T \times RTD_0 \times 0.00385 \quad (9)$$

式中: T —RTD 所测量样品的温度 °C; RTD_T —电阻式温度传感器在温度为 T 时的电阻值 Ω ; RTD_0 —电阻式温度传感器在温度为 0 °C 时的电阻值 ,典型的阻值有 50、100、200、500、1 000 和 2 000 Ω ,性能表现最好的是 100 Ω 的 RTD。本研究所设计的电导率测量系统 ,采用 PT100 三线引脚配置方案 ,PT100 表示 RTD 在 0 °C 下的电阻值为 100 Ω ,如图 6 所示。

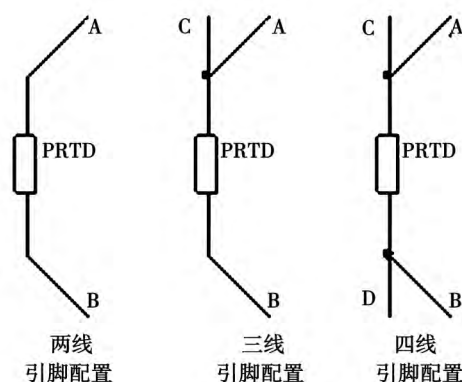


图 5 RTD 引脚配置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the RTD pin configuration

RTD 需要外加激励 ,随着电流增大将会导致 RTD 自身发热过大 ,引起测量误差。这里选取 1 mA

恒定电流源激励以减小误差。

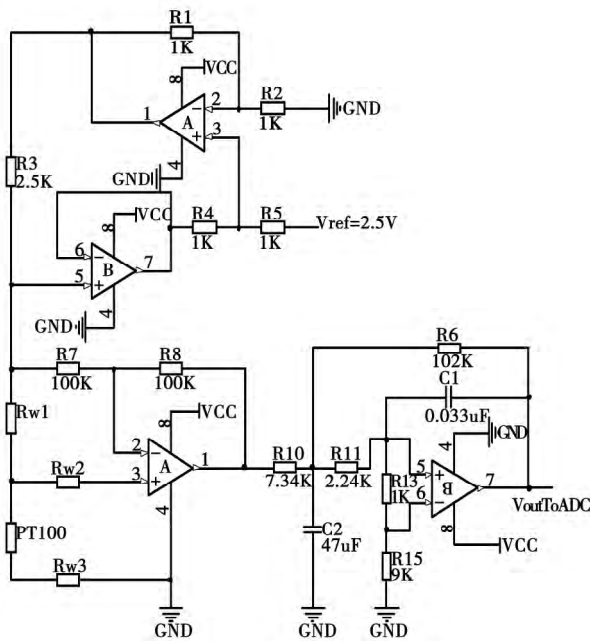


图 6 RTD 温度测量电路

Fig. 6 RTD temperature measurement circuit

5 系统的稳定性测试

目前中国国标《GB5749 - 2006 生活饮用水卫生标准》并没有给出电导率标准,可粗略的估算为溶解性总固体的 2 倍,约 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。使用本研究设计的系统与 HACH 公司的 sensION + EC7 台式电导率仪同时测量样品,检验系统测量精度。

系统默认激励源信号为峰—峰值 1.5 V、频率 2.6 kHz 的双极性正弦波,被测水溶液电导范围在 200 - 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之内。实验中自制设备实际测量的是系统的电压信号输出值 V_{RMS} (也就是进入 ADC 模块之前的信号),电压输出 V_{RMS} 与电导率 k 的换算关系为:

$$V_{\text{RMS}} = \frac{K \times 10^{-6} \times 1.5 \times 10^3}{0.978} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (10)$$

电压 V_{RMS} 测量值与溶液实际电导率值,即 sensION + EC7 测量值之间的线性关系如图 7 所示。

在 200 - 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 范围内,记录了大量的实验数据,图中显示出的线性度也非常好。拟合曲线为:

$$B = 940.5 \times A - 11.6 (\mu\text{S}/\text{cm}) \quad (11)$$

由实验数据得出,在 200 - 1 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的电导率范围内,相对误差小于 0.8%;在 1 300 - 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的范围内,相对误差最大达到了 2.7%,初步分析原因在于:电导率较大时,电路系统的电流升高,所带来噪声及温度影响不可忽略。通过自制设备和 sensION + EC7 测试值比较,可以发现,自制设备的稳定性和精度都达到了设计的基本要求。

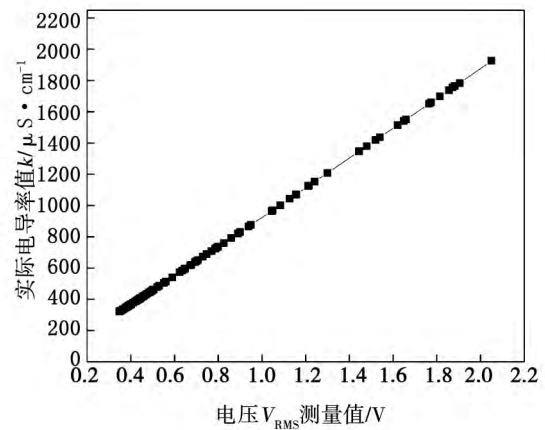


图 7 200 - 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ V_{RMS} 测量值与溶液实际电导率值之间线性关系图

Fig. 7 Chart showing the linear relationship between the V_{RMS} measuring values and the actual conductivity of the solution in a range from 200 to 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

6 结 论

基于 AD9833 芯片设计了一款能自主设置激励源参数的电导率测试系统,使其针对不同的待测溶液,设置恰当的频率、幅度等参数,默认输出为峰—峰值为 1.5 V、频率为 2.6 kHz 的双极性正弦波,可测量电导率值在 200 - 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之内溶液。

通过实验研究,激励源频率的选取会严重影响电导率测量的准确度,一般激励源信号频率选取应高于 1 kHz。正确选择频率是双频测量方法的前提,只有在选择合适的频率下,双频计算才会有意义。针对电导率较高的水质,使用串联模式频率为 1 kHz、10 kHz 的双频激励源。本研究设计的电导率测试系统含有温度补偿模块,采用 PT100 三线引脚配置方案,系统测量数据与美国 HACH 公司的 sensION + EC7 台式电导率仪所测数据进行比较,可输

出稳定的激励信号,测量精度高,相对误差不大于3%。

参考文献:

[1] Milan Komárek ,Martin Novotny. A DSP Based Prototype for Water Conductivity Measurements [C]. Instrumentation and Measurement Technology Conference Sorrento: Proceedings of the IEEE 2006 , 2348 - 2352.

[2] Fleury M ,Deschamps H. Electrical Conductivity and Viscosity of Aqueous NaCl Solutions with Dissolved CO₂ [J]. Journal of Chemical and Engineering Data 2008 53(11) :2505 - 2509.

[3] Analog Devices. Low Power 12.65 MW 2.3 V TO +5.5 V ,Programmable Waveform Generator [EB/OL]. [2011 - 04 - 01]. http://www.analog.com/static/imported-files/data_sheets/AD9833.pdf.

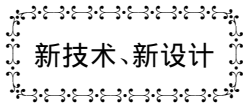
[4] Keitley. Four-Probe Resistivity and Hall Voltage Measurements with the Model 4200 - SCS [R]. Number 2475 ,Application Note Series. 2002.

[5] Mc Cleskey R B. Electrical Conductivity of Electrolytes Found In Natural Waters from (5 to 90) degrees C [J]. Journal of Chemical and Engineering Data 2011 56(2) :317 - 327.

[6] Vellore P ,Venkatesan ,R. Performance analysis of scheduling disciplines in hardware [C]. Electrical and Computer Engineering , Canada: Canadian Conference on 2004(2) :715 - 718.

[7] Jikun Yi ,Wei Li ,Lingfang Wang ,Zhiyu Wen. The simulation of frequency-capacitance characteristics of fresh water conductivity sensor [J]. IEEE International Shenzhen 2009(1) :29 - 32.

(丛 敏 编辑)



ПГУ-КЭС 燃料补燃的热力系统参数对装置热经济性的影响

DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.01.027

据《Энергетика》2013 年 11 - 12 月刊报道,白俄罗斯国立技术大学的专家分析了具有燃料补燃的 ПГУ (蒸燃联合装置)-КЭС(凝汽式汽轮发电厂)热力系统参数对装置热效率的影响。

燃料在余热锅炉中补燃的问题是白俄罗斯动力工程有待解决的一个问题,在对现有电站进行改造并增加其电功率时更是如此。

对于基于燃气轮机装置相应达到蒸汽高温(>450 °C)的蒸燃联合装置,在蒸汽初压约为 8.5 MPa,观察到补燃后热效率增加 $\Delta \eta_{ПГУ}$ 约为 0.1% - 0.8%。

提高余热锅炉蒸发受热面冷端的温度可降低装置热力经济性总水平。

冷凝器高真空度既可使 ПГУ-КЭС 总热效率增加,也可使 $\Delta \eta_{ПГУ}$ 增加。

不用 ПГУ 热力系统的详算,利用燃气轮机装置特性,已经有可能在初步设计阶段估算余热锅炉燃料补燃后装置的热力经济性。

(吉桂明 摘译)

struction process of the three-dimensional temperature field inside a boiler. **Key Words:** acoustic method ,temperature field reconstruction algorithm ,GMRES algorithm

水溶液电导率测量系统的研究 = **Study of a Water Solution Electric Conductivity Measurement System** [刊 , 汉] YANG Wei-guo (Military Representative Office of the Naval Forces of Chinese PLA Resident in Shanghai Region Responsible for Naval Vessel Design and Research ,Shanghai ,China ,Post Code: 200011) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015 30(1) . -95 -100

Electric conductivity is deemed as an important parameter for evaluating water quality. In compliance with the requirement to check and measure the electric conductivity of a water solution ,designed was a water solution electric conductivity measurement system with a high measurement precision ,including an excitation source system with the output parameters being controllable and a temperature compensation module to reduce the measurement error arisen from the electrode polarization effect and temperature effect. In this connection ,the authors studied the influence of the selection of the frequency of the single-frequency excitation signals and dual-frequency excitation signals on the electric conductivity measuring precision and stability of the system. It has been found that the excitation signal frequency can affect the accuracy of the measurements of the electric conductivity. When the frequency of the excitation source is chosen ,it is commonly higher than 1 kHz and in such a case ,the measuring value will be stable and the error is relatively small. Under the dual-frequency mode ,it is relatively accurate to use the dual-frequency excitation source with its frequencies being 1 kHz and 10 kHz to measure under the tandem mode the water solution with a relatively high electric conductivity. In the measurement range from 200 to 2 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$,the electric conductivity measurement system such designed can obtain a consistent and repeatable measuring result with its error being less than 3%. **Key Words:** electric conductivity ,excitation source ,frequency ,dual-frequency measurement

高燃料氮烟煤空气分级燃烧氮氧化物排放特性实验研究 = **Experimental Study of the Nitrogen Oxide Emissions Characteristics of a Bituminous Coal With a High Fuel Nitrogen Content Under the Condition of the Air Staged Combustion** [刊 ,汉] YANG Jian-cheng ,WU Jiang-quan ,SUN Shao-zeng (National Laboratory on Engineering for Reducing Pollutant Emissions from Coal Combustion ,Harbin Institute of Technology ,Harbin ,China , Post Code: 150001) ,HU Ya-min (China Electric Power Investment Group Corporation ,Beijing ,China ,Post Code: 100032) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015 30(1) . -101 -107

Experimentally studied were the nitrogen oxide emissions and burn-out conditions under the condition of the air