

余氯传感器：DAW2402

产地：瑞士

余氯传感器数据单及使用手册



目 录

1. 特点.....	1
2. 概要.....	1
3. 微系统模块介绍.....	3
4. 推荐安装及使用.....	4
5. 绝对最大额定参数.....	6
6. 推荐工作状态及电气指标.....	6
7. 传感器特性.....	7
8. 快速测试传感器的方法.....	8
9. 单点标定的方法.....	10
10. 温度对氯测量的影响.....	11
11. 温度补偿.....	11
12. 由 DAW 传感器检测的次氯酸和温度信号进行温度补偿示意.....	12

1. 特点

- 覆膜式电流法测量原理
- 活性氯 (HOCL) 的检测 (10^{-3} —5mg/l)
- 集成温度传感器 (KTY13-5) (0—40℃)
- 至少 9 个月连续使用无须维护
- 不用试剂
- 实时在线测量活性氯
- 体积小, 功耗低

2. 概要

水的氯化处理有很多方法: 溶解氯气 (Cl_2), 次氯酸钠 (NaOCl), 次氯酸钙 ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$); 无论哪种方法, 都是基于氯气被水解或者次氯酸盐被酸化, 而产生次氯酸。



氨会与次氯酸反应产生氯胺 NH_2Cl , NHCl_2 或 NCl_3 , 前两个物质可以产生与氯相比持续较长时间的消毒效果。

氯化物可以分为两类, 游离氯和化合氯。

根据水中 PH 值的不同, 游离氯有可能是: 溶解在水中的氯气 (Cl_2)、次氯酸 (HOCl) 或次氯酸离子 (OCl^-)。溶解氯与次氯酸的数量是平衡的。($K^{25^\circ\text{C}} = 4 \times 10^{-4}$); 同理, 次氯酸 HOCl 与次氯酸离子的数量是平衡的。($K^{25^\circ\text{C}} = 2.9 \times 10^{-8}$)

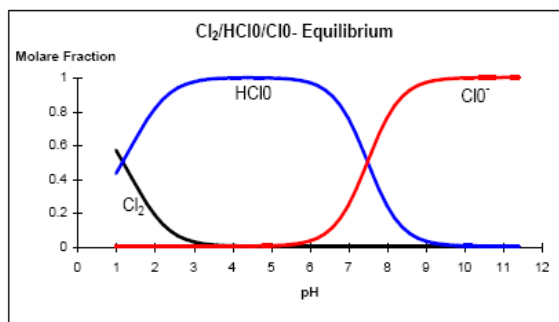
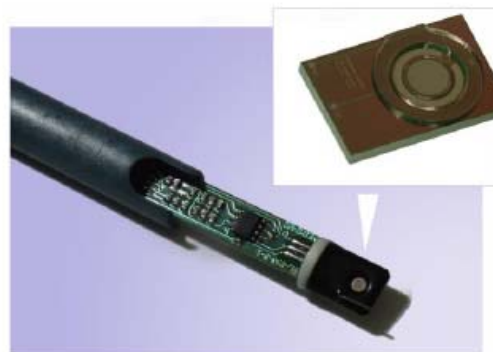


图 1 水中三种游离氯的摩尔数是 PH 值的函数

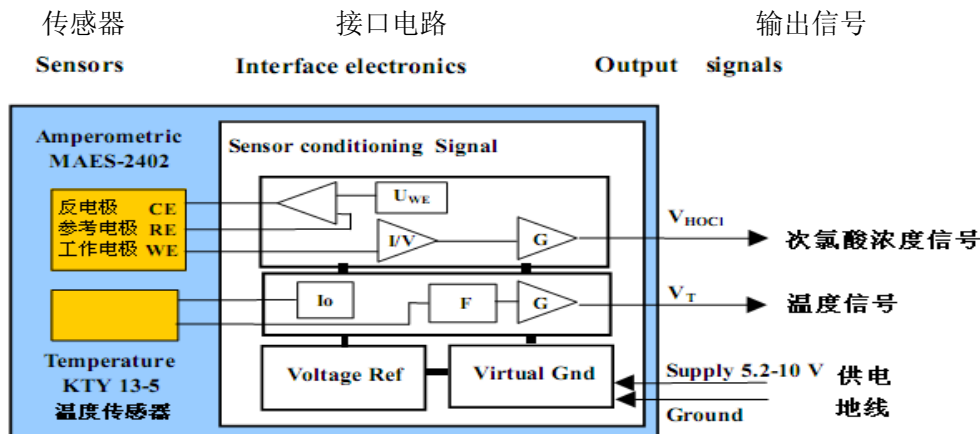
图一表明，在饮用水典型的PH值大约为7.5的条件下，次氯酸与次氯酸离子二者都存在。由于HOCL的消毒性比OCL-大约强一百倍，所以氯化物的消毒效果依赖于水的PH值，因此测量水中次氯酸的含量可以正确判断其消毒效果。

测量原理

我们的电化学探头属于克拉克型电流传感器，采用微电子技术制造，用于测量水中次氯酸(HOCl)的浓度。这个传感器由小型的电化学式的三个电极组成，其中一个工作电极(WE)，一个反电极(CE)和一个参考电极(RE)。测量水中的次氯酸(HOCl)的浓度的方法是建立在测量工作电极由于次氯酸浓度变化所产生的电流。工作电极WE由光聚合上一层特殊的有机膜把电极表面与分析溶液隔开。温度传感器是一个标准的硅传感器(KTY13-5 INFINEON)，它安装在探头上、毗邻集成的电流传感器。



电气接口



这个模块包括次氯酸传感器的稳压器和温度传感器的电路。接口电路包括一个集成电源(5V)，一个用于调整工作电极和参考电极之间电位的参照电压，一个为工作电极用的电流/电压转换器，一个温度传感器用的电流源和电压放大器。接口电路拥有自己虚拟的参照地；两个输出信号都经过4 Hz 阻容一阶滤波器进行滤波。

3. 微系统模块介绍

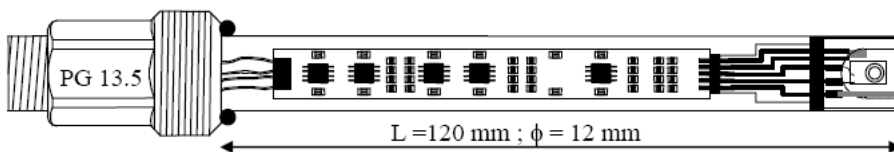


图2 传感器模块示意图

外壳: PPE

探头: DAW2402 探头

电子部分: 稳压器和放大器

过程连接: PG 13.5

Gnd: 电源地

Supply: V_{IN} 电源

V_{HOCl} : 次氯酸输出电压

V_T : 温度输出电压

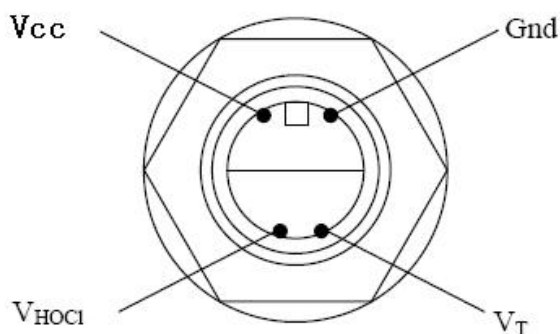


图3 连线示意图

电缆色标的解释:

棕色: 地线: 电源地

白色: 供电: V_{CC} 电源

黄色: V_{HOCl} : 次氯酸输出电压

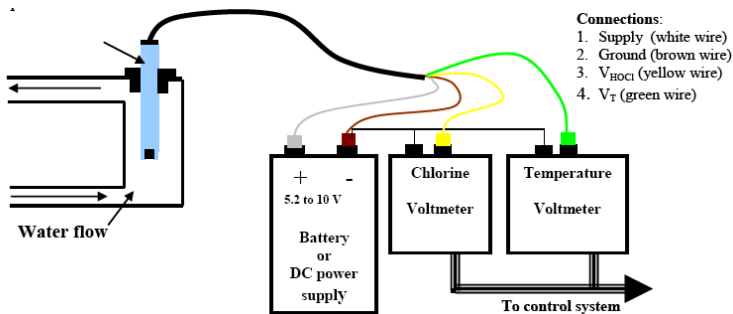
绿色: V_T : 温度输出电压

4. 推荐安装与工作条件:

DAW2402 供货时带有4 芯电缆:

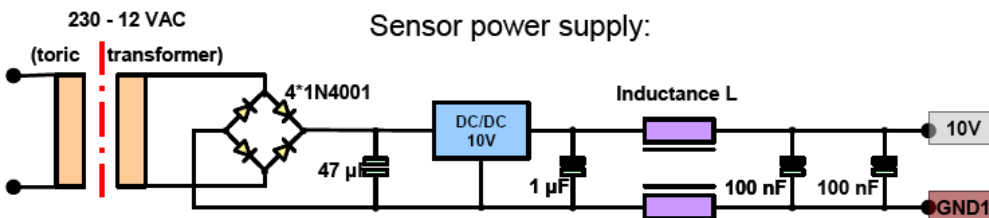
- 2根电源线 (5.2V - 10V 电源线及一根地线), 它可以由4 块1.5V AA电池供电, 或由隔离的直流电源供电。
- 1根线输出次氯酸浓度的模拟信号, 该信号以电源地作为参考电压。
- 1 根线输出温度的模拟信号, 该信号以电源地作为参考电压。

下面的简图表示了一个简单的由电池供电和由电压表测量的系统。

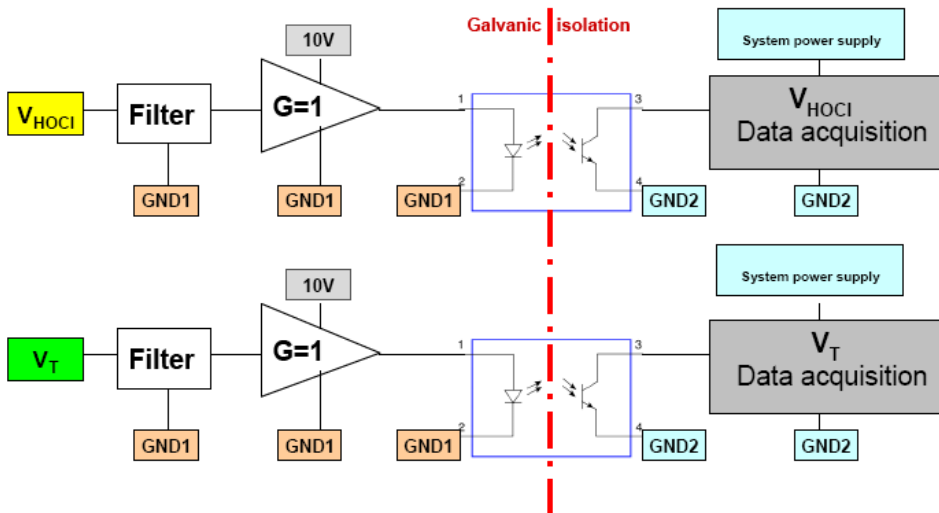


下面的简图表示了把传感器连接到 230V(110V)电网上的原理，以及如何取得隔离的次氯酸和温度信号。

1. 电网供电替代电池供电



2. 隔离传感器的 V_{HOCI} 次氯酸信号和 V_T 温度信号



传感器的处理

在空气中放置很久后或第一次使用之前，在**不通电**情况下将传感器放置在自来水中进行至少一小时的水合。一般传感器在第一次水合之后的响应时间可能要长一些，长达半个小时。

每当传感器被晾干后，在使用之前至少需要水合一小时。

测量

传感器一定要用在搅动的溶液中（此时测量精度不高）或者用在通过管路系统流动的水当中。如果水合时间不足或在接触溶液之前就通电的话，传感器的标定值可能会被改变。



- * 如果将通电的传感器用在时有时无的水流中，将会缩短传感器的寿命。
- * 在通电时，传感器一定要放置在水中！
- * 当电源电压低于 4.8V 时，传感器会被损坏。

储存

当数周不使用时，传感器最好储存在干燥并且没有灰尘、强光、高温的地方。或者可以储存在含有少量氯的自来水当中。

交叉灵敏度

传感器会对二氧化氯，臭氧，双氧水产生交叉敏感。

使用双氧水会显著的缩短传感器的寿命。

5. 绝对最大额定值

	符号	最小	最大	单位
供电电压	Supply	4.8	12	V
供电电流	Is		100*	uA

(*):当氯浓度为零时，没有信号

6. 推荐工作条件及参数

	符号	最小值	最大值	单位
供电电压	Supply	5.2	10	V
供电电流*	Is	64		μ A
功率	Ps	0.32	1.5	mW
最小负载电阻	Load min.	5		k Ω

(*) 标准四块 1.5V AA 1.2Ah 电池的情况下工作两年

次氯酸信号:

	符号	最小值	最大值	单位
信号范围	V _{HOCI}	2.50	4.88	V

零点漂移	V_{HOCl}	2.45	2.55	V
温度信号:				
信号范围	V_T	0.20	4.80	V
零点漂移(温度=25°C)	V_T	2.14	2.20	V

7. 传感器特性

DAW 2402对次氯酸浓度在很宽的量程范围内都是线性响应的。其灵敏度与被分析溶液的对流性质（例如流速）没有关系。

氯的测量

测量范围: 0 to 5 mg/l

对于低浓度溶液，可以将测量范围缩小到 1.5 mg/l，以获得更好的精度。

	最小值	正常值	最大值	单位
灵敏度 (25°C) *	250	300	450	mV/mg l^{-1}
零电平	-8		+8	mV
噪声电平		<±3		mV
响应时间		<30(达到90%信号)		s
流量PH 范围	5	7.5	9	
流速		100 (内径 17mm)		l/h

(*):25°C:灵敏度范围可按需求减小

灵敏度= V_{HOCl}/C_{HOCl}

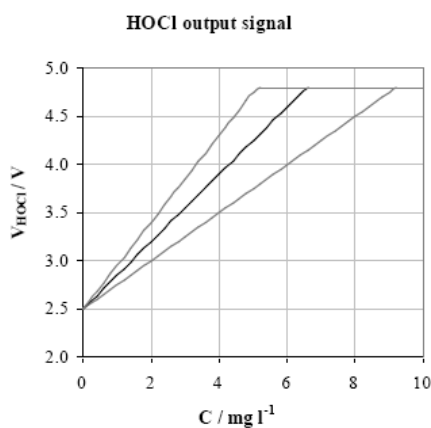


图4 氯灵敏度

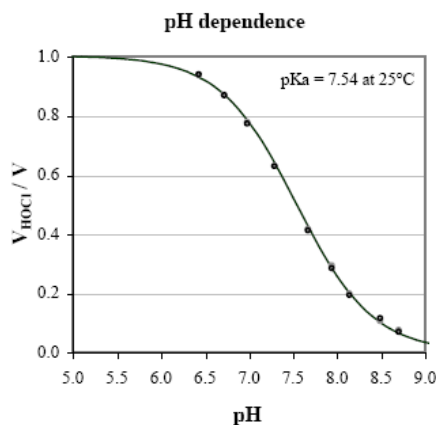


图5 次氯酸与 PH 关系

温度的测量

测量范围: 1°C 到40°C

灵敏度: 16±2mV/°C

零点漂移(25°C时): 2.17±0.02V, 在25°C

响应时间: <60 sec.(达到 90%信号)

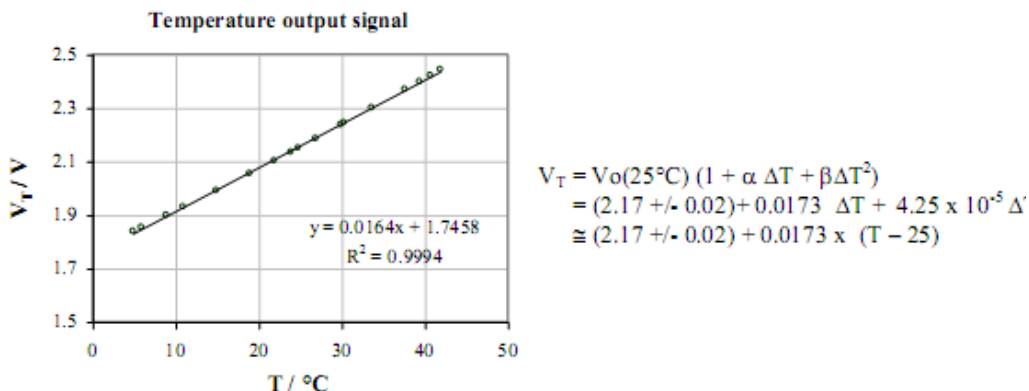


图 6 温度响应

8. 快速测试传感器的方法

安装

将传感器从包装中取出来。

准备一个250mL 的烧杯。

在烧杯中装入200mL 的自来水，并加一个磁性搅拌器。

将传感器放在磁性搅拌器上面。

用夹子将传感器的头部固定在烧杯上。

启动磁性搅拌棒。

让传感器水合一小时。

传感器连接

准备一块标准的9V 方形电池。

将白线连接到电池的正极。

将棕线连接到电池的负极。

为测量次氯酸输出电压 (V_{HOCL})，准备一个3 位数字电压表。

将黄线连接到电压表的正端。

将棕线连接至电压表的负端。

测量

如果水中没有氯的话，传感器的读数大约在2.5V。（出厂合格证上标明的无氯电压值，

即零值。)如果传感器的读数高于此值,那就说明水中含有氯并且它的pH 值可能大于7.5。检查溶液的pH 值,如果它高于7.5,那么放置传感器稳定一小时,然后它的读数应降到大约2.5V。

如果溶液的pH 值低于7.5,请向溶液中加入10 μ L 商用的13%-14%次氯酸溶液。这个次氯酸输出电压应该根据传感器灵敏度的不同及溶液pH 值的不同增大到大约3V。如果次氯酸输出电压因时间而减少,那么再加10 μ L 的次氯酸溶液,就会再一次增大次氯酸的输出电压。在经过了几次添加次氯酸之后,次氯酸电压输出会饱和在一个稍微高于4.8V 的电压值上。

如果溶液的pH 值大于7.5,最好的方法就是添加100 μ L 标准的0.5 mol/l 硫酸溶液,酸化到pH=7。添加10 μ L 的次氯酸应该将次氯酸输出电压提升至3V,再加10 μ L 的次氯酸可以再次增加次氯酸输出电压。在经过添加几次氯酸之后,次氯酸输出信号会饱和在一个略高于4.8V 的电压上。

使用传感器附带的合格证来计算溶液的次氯酸浓度。

Sensor N°	Sensitivity / mV/mgL ⁻¹	Electronic zero / V	Zero without chlorine / V	Noise / mV
12508	371	2.517	2.524	0.6

[HOCl]:次氯酸浓度, 单位ppm或mg/l

V_{HOCL}:次氯酸浓度输出电压 (V)

V_{ELECTRONIC ZERO}:电位零, 是不用作计算的

V_{ZERO WITH OUT CHLORINE}: 没有氯的输出电压 (V)

S氯传感器的灵敏度: (mV/mgL⁻¹)

[HOCl]= ((V_{HOCL} - V_{ZERO})*1000)/ S

示例:

V_{HOCL}=3.306 V

V_{ZERO WITH OUT CHLORINE} =2.524V

S=371 mV/mgL⁻¹

[HOCl]=((3.306-2.524)*1000)/371 = 2.1 ppm

注意事项

要准确地标定传感器时，传感器应当放在流动的水管当中，同时把pH 值调整到7（按照第9 章说明作）。

如果传感器读数停留在2.5V 或者4.8V附近，并且既不增加也不减小，或者在一晚上的稳定之后电压低于2.5V，请与我们联系。

9.单点标定方法

为了获得高精度，传感器应当在一个可以测量 100%次氯酸的 pH 值的环境下标定。向自来水中加入稀硫酸可以获得这样的环境。pH 值绝对不能低于 5。不要使用纯净的去离子水进行标定。

- 将传感器放在贯通流体的水管当中，不要通电。
- 推荐水管外径 20mm; 推荐流量 150L/h
- 推荐水管外径 0.5" ; 推荐流量 0.5 GPM
- 放置传感器在流动的水中一小时进行水合
- 将传感器通电
- 放置传感器使其稳定在它的零点
- 如果零点不能达到，那么说明溶液中可能存在少量氯化物（传感器出厂时附带一份产品合格证，请对照合格证上传感器的零点值:Zero without chlorine）
- 记录值 $V_{ZERO} = \underline{\hspace{2cm}} V$
- 添加稀硫酸将 PH 值调至 7.0
- 添加大约 2ppm 的次氯酸
- 放置传感器 15 分钟进行稳定
- 如有必要，调整 PH 值至 7.0
- 记录值 $V_{HOCl} = \underline{\hspace{2cm}} V$ 和 $PH = \underline{\hspace{2cm}}$
- 使用 DPD1 精确测试水中游离氯含量
- 记录值[FAC]= $\underline{\hspace{2cm}}$ ppm
- 注意，如果标定使用的水管经常接触氯化物，那么测量结果会变得不精确。为了确认这一点，最好能记录下标定前后的 DPD 测量结果值[HOCl]。
- 计算传感器的灵敏度 $S = ((V_{HOCl} - V_{ZERO}) * 1000 / [HOCl])$ ，单位 mV/mgL^{-1}
- 标定的结果应当与合格证上表明的灵敏度相近

COC(合格证信息)

Sensor N°	Sensitivity / mV/mgL^{-1}	Electronic zero / V	Zero without chlorine / V	Noise / mV
12508	371	2.517	2.524	0.6

$$V_{HOCl} = 3.336 V$$

$$V_{zero} = 2.524 V$$

$$[FAC] = 3.0 ppm$$

$$\text{pH} = 7.1$$

$$[\text{HOCl}] = [\text{FAC}] / (1 + 10^{(\text{pH}-7.55)}) = 3 / (1 + 10^{(7.1-7.55)}) = 2.2 \text{ ppm}$$

$$S = ((3.336-2.524)*1000)/2.2 = 369 \text{ mV/mgL}^{-1}$$

在现场测量时，传感器并不需要再标定。

注：游离氯浓度为： $[\text{FAC}] = [\text{HOCl}] \times (1 + 10^{\text{pH}-\text{pKa}})$

[HOCl]：HOCl 浓度

[FAC]：游离氯浓度(HOCl + OCl⁻)

10. 温度对氯测量的影响

总体上的影响

氯的测量取决于温度，是因为 HOCl/OCl⁻ 动平衡也取决于温度；同时，温度对电化学反应也是有影响的。

次氯酸的测量

对于次氯酸浓度的测量，温度对于 HOCl/OCl⁻ 平衡的影响可以忽略不计。相反，如果必要时，应当被注意温度对于电化学反应的影响并进行补偿。

游离氯的测量(HOCl + OCl⁻)

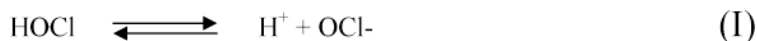
测量 HOCl + OCl⁻ 就要测量 pH 值，这两个变量都应当被考虑到。

在上述两种情况下，依据精度上的要求应当考虑温度补偿。

11. 温度补偿

温度影响着 HOCl/OCl⁻ 的动平衡

依照下列反应式，水溶液当中次氯酸 (HOCl) 的数量是与次氯酸根离子 (OCl⁻) 的数量保持平衡的：



次氯酸浓度是 pH 函数，如下：

$$[\text{HOCl}] = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH}-\text{pKa}}} \quad (\text{II})$$

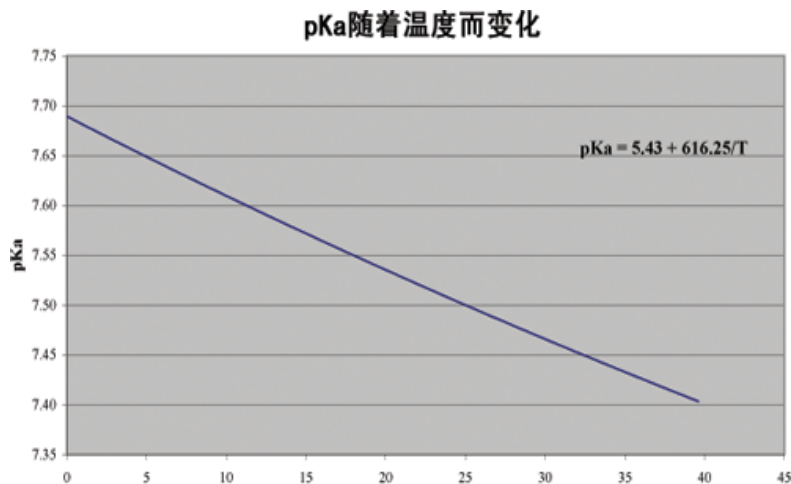
$$K_a^{25^\circ\text{C}} = 2.9 \times 10^{-8}$$

依照下面这个公式，动平衡是随温度而变化的：

$$\log K_{a_2} - \log K_{a_1} = -\frac{\Delta H_m}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{III})$$

ΔH_m ：反应中摩尔焓值的变化 = 11.8 KJ mol^{-1} (HOCl/OCl⁻平衡)

下图表示了 pKa 值是温度的函数。



图七：反应（1）pKa的随着温度的变化

从以上分析，我们应当为游离氯FAC (HOCl + OCl⁻)的测量首先进行温度补偿。

所以：
$$[FAC] = [HOCl] \times \left(1 + 10^{pH - pKa}\right) \text{ with } pKa = 5.43 + \frac{616.25}{T}$$

温度对于电化学反应的影响

对温度的影响可以用阿列纽斯定律来解释：

$$\log\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{A}{T} + B \tag{IV}$$

这主要源于扩散系数变量是温度的函数：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{V}$$

在 pH=5(100%HOCl)条件下的温度试验，可以解释补偿的含义：温度每增长 1° C，氯浓度增长标定值的 2%。

所以： $S_{HOCL} = S_0[1 + 0.02(T - T_0)]$ 电化学补偿。

12.根据 DAW 传感器检测的次氯酸和温度信号进行温度补偿示意：

从传感器标定中获得的常数：

S₀: 温度等于 T₀ 时，氯传感器的灵敏度。

V⁰_{HOCl}: 传感器的漂移电压。

S_T: 温度传感器的灵敏度。

V⁰_T: 温度传感器的漂移电压。

变量

S_{HOCl}: 温度为 T 时，氯传感器的灵敏度。

V_{HOCl}: 氯传感器的输出电压。

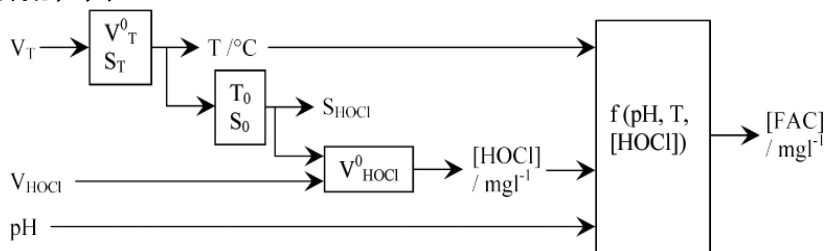
V_T: 温度传感器的输出电压。

[HOCl]:次氯酸浓度

[FAC]:游离氯(HOCl + OCl⁻)浓度

pKa:公式 (I) 中的的平衡常数。

补偿流程图



使用:

$$T = \frac{V_T - V_T^0}{S_T} \quad \text{: 从温度传感器标定的各项参数中得出温度}$$

$$S_{HOCl} = S_0 [1 + 0.02(T - T_0)] \quad \text{电化学补偿}$$

$$[HOCl] = \frac{V_{HOCl} - V_{HOCl}^0}{S_{HOCl}} \quad \text{为 HOCl 浓度, 是由 T 函数补偿的}$$

从等式(III): $pK_a = 5.43 + \frac{616.25}{T}$ 用 $K_a = 2.9 \times 10^{-8}$ 在 $T = 25^\circ C$ 时

得出游离氯是: $[FAC] = [HOCl] \times (1 + 10^{pH - pK_a})$

瑞士余氯传感器中国总代理

大连北方测控工程有限公司

地址: 大连市高新园区学子街 2 号 3-1-2

电话: 86-411-39565015

传真: 86-411-39759055

网址: www.dabeco.com.cn