

# 水质监测传感器

国家海洋环境监测中心 宋成庆

## 摘 要

本文介绍了目前水质监测的关键器件——水质传感器中应用最为广泛的几种，并分别叙述了它们当前的发展水平、基本原理、技术性能指标，阐述了这些水质传感器在使用中应注意的技术问题和措施，以提高国内水质传感器的研制水平和应用效果。

## 前 言

随着经济的发展，人们对环境尤其是水环境保护的要求与日俱增，特别关心水环境中重要水质参数的变化情况。过去大量水质参数都是通过现场采样在实验分析化验得到的，这种方式已不能适应现在飞速发展的客观形势。为了满足人们的要求和不同产业部门的需要，近年来出现了各种形式可现场使用并能连续自动监测多种水质参数的水质检验测量仪器。在这些水质检验测量仪器中关键器件是传感器，因为它是水质监测的耳目。由于国内作为水质监测耳目的水质传感器，在对可以反映水质几个重要参数的连续实时监测还不能较长时间可靠稳定地工作，还有许多技术问题要突破，特别是用作海洋环境监测的水质传感器中个别项目现在还是空白。这些已经影响到我国环境监测水平的提高和水质浮标技术的发展。因此，水质传感器成为目前国内海洋环境监测急待解决的关键技术。为了发展这项技术，我们许多科技工作者多年来都在进行这项工作。本文就是针对这项工作，就国内外几种应用较为广泛的水质传感器现有技术进行探讨。

## 一、温 度

温度是水质最重要的参数之一。温度对水生生物至关重要，是生活和生产中必须掌握的基本物理量。水质监测中第一位工作就是测温。采用传感器和仪器对水质的温度进行测量已经有很长的历史，使用的传感器也有多种型式，应该说温度传感器是所有水质传感器中技术最为成熟、故障率最低的一种。

在水质的温度传感器中使用最多的是热电偶、集成温度传感器和铂电阻。随着技术的发展，石英晶体温度传感器和红外温度传感器也已经实现了商品化。由于热电偶的检测灵敏度较低，现在在许多需要精确测定水温的场合已不使用。集成温度传感器是伴随

着大规模集成电路技术发展起来的半导体温度传感器，这其中具有代表性的是美国 AD 公司生产的 AD590。由于它是一种电流型元件，信号可以远距离传输且不易受到外界电磁场的干扰，在许多需要对水质温度进行自动检测控制的场合中被大量采用。我国的深海资料浮标上采用了这种温度传感器。AD590 的测温范围可以在  $-4\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，测量精度为  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。铂电阻是当今使用最广泛的温度传感器，在连续对温度进行监测、记录和控制中大量采用 R100 铂电阻。由于铂电阻温度传感器的测量范围可以做得很宽，而且测量精度可以做得很高（精度可以达到  $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$  以上），性能稳定可靠，许多现场便携式仪器和海洋仪器也采用铂电阻作为温度传感器。

温度传感器的抗污染能力强，水体的污垢等只影响其响应时间而不影响它的测量精度。它的响应时间  $< 1\text{s}$ 。

## 二、电 导 率

电导率用以评价水体中所溶解的固体总量。现今海水等盐度的测量主要是通过电导率来计算的。用电导率可以测定水体中酸、碱或其它离子型污染物的存在情况，但不能区分它们。电导率是度量溶液的导电能力，定义为  $1\text{cm}^3$  溶液阻抗的倒数，单位是  $\text{S}/\text{cm}$ 。室温下蒸馏水的电导率小于  $1\mu\text{S}/\text{cm}$ ，雨水的电导率为  $50\mu\text{S}/\text{cm}$ ，海水的电导率大约为  $2000\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

电导率测定主要采用电导池方式，电导池有两个或多个装在绝缘池中的金属电极或碳电极组成。测量与水体的体积及周围的金属物无关。电导率的测定方法按电导池的形式分为感应式和电极式两种，在测定低电导率时，电极式要比感应式容易满足灵敏度的要求，但电极存在极化和容易污染等问题。感应式不存在极化与污染等问题，但感应式的灵敏度限制了电导池尺寸的减小。

由于二电极法容易使电极与溶液的界面产生极化，阻抗增加，特别是在测定电导率高的溶液时测量误差增大。为克服上述缺点，日本 U-10 型水质检验器采用了四电极法。它是在两个电极间施加电压通以电流，另两上电极检出其间电压的关系，用这种方式检测出电导率。加电压电极由于有电流，电极与溶液间的界面产生极化，电压检测电极由于没有电流流过不产生极化。这样，采用四电极法不受极化的影响，提高了在高电导率测定范围内的测量精度。

电导池安装应保证电极间的液体能循环流动。在垂直管道中，应将电导池的正面对着水体。在固体含量较大的水中，电导池的安装应能防止腐蚀和避免在电导池中发生固体物的淤积。现在国内现场电导率测量仪器以感应式电导池为主，从而限制了其体积的缩小。电导率传感器的测量范围一般为  $0\sim 100\mu\text{S}/\text{cm}$ ，分辨率达到 0.01，重视性为  $\pm 1\%$ ，响应时间  $< 1\text{s}$ 。

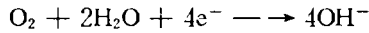
## 三、溶解氧 (DO)

溶解氧对于水生生物特别是鱼类生存十分重要，要保证鱼类等的生存，水中溶解氧

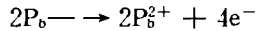
的含量应保持在 4~6cg/l。溶解氧是水质标准的一个重要参数,它的测定是水污染和废物处理控制应用的一个重要组成部分,在锅炉、冷却水及水处理装置中它是控制腐蚀的一个重要参数。因此,溶解氧的测定对海洋、江河、湖泊等水质的测定极为重要。

典型的溶解氧传感器包括:

1. 原电池式。这种传感器由电解液和两个电极组成,常做成探头式。随着电池与电解液之间氧含量的平衡,电极上需要一个产生极化的电压,这就发生电化学反应从而在电极上产生一个与电解液中氧浓度成正比的电流。在实际应用中采用隔膜电极法。金属(银)被具有氧气透过性薄膜密封成为阴极,阳极是金属(铅)。两者浸入碱性电解液中,阳极与阴极通过外电路闭合。在使用时,样品中的氧气通过透过性薄膜扩散与阴极产生还原反应。



阳极与其产生氧化反应,在外电路产生电流



这个电流与通过透过性薄膜扩散的氧成正比,检测出这个电流,就能测出样品中的溶解氧。

由于原电池式溶解氧传感器结构简单,在现场测量仪器中被大量采用。

2. 极谱式。这种传感器类似于原电池式,但两个电极使用了贵金属,它需要一个极化电压从而减少阴极上的氧。产生的电流同样与电解液中的氧浓度成正比。为了保证测量精度,必须对样品温度加以控制。

3. 多阴极电池。该传感器用 3 个电极与电解液相联,氧在阳极上产生,阴极上消耗。由于电池内部是平衡的,因而就不会有氧的增减。该电池的主要优点是污垢只影响响应时间,而不消耗电极。

4. 铈电极。铈电池有多种类型,通用的一种是由一个环铈电极和一个内环参比电极组成。与铈接触的氧会引起化学反应而在电极表面生成亚铈阳离子,铈离子的浓度正比于电池中溶解的氧浓度。

由于溶解氧传感器大多是用用于环境污染监测,因而需要定期更换,或采用消除器、搅拌器或特殊样品体系。原电池和极谱电池要有一个 20cm/s 以上的速度来消除滞流层薄膜,同时保持电池的清洁。为了得到更高的测量精度,还要进行温度补偿,现在在水质测量仪器中这项工作大都采用单片机来完成。溶解氧传感器的量程一般为 0~20mg/l,分辨率达 0.01mg/l,精度±0.1mg/l,响应时间<2s。

#### 四、PH

在给排水工程中要测定 PH,大多数水处理体系都要测量 PH,在海洋环境监测和水产养殖生产中,水质的 PH 值是必须经常测量的项目。水质的 PH 值通常为 6.0~9.0。

对 PH 值的测量虽然有多种方法,但最常用的是采用玻璃电极法,这种方法是用一个 PH 玻璃膜电极,一个参比电极和一个高输入阻抗的电位差计。当将特殊玻璃薄膜两侧置入 PH 值不同的两种溶液中,玻璃电极薄膜两面产生与两侧 PH 差成正比的电现象,利用

这种现象测出 PH 值。

PH 传感器是采用与 PH 响应的玻璃 PH 电极及作为为基准的比较电极和对玻璃 PH 电极温度特性进行补偿的温度补偿电极构成的。过去 PH 计的电极是分离开的, 在使用中有许多不便。现在将玻璃膜电极和参比电极及温度补偿器组合在一起成为复合电极。在操作时先将 PH 电极放入作为基准的标准液中进行校正, 然后再对样品进行测定。现在校正工作一般也采用了微处理机来进行。采用离子敏场效应管和光纤传感器的 PH 传感器已实现了商品化, 在许多场合得到应用。

, 由于 PH 传感器要经常定期清洗, 在设计时常制成容易拆卸的插接式。为进行清洗有采用超声波清洗和机械清洗, 如旋转刷。PH 传感器的测量范围一般为 0~14PH, 分辨率达 0.01PH, 精度为 $\pm 0.05PH$ 。

## 五、浊 度

浊度是用来测量液体中的不溶固体和透明度的。浊度不仅和水体中泥土、粉沙、浮游生物、微生物等悬浮物有关, 也和悬浮物质的颗粒种类、粒径大小、形状、颜色和可溶性有色化合物有关。它是水体中悬浊物对光线的散射和吸收作用的结果。浊度的测量是由一束射入液体的光线的散射情况来确定的。由于这种测量对温度的敏感性, 大部分浊度传感器都有温度补偿或加热源与恒温装置来维持恒温。常用的测量是比浊计浊度单位 (NTU)。用光散射测定浊度的比浊计运用最为广泛。完全清洁水为 0 NTU, 泥水一般都超过 100 NTU。

测量光衰减的浊度传感器一般由一个带有相互间成  $180^\circ$  或  $90^\circ$  角的玻璃窗口的塑料金属管构成。一个窗口发出光线, 另一个窗口接收光线。窗口间成了  $90^\circ$  角时, 测量不受颜色的影响。然而, 颜色会吸收某些光线。由于窗口间成  $90^\circ$  角时可以减少颜色的干扰, 现在有的浊度传感器采用了双制式, 即透射散射方式。光源光束照射样品时, 透射样品的透射光与样品中的混浊成份散射产生散射光, 透射光与散射光的强度分别被光电管检出, 运算两者的强度比率, 用求出强度比率与浊度检出线的方式来表示浊度。这种方式具有受样品颜色与光通量变动影响十分小的特点。这方面代表性产品是日本的 U-10 型水质检验器, 其浊度测量 0~800 NTU, 分辨率 1 NTU, 重现性 $\pm 3\%$ , 响应时间 $< 2s$ 。

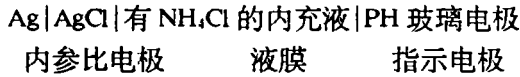
在浊度传感器窗口上的沉积物同样会影响浊度的测量。因此, 浊度传感器要经常清洗。为实现浊度的连续自动监测, 有的浊度传感器上设计了自动清洗装置, 定时对传感器的窗口进行清洗, 消除污染。

## 六、氨氮 ( $NH_4$ )

水中的有毒物质主要是氨和亚硝酸盐, 它们对鱼类等水生生物产生生理和组织上的影响, 轻则抑制摄食与生长, 重则生病致死。因此, 在水产养殖中对其含量的测定十分重视。在水处理、锅炉和给排水等行业中也要经常对氨氮的含量进行测定, 它是水质监测管理的一个十分重要的参数。现在对水体中的氨氮含量一般采用气敏氨离子选择性电

极来测定。

氨气敏电极本身是一完整的电化学电池。氨气敏电极的简单示意式为



当电极浸入试液中，氨气通过聚偏氟乙烯（或聚四氟乙烯）透气膜进入液膜，直到透气膜两边氨的分压相等，改变了内充液的 PH，由 PH 玻璃电极指示出试液中的氨含量。当测定样品中的氨氮时，加入强碱，使铵盐转化为氨，即  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。生成的氨由扩散作用通过透气膜（水和其它离子均不能通过透气膜）使氯化铵电解质液膜层内  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$  的反应向左移动，引起氢离子浓度改变，由 PH 玻璃电极测得其变化。在恒定的离子强度下，测得的电动势与测定液中氨氮浓度的对数呈一定的线性关系。因此，可由测得的电位值确定样品中的氨氮含量。一般氨氮电极的最低检出浓度为 0.07mg/l，测定上限为 1400mg/l，响应时间 < 3s。

氨氮传感器也存在着污染问题，同样需要定时清洗和更换。在不使用时，不应让其膜干燥。

## 结 束 语

由于水的特殊环境和对水质传感器的使用要求，使得在制作对水质物理特别是化学要素进行测量的传感器方面遇到许多困难。对于水质传感器除上述几种在技术上较为成熟、应用较广泛外，还有多种对不同参数测定的水质传感器，在此不一一复述。近年来出现了用于快速测定水质 BOD 值的微生物传感器，不过它现在仅适用于淡水。采用光纤技术、激光技术等对水质的叶绿素、浮游生物、微量金属元素进行测定的光纤传感器正在飞速发展，出现了多种商品。对水质的 COD、TOC、硝酸盐、亚硝酸盐、磷等化学量的传感器连续自动测量技术也有进展。但是，由于这些化学量的分析监测技术复杂，其传感机理有的已超出作为单独存在的传感器单体，而是由一个传感系统来保证其分析测定。总之，水质传感器是目前影响水质监测和管理控制的关键技术之一。今后它将不断采用高新技术，提高其性能指标和适用范围，扩大检测对象。特别是在长期连续自动监测方面不断有新的传感器问世，水质传感器技术将不断发展和提高。

## 参 考 文 献

- [1] 国家海洋局发布，《海洋监测规范》，海洋出版社，1991 年
- [2] 黄德培等编著：《离子选择电极的原理及应用》，新时代出版社，1982 年
- [3] [日] 大川 浩美：水质干エシカ，《セコサ技术》1992. 2
- [4] [日] 伊藤 昌之助：简易水水质测定装置，《环境技术》，1990. 2
- [5] [日] 野泽安博：水质计器解说，《工业用水》，1990. 2
- [6] 崔大付等：光纤 PH 传感器，《现代科学仪器》，1992. 1
- [7] 国家海洋局海洋技术研究所编：《海洋开发技术进展，1990~1991》，海洋出版社，1992 年
- [8] 刘雪堂编著：《海水盐度测量技术》，海洋出版社，1991 年