

# 在线余氯测量仪

赵庆友, 宋启敏

(上海大学机电工程与自动化学院, 上海 200072)

**摘要:** 余氯是出厂水的重要指标之一, 本文介绍了一种基于电化学电流分析法的在线测量仪器。分析了仪器的测量原理, 传感器电路以及信号处理方法。

**关键词:** 余氯; 单片机; 传感器

中图分类号: R123.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-4984(2004)03-0057-03

## Online Residual Chlorine Measurement Apparatus

ZHAO Qing-you, SONG Qi-min

(School of Mechanics and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

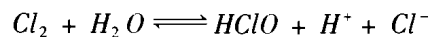
**Abstract:** Residual chlorine is a key parameter of water treatment. The paper introduces one online residual chlorine measurement apparatus based on electrochemistry current analytical method. The measuring principle, sensor circuit and the signal processing method are discussed.

**Key words:** Residual Chlorine; Microcontroller; Sensor

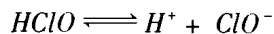
### 1 引言

水氯化处理被广泛应用于供水系统的消毒, 为了保证出厂水在输送过程中不被污染, 要求水中保持一定浓度的余氯。我国 2001 年颁布的《生活饮用水水质卫生规范》规定, “在与水接触 30min 后, 游离性余氯应不低于 0.3mg/L, 管网末梢水不应低于 0.05mg/L(适用于加氯消毒)”。

氯的杀菌原理: 氯气加入水中后, 在几秒钟内很快水解而产生次氯酸, 其反应式为:

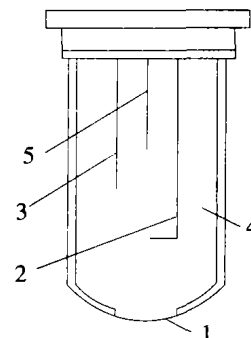


次氯酸在水中分解为:



氯的杀菌作用主要依靠次氯酸 HClO。根据水中次氯酸与 PH 值的关系, 在较低 PH 值条件下, 次氯酸所占比例较大, 因而消毒效果较好。尽管次氯酸根难于直接起到消毒作用, 但是由于水中存在次氯酸与次氯酸根的平衡关系, 当次氯酸被消耗后, 次氯酸根就会转化为次氯酸。继续进行消毒反应。在计算水中消毒剂的含量和存在形式时, 次氯酸与次氯酸根都被计入。

天然水体中一般含有少量的氨氮。加氯产生的次氯酸会与氨氮反应, 生成  $\text{NH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{NHCl}_2$  和  $\text{NCl}_3$  分别是一氯胺、二氯氨和三氯胺(三氯化氮), 统称为氨胺。氯胺本身的氧化能力远低于次氯酸, 本身的直接消毒作用很弱。但是当水中次氯酸被消耗后, 氯胺可以通过逆反应, 再生成次氯酸进行消毒。因此在计算水中消毒剂的含量时, 氨胺被计为化合性氯。



1. 覆膜; 2. 工作电极 WE; 3. 反电极 CE;

4. 电解液; 5. 参考电极 RE

图 1 传感器结构示意图

加入水中的氯量如高于需氯量与结合氯之和时, 剩余的氯在水中多以次氯酸和闪氯酸根存在, 称为游离(余)氯, 或自由性氯。水中余氯的总和为总氯。水中的总氯包括游离氯和氯胺。游离氨包括次

氯酸,次氯酸根离子和溶解的元素氯。而氯胺包括一氯胺,二氯胺,三氯化氮和有机氯化物的所有氯化衍生物。

余氯是评价出水水质的重要参数之一。本文研究了一种采用电化学伏安法测量游离性余氯的在线连续测量仪器。

## 2 测量原理

传感器结构示意图如图1所示,传感器采用覆膜式探头,内充满电解质溶液,用一层渗透膜将电解质溶液与被测介质隔离开来。覆膜材料为聚四氟乙烯憎水型,水无法通过覆膜渗透到电解液内,但次氯酸却可以。探头内装三电极,分别为工作电极(Au),反电极(Ag/AgCl)和参考电极,电极浸入电解质溶液内。

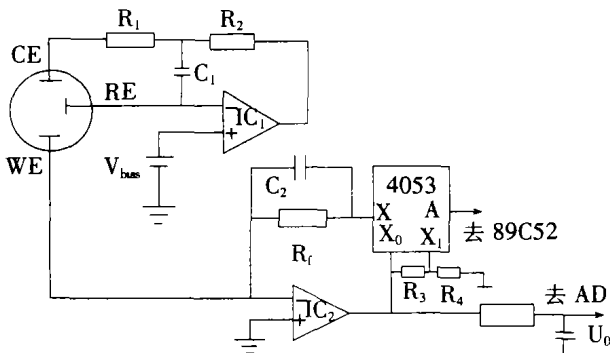
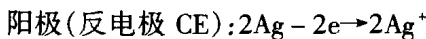
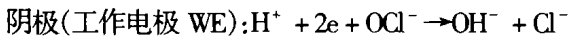


图2 前置转换放大器

对工作电极和反电极施加以恒定极化电压,被测介质内的次氯酸渗透过覆膜,在工作电极上还原后,产生扩散电信信号。其反应式如下:



根据 Ilkovic 方程:

扩散电流  $I = nAFDc/\delta$

式中:

n——单位面积上交换的电子数量;

A——工作电极表面积;

F——法拉第常数;

D——去极化剂的扩散系数;

c——去极化剂的浓度;

$\delta$ ——工作电极和溶液间扩散层的厚度。

可见其电流强度与其浓度成正比例。通过测量此电流值,并经放大器放大后输出标准信号,即可确定被测介质中的游离余氯浓度。

## 3 电路结构

前置转换放大电路示意图如下图2所示:

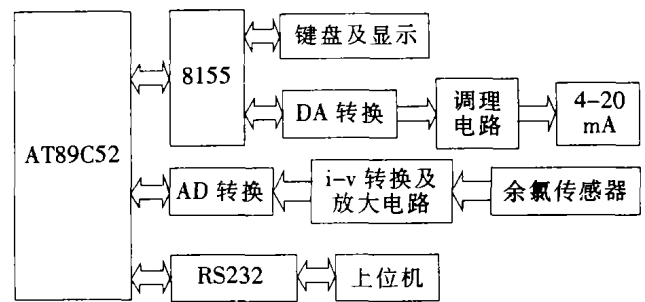


图3 系统结构图

为解决信号稳定问题,在传感器上设置一个第三电极和参考电极 RE,RE 电极的主要作用是控制 WE 电极和 CE 电极之间的电位,使其处于某一选定值,  $R_2$ 、 $R_1$ 、 $C_1$ 、 $IC_1$  构成所谓恒电位仪电路,  $V_{bias}$  为偏置电压。工作电极 WE 将扩散电流引出,经过放大器  $IC_2$  放大滤波,再经过 CMOS 模拟开关 CD4053 来选择器放大倍数,  $R_3$ 、 $R_4$  之比严格满足 9:1,使其放大倍数的变化为 10 倍,从而可以自动切换量程。放大后的信号经 AD 转换送入处理芯片。

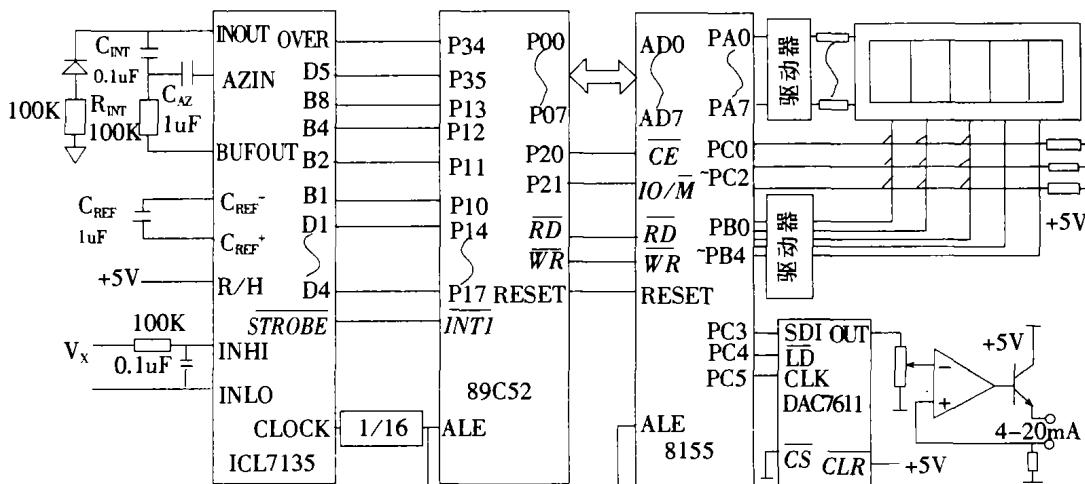


图4 电路原理图

## 4 仪器结构

系统由极谱型覆膜余氯传感器和 AT89C52 单片微机系统组成,系统结构如图 3 所示。

主机系统 AT89C52 是一种低功耗,高性能的 8 位 CMOS 微处理芯片,片内有 8K 字节的闪速可编

程及可擦除只读存储器。片内的闪速存储器允许在线对程序存储器重新编程,也可用常规的固定存储器编程器编程,接口简单,非常适用于智能检测控制。部分系统电路原理图如图 4 所示。

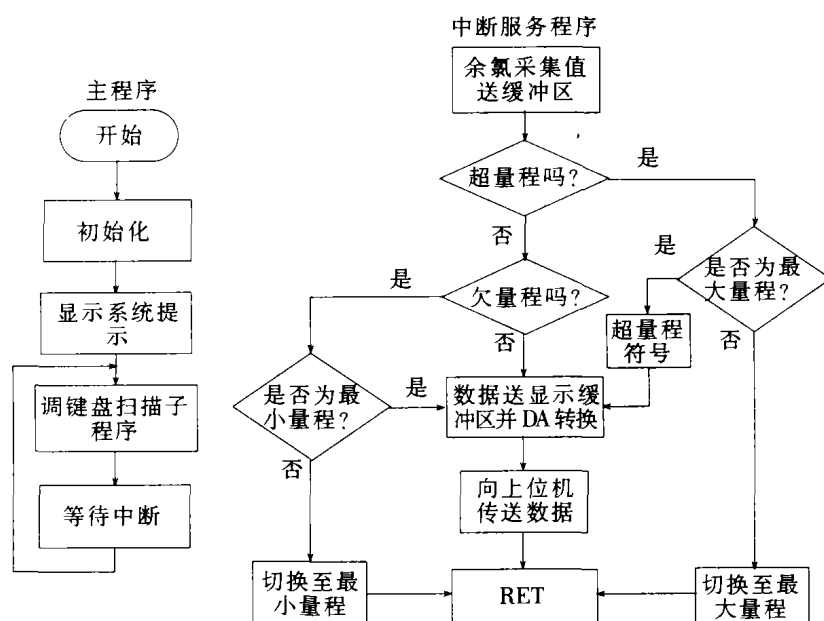


图 5 主程序和数据采集中断服务程序图

A/D 转移电路 采用  $4 \frac{1}{2}$  双积分型 ICL7135, 转换速率为每秒 3 次左右, 对于缓慢变化的余氯信号非常适合, 且无需采样保持电路。采用中断方式读取转换结果,  $\overline{\text{STROBE}}$  作为  $\text{INT1}$  的外部中断请求信号。R/H 端接高电平, 使 ICL7135 自动连续转换。OVER 端为过量程输出端。当输入信号超过转换范围时 OVER 输出高电平, 系统可通过软件判断以选择合适的量程。

键盘及显示电路 采用 8155 并行扩展口构成系统的键盘显示器电路。A 口作为显示器段选码的输出; B 口作为显示器位选码及键盘列线的输出; C 口作为键盘行线的输入。

此外系统还通过一片 DAC7611 数模转换芯片输出 4~20mA 的标准信号以满足控制和显示的需要。

系统通过串行通讯口与上位机相连接, 将采集的数据可以传送到上位机。上位机采集并保存多点测量的余氯量, 以供查询。

## 5 软件功能设计

本仪器要实现的功能包括: 余氯值的标定, 余氯的采集处理及显示等。系统软件采用 MCS-51 汇编语言编写, 按功能分为初始化程序、键盘、显示、数据处理及计时/定时中断处理等模块。主程序和数据采集中断服务程序如图 5 所示, 在中断子程序里面对余氯值采集一次, 同时将数码管显示刷新, 并向上位机传送数据。系统采用两个量程, 可根据需要切换为合适量程。

本测量仪可根据需要单独使用或和上位机联合使用。

### 参考文献

- 1 秦钰慧, 凌波, 张晓健. 饮用水卫生与处理技术. 化学工业出版社, 2002
- 2 刘永辉. 电化学测试技术. 北京航空学院出版社, 1987
- 3 贾桂华. 在线余氯分析仪的测量原理与维护. 石油化工自动化, 2003, 2
- 4 赵继文, 何玉彬. 传感器与应用电路设计. 科学出版社, 2002
- 5 孙传友, 孙晓斌, 汉泽西, 张欣. 测控系统原理与设计. 北京航空航天大学出版社, 2002