

# 基于三电极体系余氯检测传感器的研究

曾永权 陈娟

(环境有害化学物质分析北京市重点实验室 北京化工大学信息科学与技术学院 北京 100029)

**摘要:** 针对水质分析中常见余氯的检测问题,介绍并研究了基于三电极体系余氯传感器的工作原理和制作方法,并设计了在线余氯检测仪。该传感器采用新型的三电极结构,该结构增加了能控制工作电极电位保持恒定的参比电极,同时对电极采用螺旋状银丝制作,克服了普通两电极传感器在高浓度余氯测量时信号输出不稳定和反应接触面积小等缺点。实验测试结果表明,采用基于三电极体系传感器的在线余氯检测仪在 0~10 mg/L 测量范围内性能稳定,线性误差达到  $\pm 20.77 \mu\text{g/L}$ ,零点漂移为 0.01 mg/L,可用于日常饮用水、发电厂锅炉给水和废水处理中的在线余氯浓度检测。

**关键词:** 余氯传感器;三电极;在线检测仪

**中图分类号:** TP212.2 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.8040

## Study of residual chlorine sensor based on tri-electrode system

Zeng Yongquan Chen Juan

(Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemical Analysis, College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Aiming at the common detection problems of residual chlorine in water, the working principles and manufacturing method of residual chlorine sensor based on threeelectrode system have been introduced and studied, and this paper also proposed the design of on-line measurement instrument for residual chlorine. Based on Reference Electrode which has the ability of feedback control to make Working Electrode potential be stable and Counter Electrode made of spiral-shaped silver wire, the new-style tri-electrode electrochemical sensor has better performance in wide measuring range and chemical reaction than bi-electrode sensor. Experimental test result indicates that the online measurement system using residual chlorine sensor with three electrodes has stable performance in the 0~10 mg/L measurement and its linearity error is  $\pm 20.77 \mu\text{g/L}$ , which can be used for the on-line detection of free chlorine in drinking water, boiler feed water and sewage treatment.

**Keywords:** residual chlorine sensor; tri-electrode; on-line measurement instrument

## 1 引言

余氯(residual chlorine)是衡量水质的重要参数之一,是指水经过加氯消毒,接触一定时间后,水体中所余留的有效氯。余氯可分为游离氯(free chlorine)与化合氯(combined chlorine),游离氯主要指以次氯酸和次氯酸盐离子形式存在的氯,化合氯指以氯胺和有机氯胺形式存在的氯<sup>[1]</sup>。余氯的作用是保证持续消毒,同时可以防止水受到二次污染。如果余氯超标,可能会使水体产生异味,并产生氯仿等有“三致”作用的有机氯代物<sup>[2]</sup>。实时精确地测定出水中的余氯含量和存在状态,对于饮用水管网系统的监测、电厂锅炉控制盒冷却系统的消毒工艺监测以及废水处理中残留氯浓度的监测具有重要的经济和社会效益。

目前水中余氯测定方法一般可分为化学分析法、分光光度法、离子色谱分析法和电化学传感器检测法<sup>[3]</sup>。由于余氯的在线检测需要具备较高的自动化程度,因此一般采用无需额外试剂和操作简单的电化学传感器检测法。2012年,李超等人<sup>[4]</sup>基于两电极余氯传感器研究了在线余氯检测系统,可用于日常饮用水管网末梢的低浓度余氯检测。

普通的余氯传感器只有工作电极和辅助电极,工作时加电压于两电极之间,在低浓度余氯范围内,传感器输出具有较好的线性效果。然而,随着余氯浓度的增加和检测时间的延长,反应生成物的增加会引起工作电极上电位的变化,从而导致输出信号的不稳定。为了克服两电极余氯传感器测量范围较低的缺点,同时符合我国2006年颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)规定的0~4 mg/L

的余氯检测标准范围<sup>[5]</sup>,本文研究了基于三电极体系的在线余氯传感器,并设计了在线余氯检测系统,测量范围为0~10 mg/L,具有量程广、精度高和稳定性好等特点。

## 2 余氯传感器的工作原理

在饮用水或工业用水的氯化消毒中都是基于氯气被水解或者次氯酸盐被酸化,一般采用溶解氯气、次氯酸钠或次氯酸钙。溶解氯气消毒具有成本低廉、技术成熟和操作简单等优点,因此被国内大部分的自来水厂都采用。氯气加入水中后,水解产生次氯酸,如式(1):



由于次氯酸是一种不稳定性弱酸,在水中产生电离,如式(2):



次氯酸的电离平衡常数  $K_a$  如式(3):

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} \quad (3)$$

因此可以得到余氯(次氯酸与次氯酸根离子之和)和次氯酸的关系式(4):

$$[\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] = [\text{HOCl}] \times (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}) \quad (4)$$

式中:  $\text{p}K_a$  为次氯酸的酸度系数,在 25℃ 时值为 7.50。同时根据范特霍夫方程得知,酸度系数  $\text{p}K_a$  随着温度的变化而变化,因此,在测量余氯的同时,需额外增加温度补偿和 pH 补偿。

本文研究的在线余氯传感器是根据安培测定原理,采用三电极工作方式的电化学传感器。安培测定法是一种电化学测定法,可以测量电极上产生的化学反应所产生的电流变化,而产生的电流与待检测物的浓度成比例<sup>[6-7]</sup>。本文设计的余氯传感器如图 1 所示,外形为筒体结构,内部由导线、电解液、温度传感器(NTC)和三个电极组成。三个电极分别为工作电极(WE, working electrode)、参比电极(RE, reference electrode)和对电极(CE, counter electrode)。在余氯传感器工作时,在工作电极和参比电极加上恒定的电压,使通过渗透膜扩散到传感器内的次氯酸进行氧化还原反应,反应方程如下:

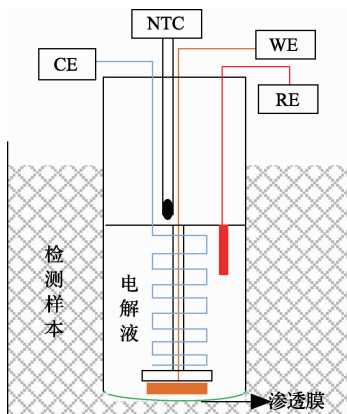


图1 余氯传感器原理图

阴极(工作电极 WE):



阳极(对电极 CE):



然后测量工作电极上因次氯酸电解时所产生的电流遵循尤考维奇方程,如式(7)

$$I = \frac{nA_s F D C_{\text{HClO}}}{\delta} \quad (7)$$

式中:  $I$  为扩散电流;  $n$  为单位面积交换的电子数;  $A_s$  为金电极反应面积;  $F$  为法拉第常数;  $D$  为次氯酸的扩散系数;  $C_{\text{HClO}}$  为次氯酸的浓度;  $\delta$  为渗透膜的厚度<sup>[8]</sup>。当次氯酸的扩散系数、渗透膜厚度和金电极反应面积一定时,扩散电流与次氯酸浓度成正比。因此检测扩散电流的大小变换成次氯酸的浓度,最后根据式(4),通过温度和 pH 的补偿,便可以精确地计算出水体中的余氯含量。

## 3 余氯传感器的制作

余氯传感器的制作的实物内部结构如图 2 所示。余氯传感器的腔体使用聚四氟乙烯(PTFE)材料加工而成。聚四氟乙烯也被称为特氟龙材料,具有无毒害、使用温度范围宽(-190~250℃)、耐腐蚀和电绝缘性好等优点,因此很适合作为传感器的外壳制作材料。渗透膜选用厚度为 30 μm 的低密度聚全氟乙丙稀(FEP),具有较好的疏水性、耐腐蚀性和电绝缘性。电解液由分析纯(大于 99.5%)氯化钾(KCl)按照 0.1 mol/L 比例和去离子水配制而成。



图2 余氯传感器内部结构图

金由于导电能优异、不易被氧化、不溶于酸碱和易加工等特点,常用作工作电极材料,而银因容易被氧化和导电能力优秀,常用于制作对电极。本文设计的工作电极采用直径为 5 mm 厚度为 1 mm 的千足金(99.9%),表面制成圆弧形,便于被渗透膜覆盖,反应面积为 19.63 mm<sup>2</sup>。对电极则利用直径为 1 mm 长度为 750 mm 的千足银(99.9%)丝绕成螺旋型制作而成,反应面积为 2356.19 mm<sup>2</sup>。普通的余氯传感器的对电极一般采用圆柱状结构,本文采用的螺旋状银丝结构,在相同的反应面积下,大大节省了材料。在电

化学传感器中,对电极的反应面积一般要比工作电极的大 100 倍以上,才能使外部所加的极化主要作用于工作电极。参比电极用于测定工作电极相对于参比电极的电极电势,通过反馈控制工作电极的电位达到恒定,参比电极只提供参比电势,而不产生电流,因此本文采用银-氯化银(Ag/AgCl)作为参比电极。银-氯化银的电势稳定,重现性很好,是常用的参比电极,它的标准电极电势为 +0.2224 V (25℃)。

在传感器密封的时候需要在电极与导线连接处均匀涂抹密封胶,外加热缩管,防止电解液与导线接触。温度传感器选择直插型,精度为 1% 的热敏电阻,与铂电阻比,具有体积较小,价格较低等优点。温度传感器放置时,贴近余氯传感器腔体内壁,以便快速准确的测量被测溶液温度。

## 4 在线余氯检测仪的设计

### 4.1 在线余氯检测仪硬件设计

基于三电极余氯传感器的在线余氯检测仪硬件结构如图 3 所示。主要包括恒电位仪电路、信号处理电路(跨阻放大器和仪表放大器)以及以 STM32F103VE 为控制核心的 A/D 采集显示电路。

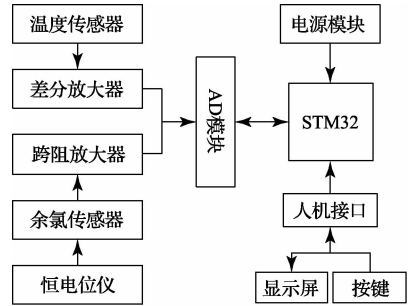


图 3 系统硬件结构图

由余氯传感器的测量原理可知,在传感器工作时,恒电位仪通过参比电极的反馈,精确地控制工作电极电压,使其保持能使次氯酸进行氧化还原反应的恒定电位。恒电位仪电路如图 4 所示, D1 为稳压管 LM385BZ-2.5, A1 为高精度运算放大器 OPA344。通过调整滑动变阻器 R2 可以得到 0~2.5 V 的基准电压,精度为 1 mV,然后将该电压加到运放 A1 的同向输入端,作为余氯传感器中参考电极的参比电位。运放 A1、C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 构成了电压串联深度负反馈,当余氯浓度增加时,工作电极电位升高,导致参比电极与工作电极的电势差减小, A1 就降低对电极的输出电压,通过减小流过液界面的电流而改变界面的电势差,充分体现了恒电位电路的自动调节能力。

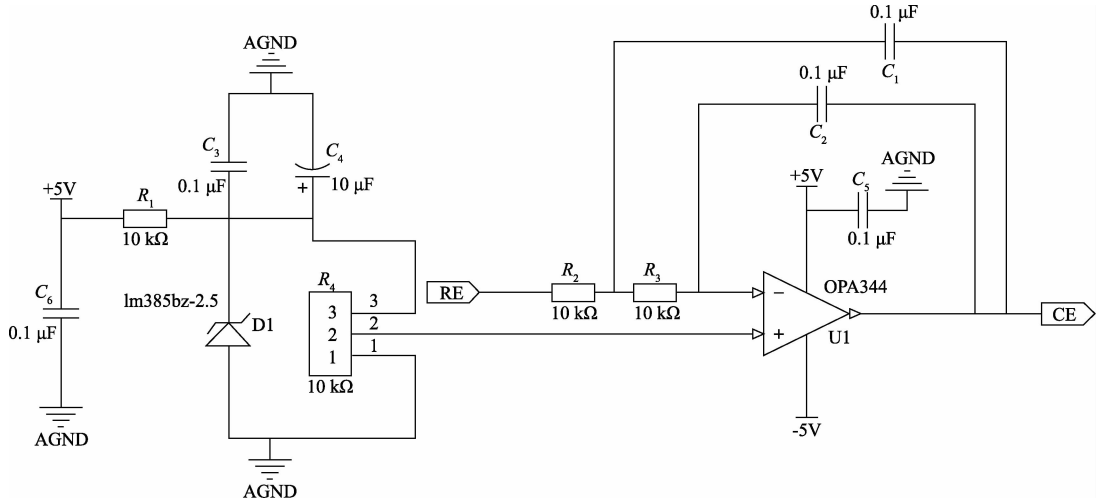


图 4 恒电位仪电路

余氯传感器在恒电位仪的控制下,工作电极的输出电流信号经过跨阻放大器(电流转电压电路)的转换和低通滤波后,直接送入 16 位  $\Sigma-\Delta$  型 A/D 转换芯片 AD7792 进行数据采集,最后经过 MCU 的计算处理得到实时的余氯浓度值。

### 4.2 在线余氯检测仪软件设计

系统软件采用基于标准外设库进行设计,以减少更换芯

片以及开发工具移植等工作所带来的资金以及时间上的消耗。在线余氯检测系统的主程序流程如图 5 所示,系统软件主要由次氯酸信号采集、温度检测、温度补偿、数字滤波以及 pH 手动设置等子程序构成,采用模块化设计,便于分步调试。系统核心采用 RT-Thread 内核,设计了基于嵌入式实时操作系统的多任务(温度、显示和次氯酸)检测系统<sup>[9-10]</sup>。

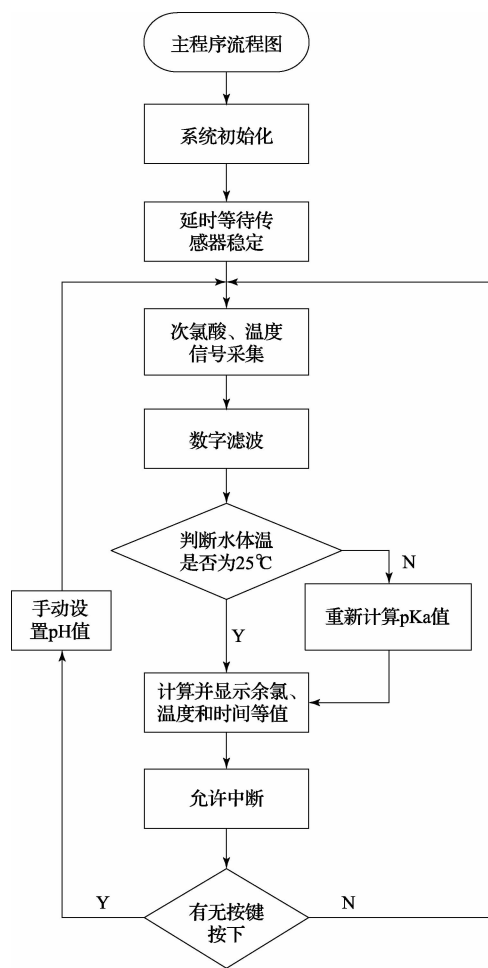


图5 在线余氯检测仪软件流程图

## 5 实验与分析

### 5.1 实验条件

实验测试时,室内温度为20~25℃,温度波动度不大于±2℃/h,相对湿度20%~80%,压强为标准大气压,实验室内无强的机械振动和电磁干扰。实验标准余氯溶液样本由次氯酸钠、去离子水和稀硫酸按一定比率配置而成,样本溶液的pH为7。

余氯传感器在不流通的器皿环境中进行检测时,由其工作原理可知,传感器内部电极附近的氧化还原反应会不断消耗渗透膜附近溶液中的次氯酸分子,短时间内会导致待测溶液中存在次氯酸浓度差,影响在线测试的实时精度,因此在传感器工作测试时,需要搭建具有流通池的测试回路。测试回路使待测样本溶液保持一定的流动性,有助于余氯传感器实时地检测出样本溶液中的次氯酸分子的浓度,标准温度计用来测试余氯传感器内部热敏电阻的测温精度。

### 5.2 在线余氯检测仪的标定

标定实验中采用国家环境保护标准规定的N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)滴定法作为检测样品中余氯含量的标准方法<sup>[1]</sup>。标定实验中,首先将自制仪器的余氯传感器

放置于去离子水中,进行零点标定,然后进行多点标定。如表1所示,为余氯样品在水温25℃时所得到的标定数据,先通过DPD滴定法检测出样本的余氯浓度,再通过式(4)计算出次氯酸的浓度。图6为系统标定曲线,通过线性拟合得到直线方程,见式(8),拟合度为0.99927。

$$y = 3.11952x - 0.06255 \quad (8)$$

表1 检测仪标定数据

取点	输出电压/V	余氯值/mg·L <sup>-1</sup>	次氯酸值/mg·L <sup>-1</sup>
1	0.013	0	0
2	0.142	0.46	0.35
3	0.602	2.52	1.91
4	1.283	5.03	3.82
5	1.858	7.57	5.75
6	2.432	9.95	7.56

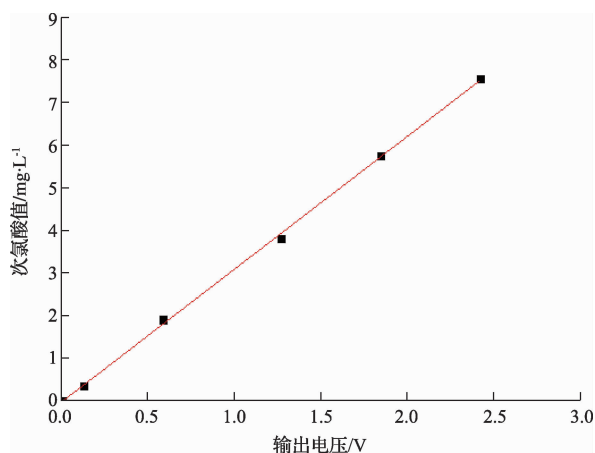


图6 标定曲线

### 5.3 在线余氯检测仪零点漂移的测定

为了测定在线余氯检测仪零点漂移,在测试回路中的加入400mL去离子水,待传感器输出信号稳定后,每隔15min记录一次在线检测系统的输出显示值,连续测定1h,余氯测量数据如表2所示,按式(9)计算出在线余氯检测系统的零点漂移 $V_c$ 为0.01mg/L,可见在线余氯检测系统的零点稳定性较好。

$$V_c = c_{\max} - c_{\min} \quad (9)$$

式中: $c_{\max}$ —传感器1h内五次测量值中的最大值; $c_{\min}$ —传感器1h内五次测量值中的最小值。

表2 检测仪零点漂移测定

实验次数	1	2	3	4	5
系统示值/mg·L <sup>-1</sup>	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01

### 5.4 在线余氯检测仪线性误差的测定

在系统量程范围内均匀选择5点,按从低到高的顺序在测试回路中通入标准余氯溶液,等待系统示值稳定后,记录余氯读数。重复上述测试过程二次,记录二次测量结

果的平均值  $c_{\text{测试}}$  与标准余氯溶液中余氯浓度  $c_{\text{标准}}$ 。将所选择测试点的  $c_{\text{测试}}$  与  $c_{\text{标准}}$  按最小二乘法拟合校准曲线,如式(10),再按照式(11)计算各测试点余氯线性误差,测试数据如表3所示,系统的线性误差为  $\pm 20.77 \mu\text{g/L}$ ,绝对测量偏差最大为 0.02。

$$y = 0.99962x - 0.00228 \quad (10)$$

$$V_c = \frac{c_{\text{测试}} - a}{b} - c_{\text{标准}} \quad (11)$$

式中:  $V_c$  为测试点余氯线性误差;  $a$  为校准曲线的截距;  $b$  为校准曲线的斜率。

表3 线性误差测试数据

$c_{\text{标准}}$ /mg · L <sup>-1</sup>	$c_{\text{测试}}$ /mg · L <sup>-1</sup>	线性误差 /μg · L <sup>-1</sup>	绝对测量偏差 /mg · L <sup>-1</sup>
0.00	0.01	7.72	0.01
1.00	0.99	-11.90	0.01
2.00	1.99	-11.52	0.01
3.00	3.01	8.86	0.01
4.00	4.02	19.25	0.02
5.00	5.01	9.62	0.01
6.00	5.99	-10.00	0.01
7.00	7.01	10.38	0.01
8.00	8.02	20.77	0.02
9.00	8.99	-8.86	0.01

### 5.5 在线余氯检测仪稳定性的测定

在测试回路中分别依次加入 2.5 mg/L 和 5 mg/L 的标准余氯溶液,同时放置基于两电极和三电极的余氯传感器,待仪器稳定后,每隔 5 min 分别记录两者的余氯测定值,如表4所示。在 60 min 内,根据式(9)计算出,基于两电极的余氯检测仪的数值漂移  $V_c$  为 0.04 mg/L,而基于三电极的余氯检测仪则为 0.01 mg/L,可见基于三电极体系的余氯检测仪具有较好的稳定性。

表4 检测仪稳定性测试的数据 mg/L

次数	2.50		5.00	
	三电极	两电极	三电极	两电极
1	2.52	2.51	5.01	4.99
2	2.52	2.51	5.00	4.97
3	2.51	2.51	5.00	4.97
4	2.52	2.99	5.00	4.97
5	2.51	2.98	5.01	5.00
6	2.52	2.98	5.01	5.01
7	2.52	2.98	5.01	5.01
8	2.52	2.98	5.00	4.98
9	2.52	2.97	5.00	4.97
10	2.51	2.97	5.01	4.98
11	2.51	2.97	5.01	4.98
12	2.51	2.98	5.01	4.98

## 6 结 论

本文研究了余氯在线检测及传感技术,针对两电极余氯传感器在高浓度测量不稳定的缺点,设计了一种基于三电极体系的余氯传感器,除了工作电极和对电极外,增加了控制工作电极电势的参比电极。余氯传感器的对电极采用螺旋状银丝制作,使对电极与工作电极的反应面积比达到 120.03 : 1,保证了极化电压完全加在工作电极上。通过实验测试与分析,采用基于三电极电化学传感器的在线余氯检测仪在 0 ~ 10 mg/L 的测量范围内线性误差为  $\pm 20.77 \mu\text{g/L}$ ,具有量程广和线性度好等特点。最后与基于两电极的在线余氯检测仪进行稳定性测定对比,实验结果表明本检测仪具有较好的稳定性。

### 参考文献

- [1] HJ 585-2010. 水质游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法[S].
- [2] 朱海波,苏少林,李宏志,等. 饮用水氯消毒副产物控制技术进展[J]. 环境保护与循环经济, 2011: 51-53.
- [3] 康苏花,任毅斌,高康宁,等. 余氯分析方法研究进展[J]. 河北工业科技, 2013, 30(5): 398-402.
- [4] 李超,祁欣. 余氯在线检测系统的研究[J]. 北京化工大学学报, 2012, 39(6): 105-110.
- [5] GB 5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S].
- [6] 郭全民,马旋坤,王健. 室内空气质量测量仪的设计与实现[J]. 国外电子测量技术, 2015, 34(1): 54-55.
- [7] QI X, DI SH, QIU F Q, et al. Study of digital dissolved oxygen analytical sensor of ppb-Level[J]. Sensors Journal, IEEE, 2013, 13(11): 4279-4286.
- [8] 傅洁,陈娟,殷华宇. 便携式微量溶解氧检测仪的研究[J]. 电子测量技术, 2013, 36(2): 64-67.
- [9] 王欢,黄晨. 高精度无线环境温湿度测量系统设计研究[J]. 电子测量与仪器学报, 2013, 27(3): 211-216.
- [10] 李树彪,韩敬伟. 基于多任务的智能测量仪器嵌入式软件设计[J]. 仪器仪表学报, 2013, 34(12): 1-7.

### 作者简介

曾永权, 1989 年出生, 工学硕士, 主要研究方向为仪器仪表与自动化方向。

陈娟(通讯作者), 1961 年生, 博士, 教授, 主要研究方向为过程检测及自动化装置、智能控制。

E-mail: jchen@mail. buct. edu. cn