



哈尔滨工程大学  
HARBIN ENGINEERING UNIVERSITY

# 现代传感器原理及应用

智能科学与工程学院

# 电化学传感器

## 电化学气体传感器

基本工作原理

传感器结构

海洋勘探应用实例

## 电导率传感器

基本工作原理

传感器结构

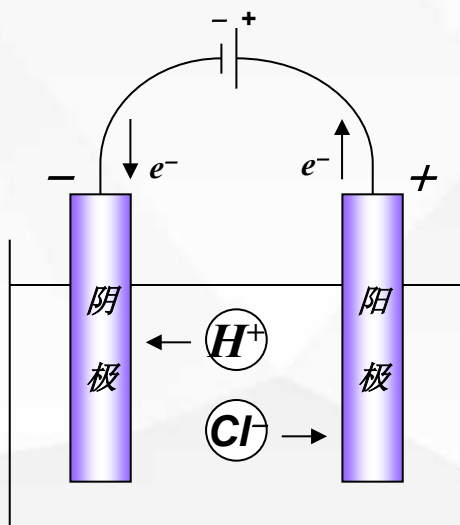
海水盐度检测应用

## 什么是电化学分析？

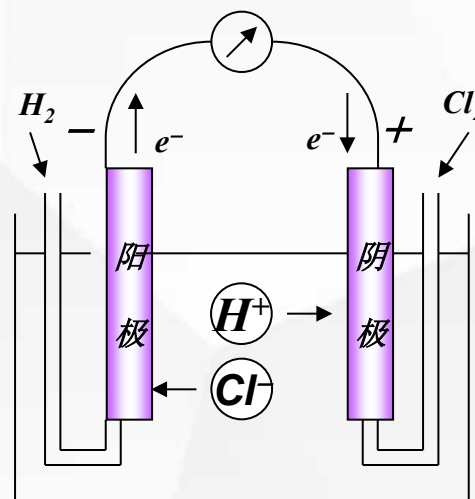
**定义：** 应用电化学的基本原理和实验技术，依据物质的电化学性质(电流、电位、电量)，在溶液中有电流或无电流流动的情况下，来测定物质组成及含量的分析方法称之为电化学分析或电分析化学。

1. 将化学能转变成电能的装置称**原电池**

2. 将电能转变成化学能的装置称**电解池**



电解池



原电池

**电化学传感器：**是基于待测物的电化学性质并将待测物化学量转变成电学量进行传感检测的一种传感器。

电  
化  
学  
传  
感  
器

按工作方式分



- 电位型传感器
- 电流型传感器
- 电导型传感器

按检测对象分



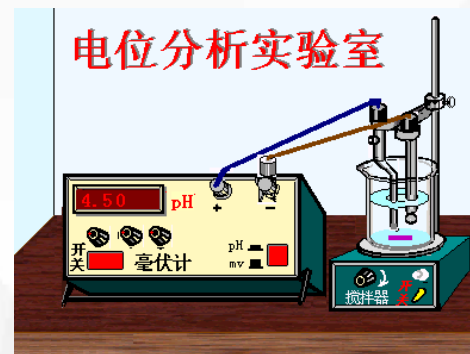
- 生物传感器
- 气体传感器
- 离子传感器

# 电位分析法（电极电位）

**直接电位法：**电极电位与溶液中电活性物质的活度有关。

**电位滴定：**用电位测量装置指示滴定分析过程中被测组分的浓度变化。

研制各种高灵敏度、高选择性的**电极**是电位分析法最活跃的研究领域之一。



# 电解与库仑分析法（电量）

## 电解分析:

在恒电流或控制电位的条件下，被测物在电极上析出，实现定量分离测定目的的方法。

## 电重量分析法:

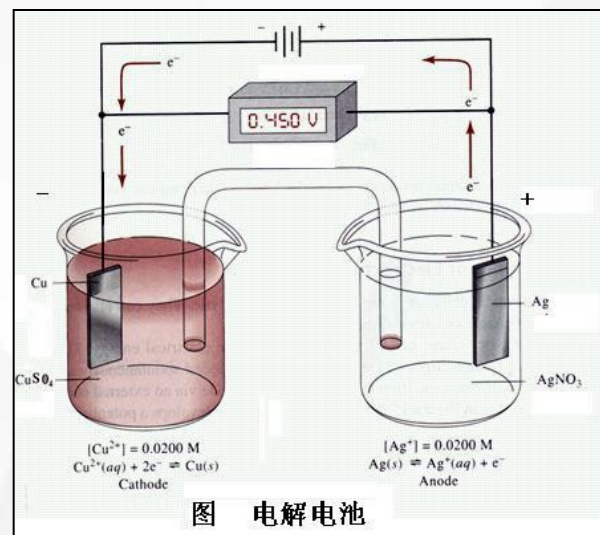
电解过程中在阴极上析出的物质质量通常可以用称重的方法来确定。

## 库仑分析法:

依据法拉第电解定律，由电解过程中电极上通过的电量来确定电极上析出的物质质量。

## 电流滴定或库仑滴定:

在恒电流下，电解产生的滴定剂与被测物作用。



# 极谱与伏安分析(电流—电压曲线)

**伏安分析：**通过测定特殊条件下的电流—电压曲线来分析电解质的组成和含量的一类分析方法的总称。

**极谱法：**使用滴汞电极的一种特殊的伏安分析法。

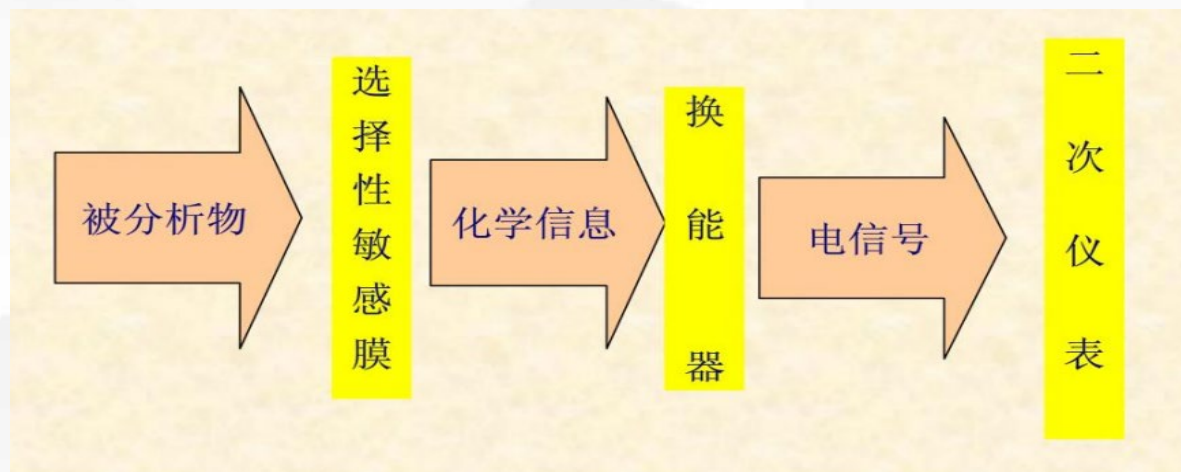




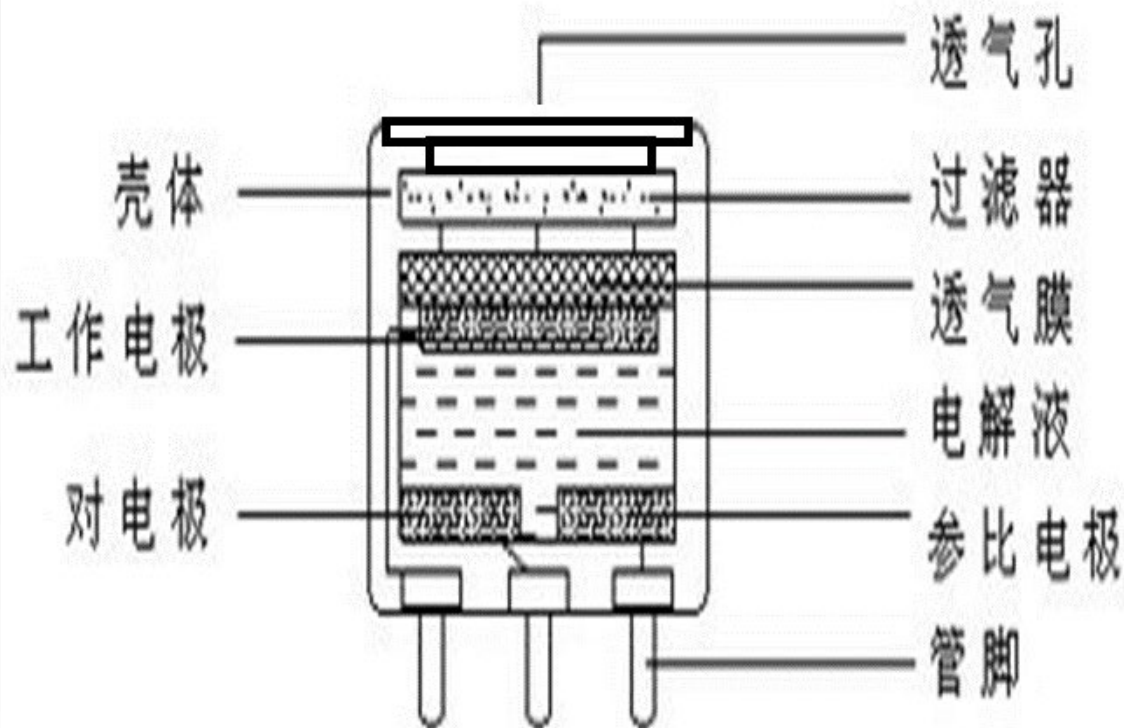
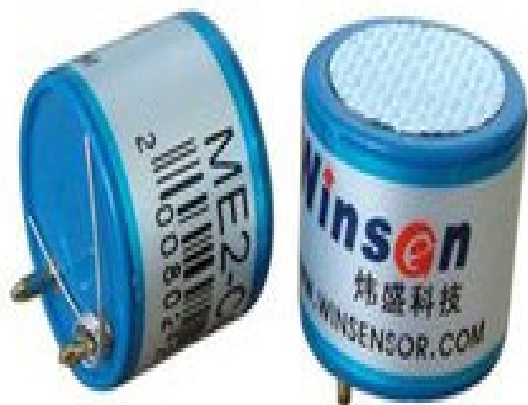
# 恒电位电化学传感器

电化学传感器多为液态电解质做导电介质的三电极电化学传感器，主要由**防水透气膜、工作电极、电解质溶液和对电极、参比电极**等组成。

**工作原理：**在传感器的工作电极表面，被测气体在催化剂的催化作用下，在电解质和催化剂形成的**三相界面上发生氧化反应产生电子**，对电极通过**外部电路**接受工作电极传来的电子发生还原反应，并产生与气体浓度成正比的电信号。

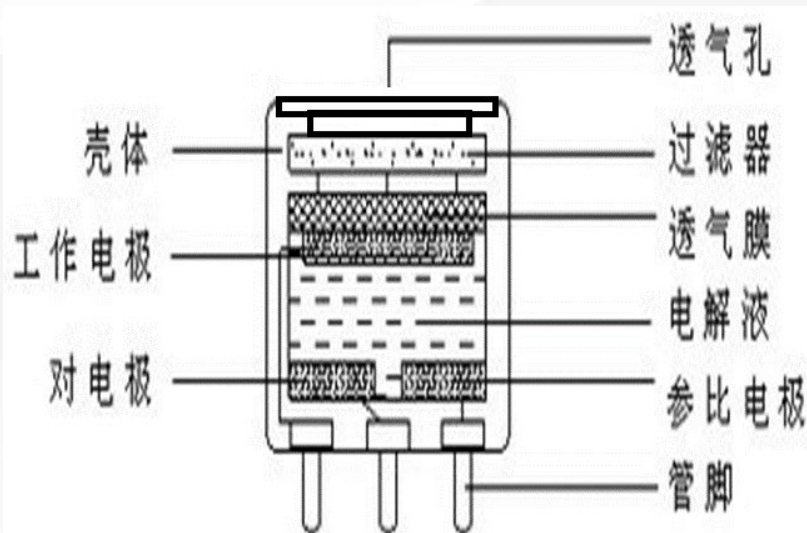


# 电化学传感器结构



电化学一氧化碳气体传感器结构示意图

## 电化学传感器原理



电化学一氧化碳气体传感器结构示意图

CO - Pt

NO - Au

待测气体进入传感器电化学反应池中并在电极上发生氧化或还原反应，并产生与气体浓度成正比的电信号，实现气体浓度（组成及含量）的测定。

待测气体经过透气孔、过滤器，通过透气膜（防水透气膜，0.5-2um微孔聚四氟乙烯膜）与传感器电解池的工作电极接触，在工作电极上发生氧化或还原反应，针对被测气体设计具有催化功能的工作电极材料。该电化学过程中会产生电流，**电化学传感器又常被称为电流气体传感器。**

# 电化学传感器组成

## 1. 过滤器

有时候传感器前方会安装洗涤式过滤器以滤除不需要的气体。过滤器的选择范围有限，每种过滤器均有不同的效率度数。多数常用的滤材是活性炭。活性炭可以滤除多数化学物质，但不能滤除一氧化碳。通过选择正确的滤材，电化学传感器对其目标气体可以具有更高的选择性

## 2. 透气膜（疏水膜）

透气膜用于覆盖传感（催化）电极，控制到达电极表面的气体分子量。采用低孔隙率特氟隆薄膜制成，也可以用高孔隙率特氟隆膜覆盖，除为传感器提供机械性保护之外，薄膜还具有滤除不需要的粒子的功能。为传送正确的气体分子量，需要选择正确的薄膜及毛管的孔径尺寸。孔径尺寸应能够允许足量的气体分子到达传感电极。孔径尺寸还应该防止液态电解质泄漏或迅速燥结。

### 3. 电极

选择电极材料很重要。电极材料应该是一种催化材料，能够执行在长时间内执行半电解反应。通常，电极采用贵金属制造，如铂或金，在催化后与气体分子发生有效反应。

### 4. 电解质

**溶于水溶液中或在熔融状态下就能够导电(自身电离成阳离子与阴离子)的化合物。**电解质必须能够进行电解反应，并有效地将离子电荷传送到电极。它还必须与参考电极形成稳定的参考电势并与传感器内使用的材料兼容。如果电解质蒸发过于迅速，传感器信号会减弱。（一般选用硫酸溶液）

### 5. 电解质溶液

电解质溶液是指电解质溶解于溶剂后完全或部分离解为离子的溶液。具有导电性是电解质溶液的特性，酸、碱、盐溶液均为电解质溶液。电解质溶液是靠电解质离解出来的带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子，在外电场作用下定向地向对应电极移动并在其上放电而实现的。**电解质导电属于离子导电。**离子导电必定在电极界面发生电解作用，引起物质（相关电解质）变化。



**法拉第第一定律**即为在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量（电流强度）成正比。

传感器工作时，电解电流和被测气浓度的关系可表示为：

$$I = (nFADC) / \sigma$$

式中， $I$ 为电解电流， $n$ 为每摩尔气体产生的电子数， $F$ 为法拉第常数， $F=96485 \text{ C/mol}$ （每摩尔电子所携带的电荷，它是阿伏伽德罗数  $N_A=6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  与元电荷  $e=1.602176 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  的积）， $A$ 为气体扩散面积， $D$ 为气体扩散系数， $C$ 为电解质溶液中参与电解的被测气的浓度， $C$ 与外界的被测气浓度成正比， $\sigma$ （西格玛）为扩散层厚度。



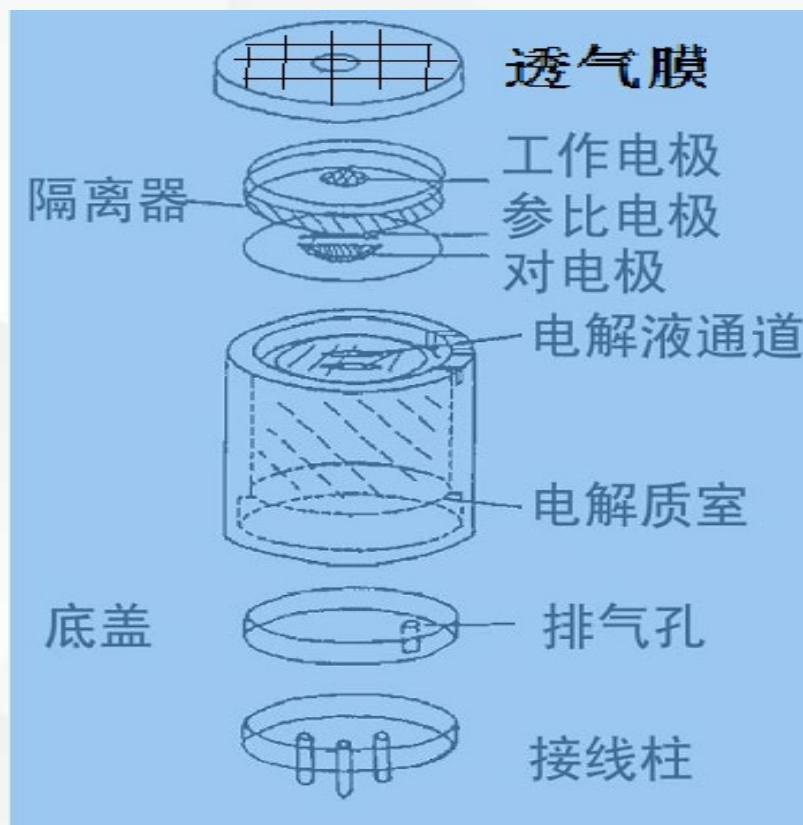
加在传感器上的**恒定电位**称为**给定电位**，在工作电极与对电极之间始终发生着**氧化-还原的可逆反应**，并在两个电极间产生了**电位差**。由于在两个电极上发生的反应都会使**电极极化**，这使得电极间电位难以维持恒定，**为了维持电极间电位的恒定，加入一个参比电极。**

在三电极电化学气体传感器中，其输出信号所反应的是对电极和工作电极之间的氧化还原反应的电流变化，由于**参比电极不参与氧化或还原反应**，**它可以使电极间的电位维持恒定(即恒电位)**，**此时电流的变化与气体浓度的变化直接有关**。当气体传感器产生输出电流时，电流的大小与气体的浓度成正比。使工作电极和参考电极之间的电位保持一致，也就是使工作电极和对电极的电位也保持一定，**构成恒电位仪电路。**

# 电化学传感器工作过程



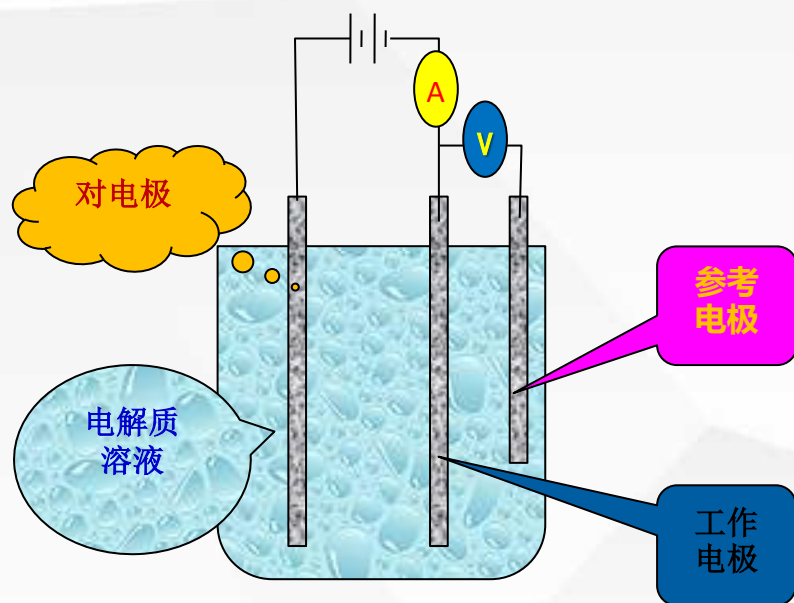
- ① 被测气体进入传感器气室
- ② 从气室到达工作电极的多孔膜，向电极-电解液界面**扩散**
- ③ 气体在电解液中**溶解**
- ④ 气体在电极表面**吸附**
- ⑤ 扩散控制下的电化学反应
- ⑥ 产物生成-脱附
- ⑦ 产物离开电极表面的扩散
- ⑧ 产物的排除



时间



## 恒电位电化学传感器三电极结构



恒电位电解式气体传感器是一种**湿式气体传感器**。它是用**透气膜、工作电极、对电极、参考电极和电解质溶液组成的密封结构**。电路的功能是加电压于传感器电解液中的两个电极，使所测气体进行氧化或者还原反应，测量气体反应电流，检测气体浓度

# 电极反应和电极电位

| 电极反应 |  | 电极材料  | 电极电位  |
|------|--|-------|-------|
| 氧化反应 | $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}$             | Pt、Au | 0.95V |
|      | $\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$                    | Pt    | 1.2V  |
|      | $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}$                  | Au    | 1.5V  |
|      | $\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}$ | Pt    | 1.45V |
| 还原反应 | $\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$                     | Au    | 0.8V  |
|      | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                                 | Pt、Au | 1.23V |

# 电化学一氧化碳气体传感器

当一氧化碳气体在通过外壳上的透气孔并经过滤器后，通过透气膜扩散到工作电极表面上，在工作电极中催化层的催化作用下，一氧化碳在工作电极上发生氧化反应。其化学反应式为：



一氧化碳气体在工作电极上发生氧化反应产生氢离子和电子，通过电解液二者转移到与工作电极保持一定间隔的对电极上，在对电极上与水中氧发生还原反应。其化学反应式为：



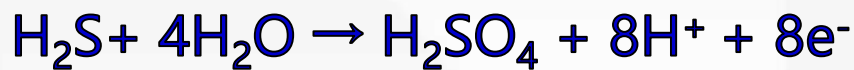
传感器内部发生了氧化-还原反应。其总的化学反应式为：



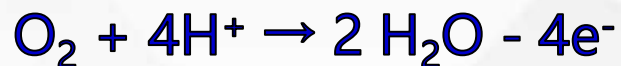
# 电化学硫化氢气体传感器

与参考电极相对的工作电极的电位因电解过程的发生而发生变化，  
电极之间的**电流流动**与被测气体的**浓度**成正比关系。

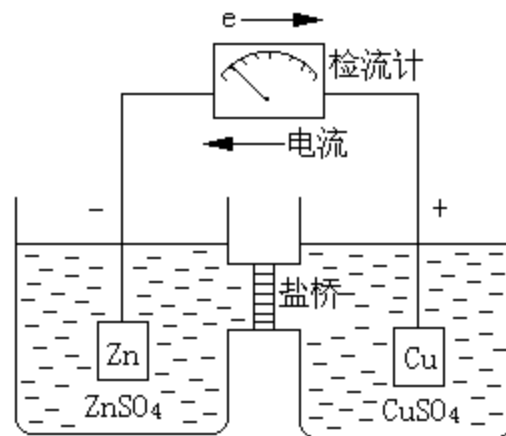
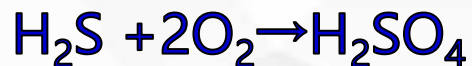
工作电极上发生氧化反应



对电极上与水中氧发生还原反应



总的化学反应式



Cu-Zn原电池示意图

预期寿命为一至三年。在实际中，预期寿命主要取决于传感器使用中所暴露的气体总量以及其它环境条件，如温度、压力和湿度。



硫化氢气体传感器



一氧化碳气体传感器



氧气传感器

性能参数:

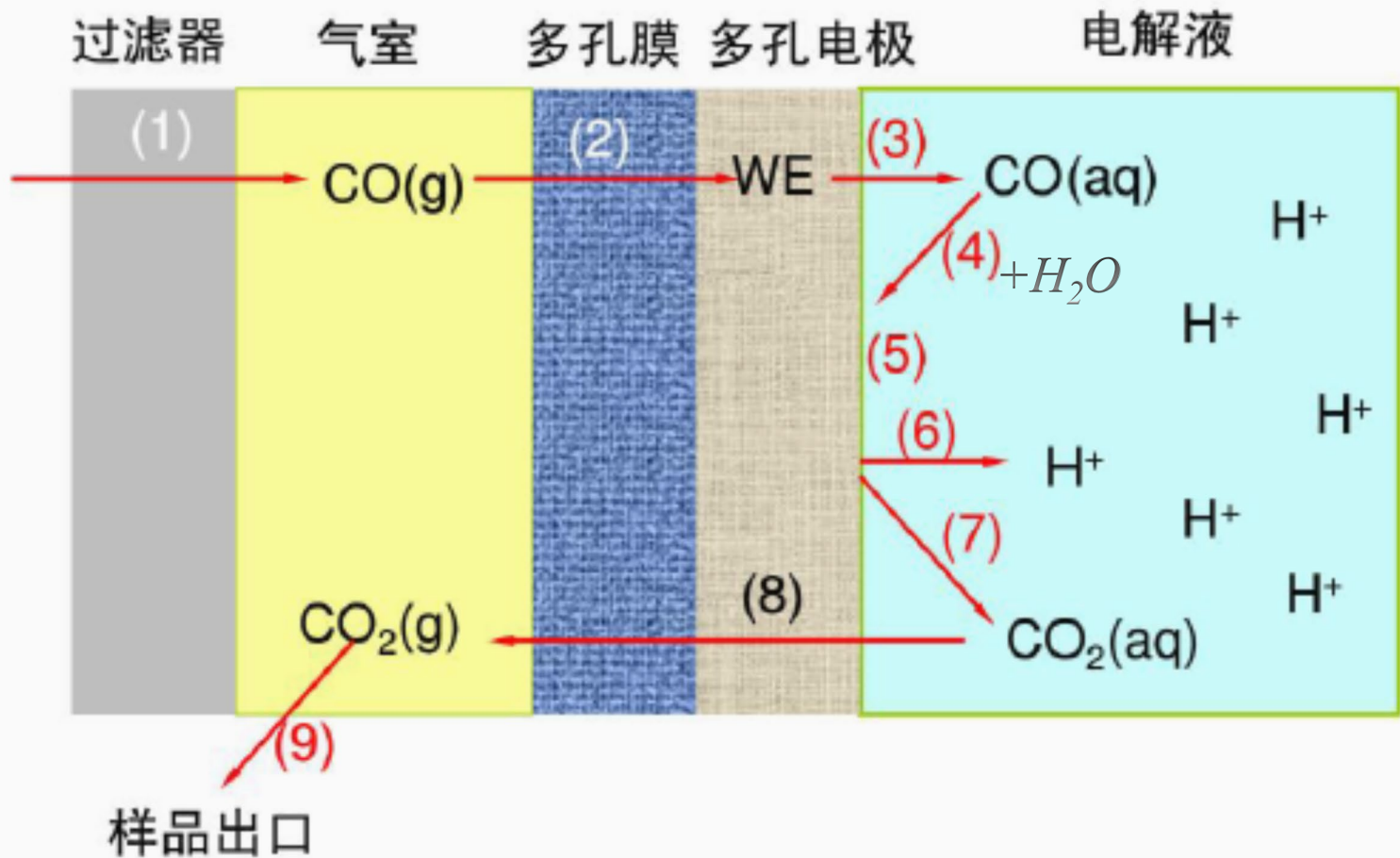
| 技术<br>参数    | 检测气体         | 硫化氢 H <sub>2</sub> S       | 一氧化碳 CO      | 氧气 O <sub>2</sub>       |
|-------------|--------------|----------------------------|--------------|-------------------------|
|             | 灵敏度          | 700±2500nA/ppm             | 70±20nA/ppm  | 0.1±0.03mA              |
|             | 典型基线范围 (纯空气) | ±2ppm H <sub>2</sub> S 等量  | ±2ppm CO 等量  | <0.6%VOL O <sub>2</sub> |
|             | T90 响应时间     | < 30 秒                     | < 30 秒       | < 10 秒                  |
|             | 量程           | 0-100ppm                   | 0-2000ppm    | 0-25% Oxygen            |
|             | 最大载荷         | 500ppm                     | 5000ppm      | 30% Oxygen              |
|             | 线性范围         | 0-100ppm                   | 0-2000ppm    | 量程内线性                   |
|             | 重复性          | ±2%ppm H <sub>2</sub> S 等量 | ±2%ppm CO 等量 | /                       |
|             | 推荐负载电阻       | 10Ω                        | 10Ω          | 10Ω                     |
| 环境          | 工作温度范围       | -30~+50℃                   | -30~+50℃     | -30~+50℃                |
|             | 压力范围         | 800~1200mbar               | 800~1200mbar | 800~1200mbar            |
|             | 湿度范围         | 15%-90%RH                  | 15%-95%RH    | 15%-95%RH               |
| 寿命          | 长期输出漂移       | 2%每年                       | < 5%每年       | < 5%每年                  |
|             | 储存温度         | 0~20℃                      | 0~20℃        | 0~20℃                   |
|             | 预期工作寿命       | > 24 个月                    | > 24 个月      | > 24 个月                 |
|             | 质保期          | 12 个月                      | 12 个月        | 12 个月                   |
| 本质安全<br>型数据 | 2000ppm 最大电流 | 0.3mA                      | 0.3mA        | 0.01A                   |
|             | 最大O/C 电压     | 1.3V                       | 1.3V         | 0.9V                    |
|             | 最大S/C 电流     | < 1A                       | < 1A         | 0.5A                    |

## 气体传感器参数表

### Module sensor

| 气体                         | 原理   | 量程               | 温度范围        | 相对湿度范围 | 分辨率      | 期待使用寿命 |
|----------------------------|------|------------------|-------------|--------|----------|--------|
| 一氧化碳                       | 电化学  | 0-200ppm         | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.01ppm  | 空气中3年  |
|                            |      | 0-500ppm         | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.3ppm   | 空气中3年  |
|                            |      | 0-1000ppm        | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.5ppm   | 空气中2年  |
|                            |      | 0-2000ppm        | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 1ppm     | 空气中2年  |
|                            |      | 0-10000ppm       | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 5ppm     | 空气中3年  |
|                            |      | 0-40000ppm       | -20℃ ~ +40℃ | 15-90% | 10ppm    | 空气中2年  |
| 可燃气(LEL)                   | 催化化学 | 0-100%LEL        | -20℃ ~ +40℃ | 15-90% | 0.1ppm   | 空气中2年  |
| 二氧化硫<br>(SO <sub>2</sub> ) | 电化学  | 0-20ppm          | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.1ppm   | 空气中2年  |
|                            |      | 0-100ppm         | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.5ppm   | 空气中2年  |
|                            |      | 200、300、500、1000 | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 1ppm     | 空气中2年  |
|                            |      | 0-2000ppm        | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 1ppm     | 空气中2年  |
|                            |      | 0-50000ppm       | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 1ppm     | 空气中2年  |
| 氧气<br>(O <sub>2</sub> )    | 电化学  | 0-100%           | -20℃ ~ +50℃ | 0-99%  |          | 空气中2年  |
|                            |      | 0-30%VOL         | -20℃ ~ +45℃ | 0-99%  |          | 空气中2年  |
| 硫化氢<br>(H <sub>2</sub> S)  | 电化学  | 0-50ppm          | -40℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.05ppm  | 空气中2年  |
|                            |      | 0-100ppm         | -40℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.25ppm  | 空气中2年  |
|                            |      | 0-200ppm         | -40℃ ~ +50℃ | 15-90% | 1ppm     | 空气中2年  |
|                            |      | 0-1000ppm        | -40℃ ~ +50℃ | 15-90% | 2ppm     | 空气中2年  |
|                            |      | 0-2000ppm        | -40℃ ~ +50℃ | 15-90% | 5ppm     | 空气中2年  |
| 氢气<br>(H <sub>2</sub> )    | 电化学  | 0-1000ppm        | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 2ppm     | 空气中2年  |
|                            |      | 0-2000ppm        | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 3ppm     | 空气中2年  |
|                            |      | 0-5000ppm        | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 6ppm     | 空气中2年  |
| 氯气<br>(Cl <sub>2</sub> )   | 电化学  | 0-10ppm          | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.1ppm   | 空气中2年  |
|                            |      | 0-20ppm          | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.1ppm   | 空气中2年  |
|                            |      | 0-200ppm         | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 1ppm     | 空气中2年  |
|                            |      | 0-5000ppm        | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 25ppm    | 空气中2年  |
| 氨气<br>(NH <sub>3</sub> )   | 电化学  | 0-100ppm         | -20℃ ~ +40℃ | 15-90% | 1ppm     | >2年    |
|                            |      | 0-500ppm         | -20℃ ~ +40℃ | 15-90% | <2.5ppm  | >2年    |
|                            |      | 0-1000ppm        | -20℃ ~ +40℃ | 15-90% | 4ppm     | >2年    |
|                            |      | 0-5000ppm        | -20℃ ~ +40℃ | 15-90% | 15ppm    | >2年    |
| 一氧化氮<br>(NO)               | 电化学  | 1ppm             | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.001ppm | >2年    |
|                            |      | 0-25ppm          | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.15ppm  | >2年    |
|                            |      | 0-100ppm         | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.5ppm   | 空气中3年  |
|                            |      | 0-2000ppm        | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 1ppm     | 空气中3年  |
| 一氧化氮<br>(NO <sub>2</sub> ) | 电化学  | 1ppm             | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.001ppm | >2年    |
|                            |      | 0-20ppm          | -20℃ ~ +50℃ | 15-90% | 0.1ppm   | >2年    |

# 控制电位电解型气体传感器的工作过程



## 伽伐尼电池式气体传感器

伽伐尼电池式气体传感器与恒电位电解式一样，通过测量电解电流来检测气体浓度。但由于传感器本身就是电池，所以不需要外界施加电压。这种传感器主要用于O<sub>2</sub>的检测，**检测缺氧的仪器几乎都使用这种传感器。**适用于恒电位电解式气体传感器的电解电流与气体浓度的关系式也适用于本传感器。

$$I = (nFADC) / \sigma$$

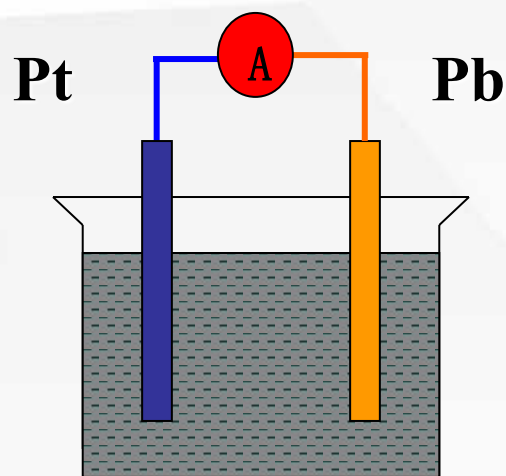
**I**为电解电流，**n**为每摩尔气体产生的电子数，**F**为法拉第常数，**A**为气体扩散面积，**D**为气体扩散系数，**C**为电解质溶液中参与电解的被测气的浓度，且与外界的被测气浓度成正比，**σ**为扩散层厚度。



# 形成原电池的条件

- (1) 两种**不同**的金属（或金属与石墨）作电极
- (2) 插入电解质溶液里
- (3) 形成**闭合回路**
- (4) 金属能与电解质溶液发生**氧化还原反应**

# 伽伐尼氧气传感器模型



$\text{H}_2\text{SO}_4(0.05\text{-}1\text{mol})$

氧化反应:

正极**Pb**:  $\text{Pb} + 4 \text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

还原反应:

负极**Pt**:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

总反应:  $\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}_2$

**原理:** 将透过隔膜而扩散到电解质溶液中的被测气体形成**原电池**进行电解，测量电解时形成的电流，即可测定气体的浓度。通过选择不同的电极材料和电解液来改变电极表面的内部电压从而实现对具有不同电解电位的气体的选择性。

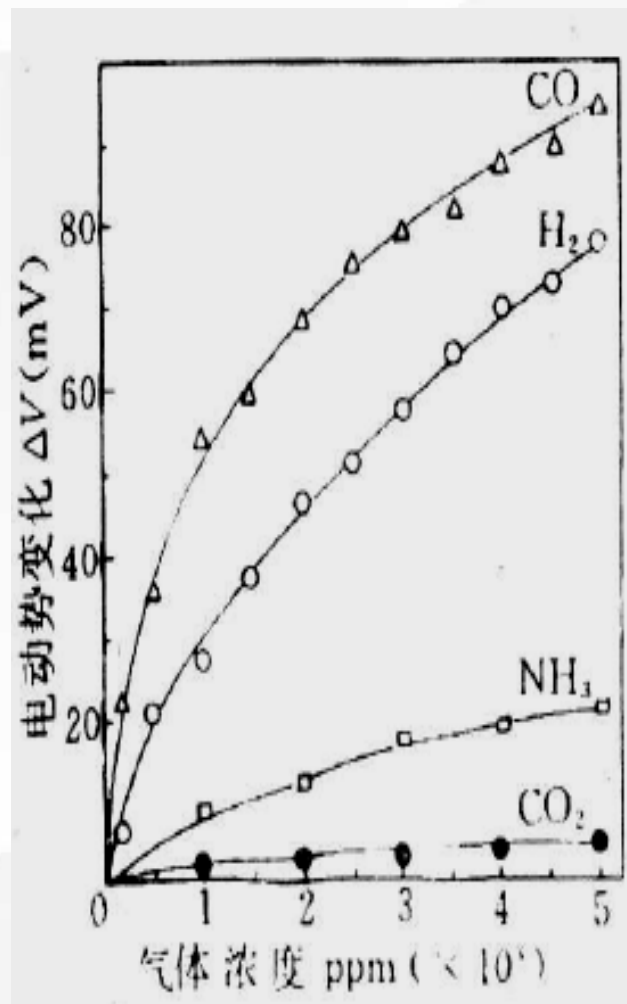
**负极反应:**  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

**正极反应:**  $\text{Pb} + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

**总 反 应:**  $\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}_2$

安全性能好，能连续测量，采煤工作面、瓦斯抽放管道、火灾地区的氢测量，石油化工、隧道、船舶、仓库等类作业环境中的氧气监测、有毒气体检测。

电极反应是一种气体在固体表面上的催化反应，电极材料表面起着固体催化剂表面的作用，所以，电极材料不同对同一电极反应的催化活性也不同。



**负极：**对氧有很好的催化还原活性，一般用做阴极的金属或非金属主要有银、金、铂、钯和石墨碳粉。

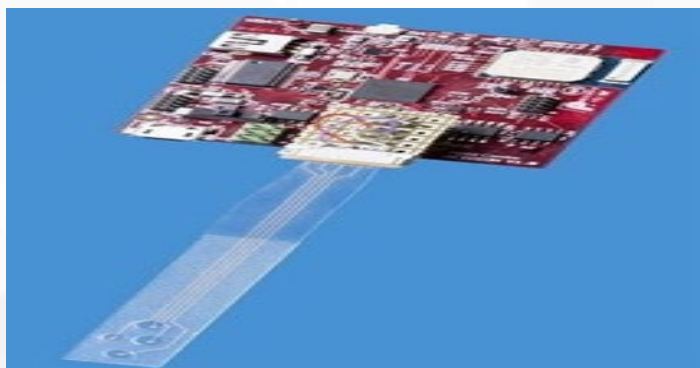
**正极：**一般不能极化的金属都可做正极，主要有铅、锌、铝、铜等较为便宜的金属。锌和铝多用于碱电解质池中。铅熔点较低，加工易，而且高纯度的铅价格较低，故多数情况用铅作正极。

## 伽伐尼氧传感器结构与性能

结构：塑料容器内的一侧安置透氧性好的聚四氟乙烯膜，靠近该膜的内面设置负极（Pt,Au等），容器内设置正极（Pb,Cd等离子化倾向大的贱金属），用KOH和KHCO<sub>3</sub>作为电解质溶液。

检测低浓度（ppm ~ 百ppm）气体，用多孔聚四氟乙烯。通过隔膜的O<sub>2</sub>，溶解于隔膜与负极之间的电解质溶液薄层中，当传感器的输出端接上具有一定电阻的负载电路时，在负极发生还原反应，在正极进行氧化反应，正极的铅被氧化成氢氧化铅（一部分进而被氧化成氧化铅）而消耗，负载电路中有电流流动。此电流在负载电路的两端产生电压变化，变化大小与被测氧气浓度有关系。

# 电化学传感器典型产品



Imec微结构电化学传感器

# 电化学传感器军用领域

## 载人航天工程

飞船、空间站  
氧气等气氛浓  
度检测，保障  
航天员生命安  
全

## 战机

制氧装置、油  
箱氧浓度检测，  
保障飞行员生  
命安全，油箱  
安全

## 潜艇

舱内有害气体浓  
度检测，保障生  
命安全

# 电化学传感器民用领域

石油化工

环境领域

其他

有毒气体检测

易燃气体检测

挥发物检测

大气环境监测

水质检测等

污染源检测

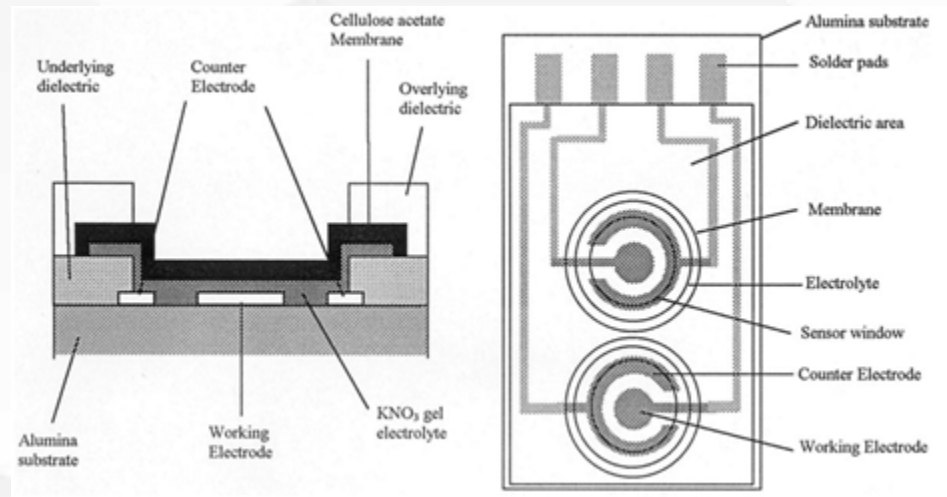
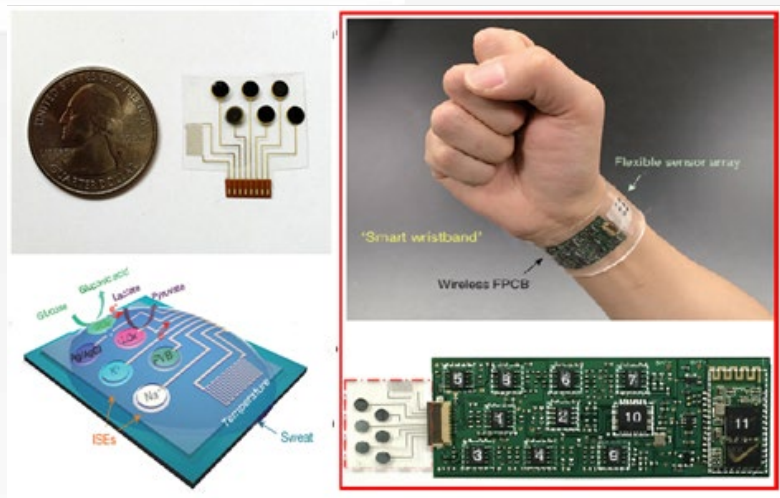
仓储监控

化学药品

危化品运输



# 电化学传感器应用趋势

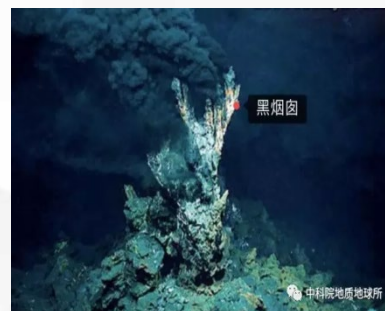


健康监测可穿戴柔性  
微结构电化学传感器

微结构电化学传感器

# 海洋原位探测传感器

能源勘探：可燃冰、天然气



黑烟囱、白烟囱

# 电化学传感器存在问题

- ① 寿命指标短，国产寿命1.5年，国外2年，典型10年；
- ② 温度适应性范围窄，0~45℃
- ③ 干燥环境不宜长时间使用

## 国内外电化学传感器厂家

- 英国City公司：电化学传感器，世界最大厂商；
- 日本费加罗公司：电化学气体传感器；
- 美国霍尼韦尔公司：极限电流氧化锆氧传感器；
- 天津费加罗：电化学气体传感器；
- 河南汉威：电化学气体传感器，国内最大生产商
- 中国电科49所：电化学气体传感器，主要军供商

## 电导率：原理

■ **电导率**：电导率是物体传导电流的能力(溶液的导电能力)。

电导率测量仪的测量原理是将两块平行的极板，放到被测溶液中，在极板的两端加上一定的电势（通电不能用直流，否则极板容易极化。现在用交流方波，也可用正弦波。频率20Hz~100Hz。），然后测量极板间流过的电流。

■ **电导率的测量**：溶液的所有离子总和，例如，溶液浓度。





## 电导率测量原理：感应式、电极式



电磁式电导率传感器（非接触式电导率）

电极式电导率传感器（接触式电导率）

# 什么是电导率

$$U = R \cdot I$$

I : 电流(A)

R : 电阻( $\Omega$ )

U : 电势(V)

R依赖于两块金属板间的体积:

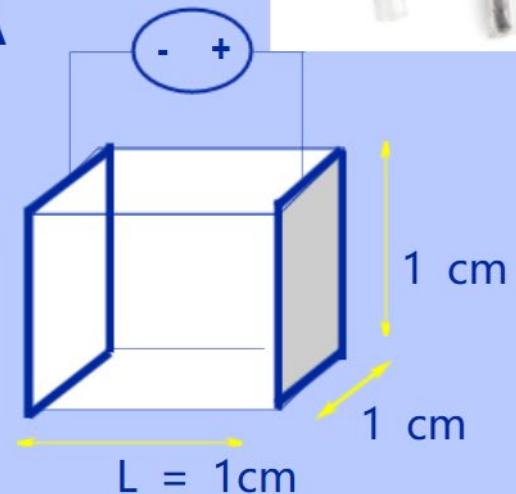
$$R = \rho \cdot L/A$$

$\rho$ : 电阻系数 ( $\Omega \cdot m$  或  $\Omega \cdot cm$ )

L : 两块金属板间的距离 (m 或 cm)

A : 金属板面积 ( $m^2$  或  $cm^2$ )

L/A: 电极常数 (1/cm)



$$\Sigma = 1/\rho$$

$\Sigma$ : 电导率( $\Sigma \epsilon \mu \epsilon \nu \sigma / \mu$ , 或  $\Sigma / \chi \mu$ , 或  $\mu \Sigma / \chi \mu$ )

$\rho$ : 电阻系数( $\Omega \cdot m$  或  $\Omega \cdot cm$ )

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{A}{L} = S \frac{A}{L} = \frac{S}{K}$$

式中: R-溶液电阻 $\Omega$

$\rho$ -电阻率 $\Omega \cdot cm$

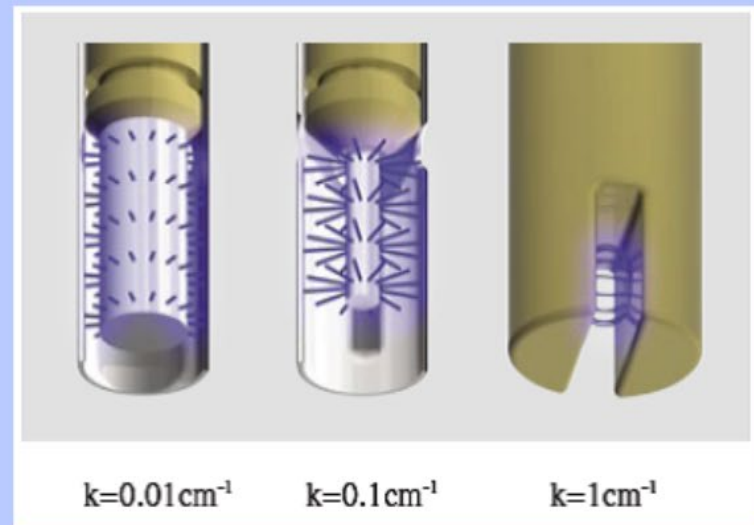
L-两极板的距离 $cm$

A-极板截面积 $cm^2$

G-电导S (S, 西门子 $1S=1\Omega^{-1}$ )

S-电导率 $S \cdot cm^{-1}$

K-电极常数 $cm^{-1}$  ( $K=L/A$ )





$$S=G*K$$

- 使用电导传感器首先测量的是电阻，将之转换成电导后对应0~2V输出。单片机将0~2V计算得到和K对应的电导值。例如，K=0.01时，0~2V对应0.01~20μS/cm。
- 0.01~20μS/cm; 0~10ppm（配0.01电极）；  
0.1~200μS/cm；0~100 ppm（配0.1电极）；  
1.0~2000μS/cm; 0~1000 ppm（配1.0 电极）；  
10~20000μS/cm; 0~10000 ppm（配10.0电极）；
- 测量需要分档，即改变电导常数。
- 为了在仪器上显示出电导率，软件中将电导值乘以电极常数即得到电导率值。如果需要温度补偿，需要再利用温补公式计算得出最后的电导率值

**电导率 $\gamma$**  是截面积为  $1\text{ cm}^2$ ，长度为  $1\text{ cm}$  的导体的电导，电导率大小表现电解质溶液导电能力强弱。

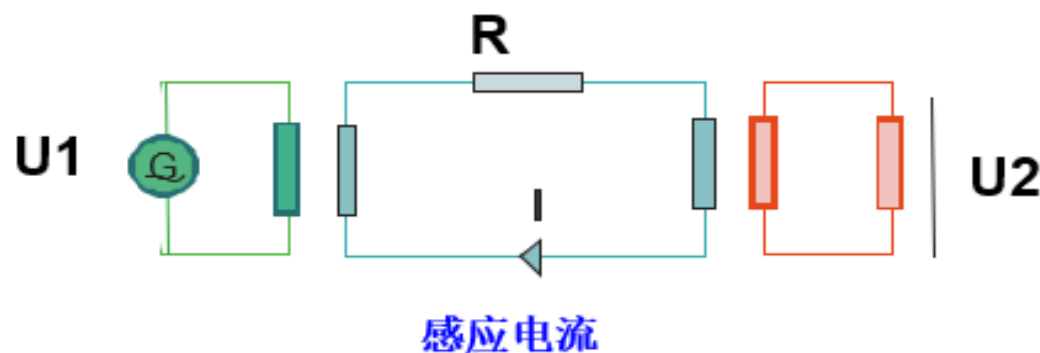
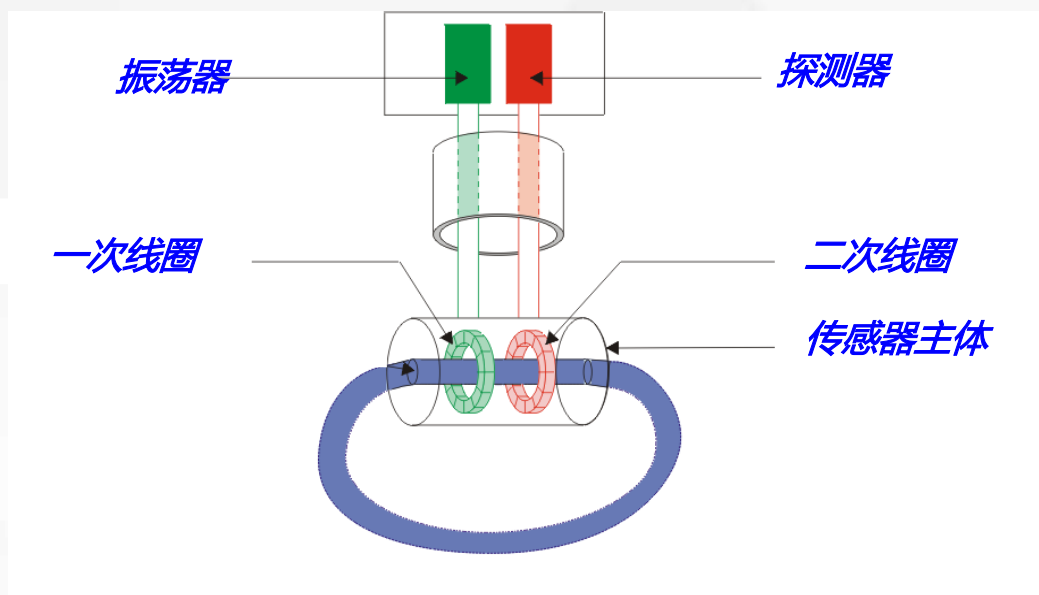
**例如：**电导率为  $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$  的高纯水，其电阻率应为： $\rho = 1/\gamma = 1/0.1 \times 10^6 = 10\text{M}\Omega\text{cm}$

**电阻率 $\rho$ ：**是用来表示各种物质电阻特性的物理量。某材料制成的长1米、横截面积是1平方毫米的导线的电阻，叫做这种材料的电阻率。国际单位制中，电阻率的单位是欧姆·米，常用单位是欧姆·平方毫米/米

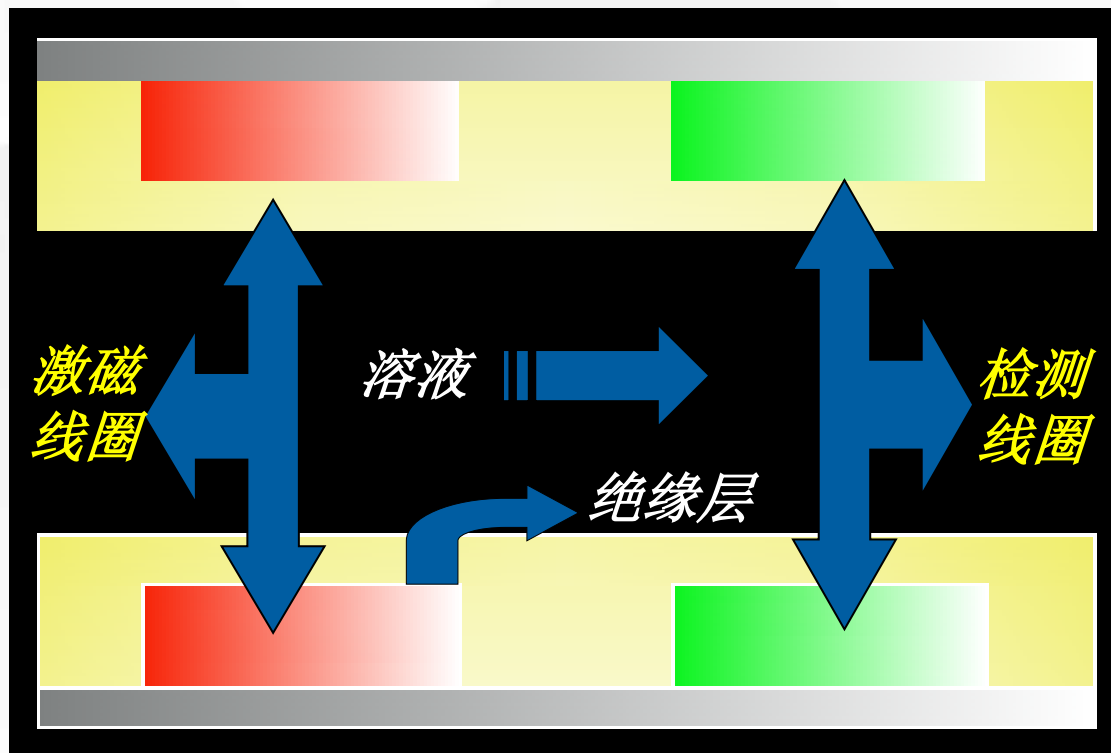
# 感应式测量的原理

磁环式电导率测量的特点是  
适宜于测量高电导率的溶液  
，一般用于工业电导率仪中  
，如盐酸计、硝酸浓度计。

**测量原理：**一次线圈中的交流  
电产生交变磁场→交变磁场在  
溶液中感应出环形交流电场→  
环形交流电场产生交变磁场→  
在二次线圈中感应出交流电流



# 电感型电导率传感器



结构简单

耐污染

不易极化

检测 $100\mu\text{S}/\text{cm}$  以上

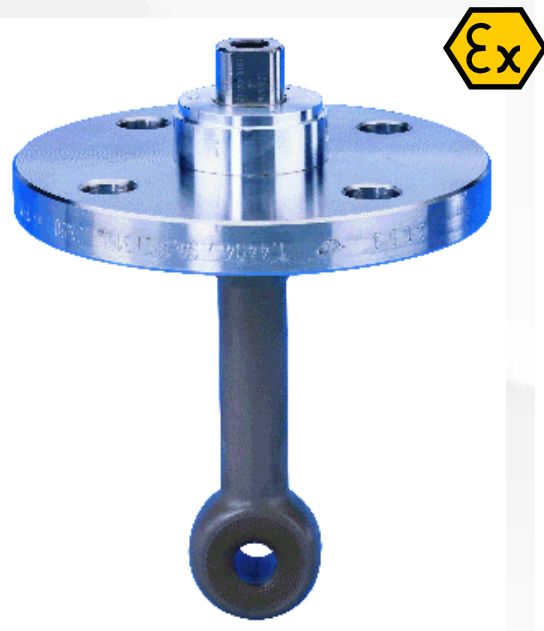
✱信号弱

✱灵敏度低

# 感应式传感器



**CLS50**



**CLS 50**



**CLS 50**



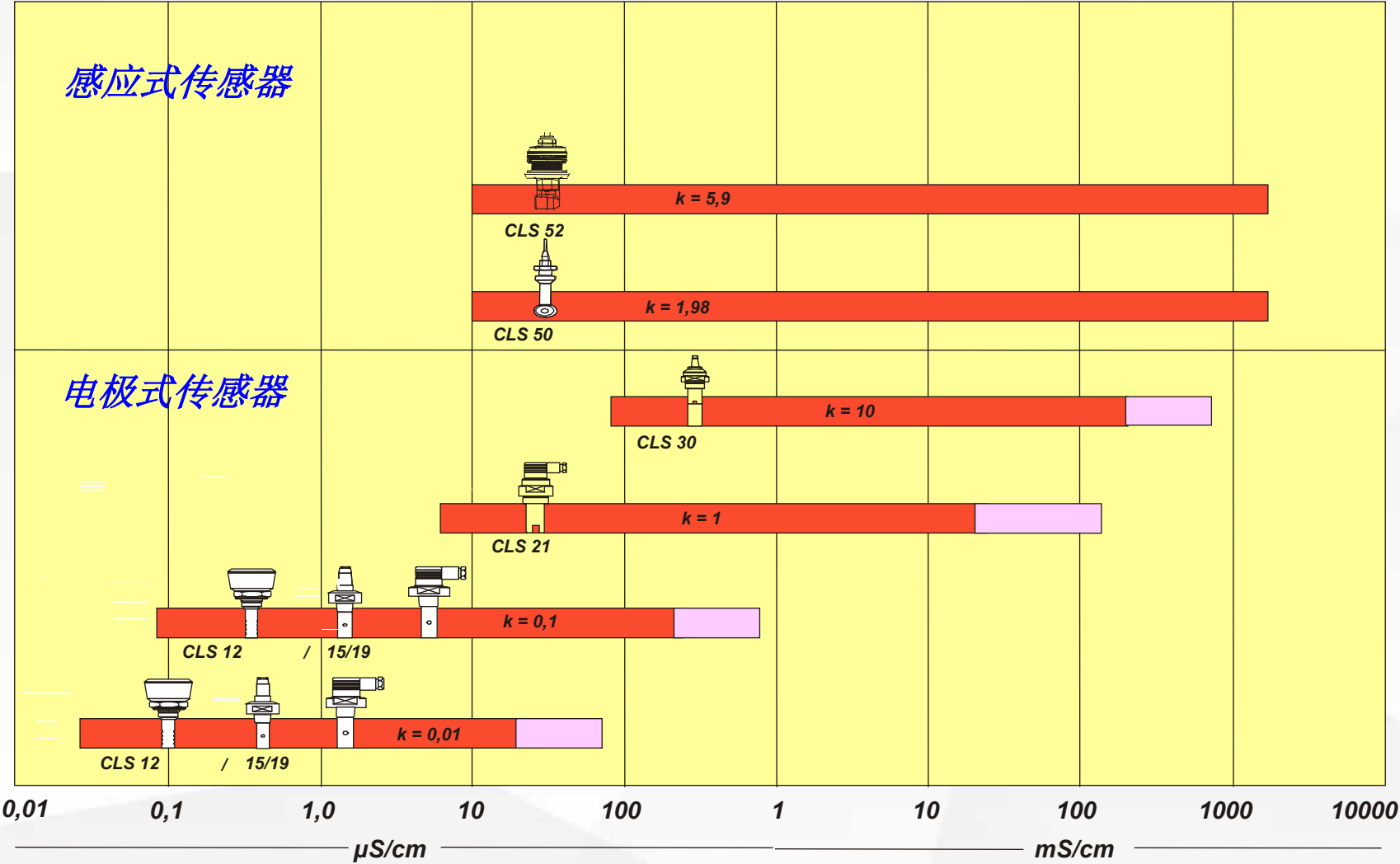
**CLS 52**



**CLS 52**

EH公司电导率传感器 – 检测范围

测量范围 极化补偿扩展范围



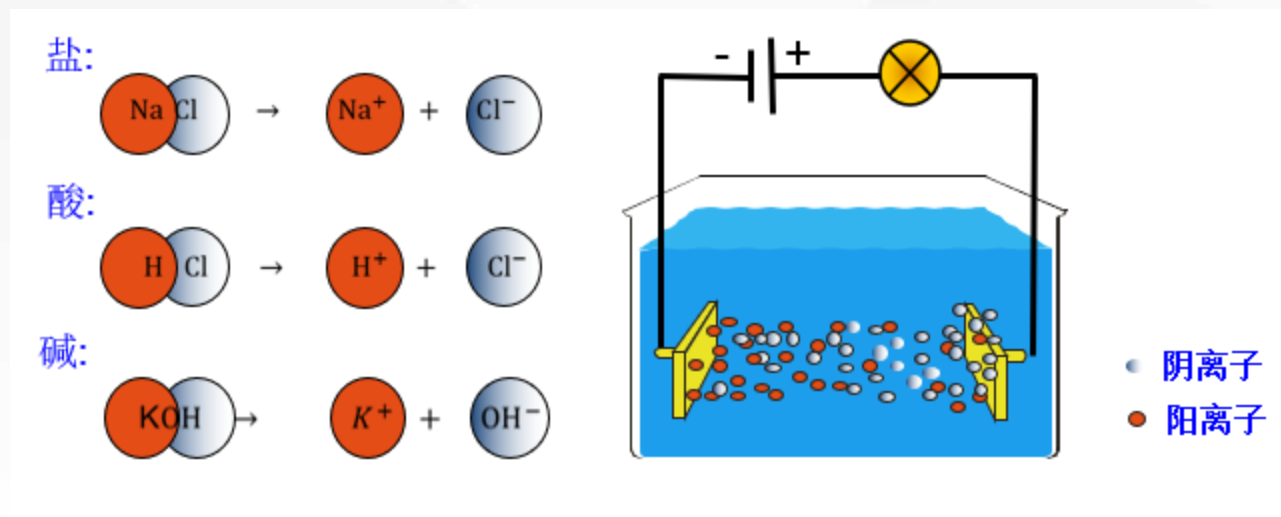
理论纯水在25度时的电导率, 0.05482μs/cm



## 测量液体中的电流流动

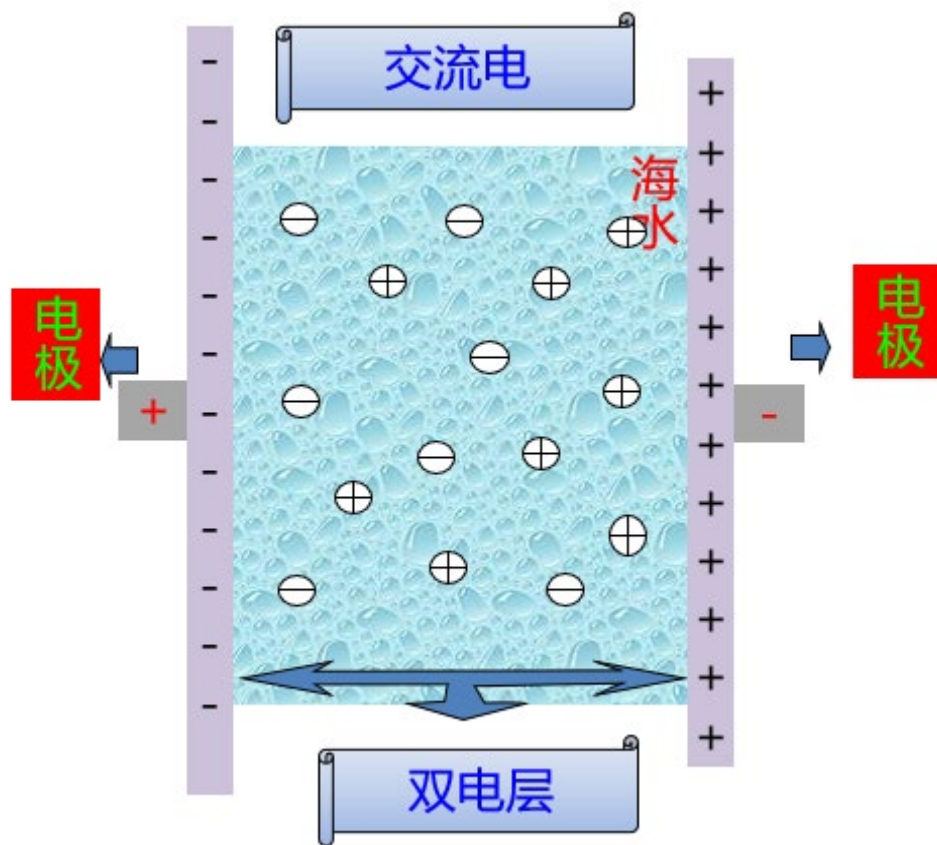
在电导体中，电流通过自由电子传递。

在离子导体（液体）中，电流的流动是通过自由离子产生的。自由离子构成的电解液的导电实质。



分子的电解产生带正电的离子（阳离子）和带负电的离子（阴离子）

# 电极型电导率传感器



灵敏度高

稳定性好

输出信号大

$100\mu S/cm$  以下

❁ 易被污染

❁ 易极化



# 电导率电极式传感器



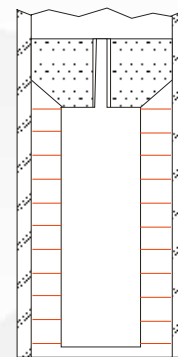
CLS12



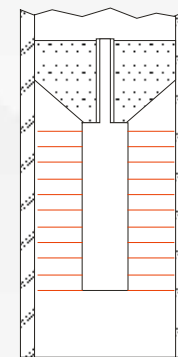
CLS15



CLS21



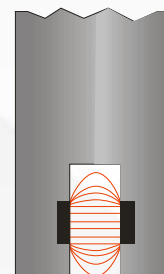
$c = 0,01/\text{cm}$



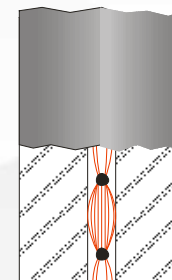
$c = 0,1/\text{cm}$

小电极常数:

- 极板面积大
- 极板间距小
- 用于测量低电导率



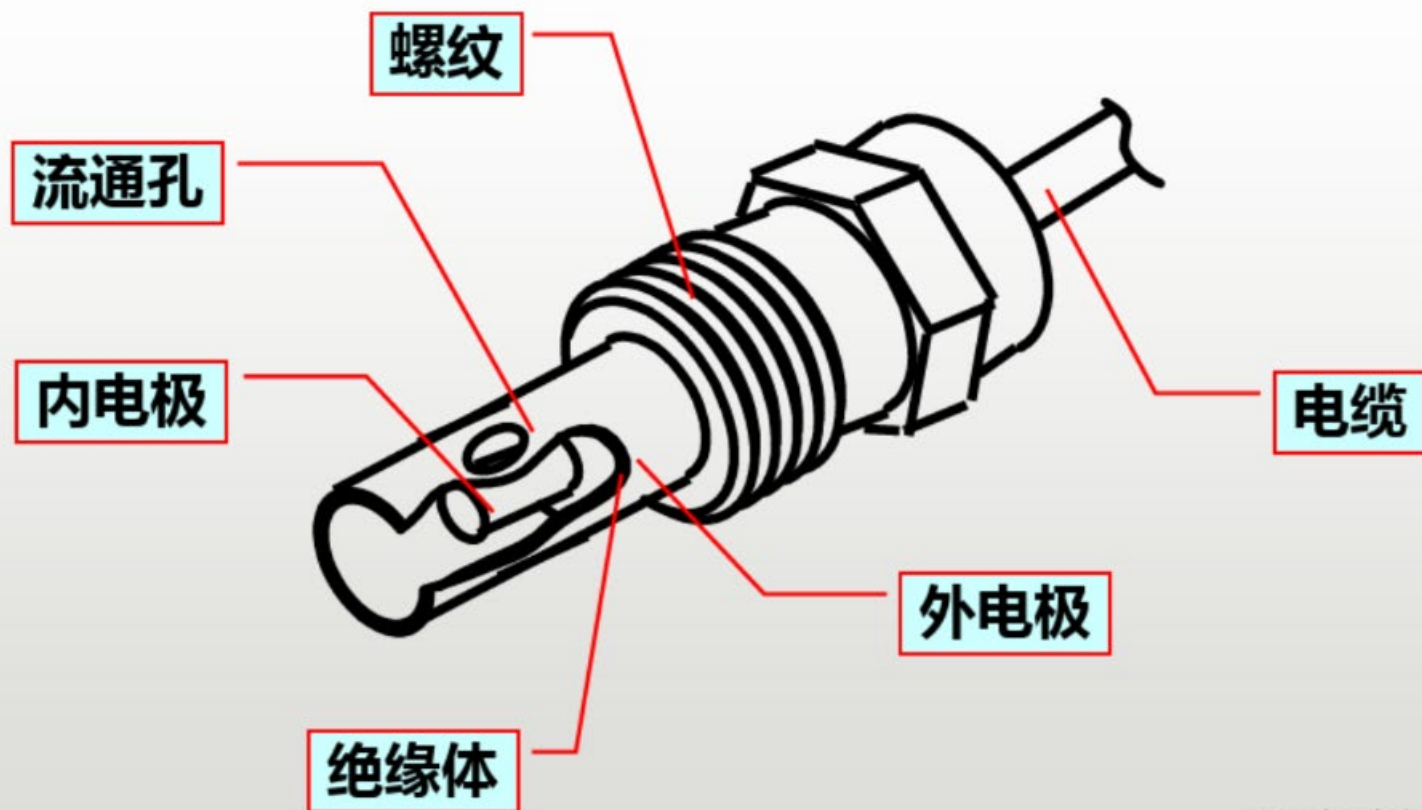
$c = 1/\text{cm}$



$c = 10/\text{cm}$

大电极常数:

- 极板面积小
- 极板间距大
- 用于测量中等电导率



@西坂s东川79K



**电极式电导率传感器**功能结构一般由激励电极和接收电极组成，激励电极产生激励信号在溶液里产生电场，再由接收电极将电场中的电信号接收并传导到信号放大电路，最后通过电路将信号转换为可识别的信号输出。

**电导池**的设计是电导率传感器设计的重要内容，设计原则是电极必须稳定，一般采用**铂金**作为电极材料；被测海水注入、排出电导池要流畅而不留余液和不产生气泡；电极面积尽可能大些，以减少电流密度减少极化效应。为增大电极有效面积，多采用**镀铂黑**的方法；电极间间距要长，以利于减少寄生电容；热交换要充分；电极在电导池中的位置要牢固；电极引线与电导池基体之间的烧结必须良好。

电极式传感器形式很多，根据电极数量由少到多主要分为：**两电极、四电极、七电极**，它们具有各自的测量原理和优缺点。

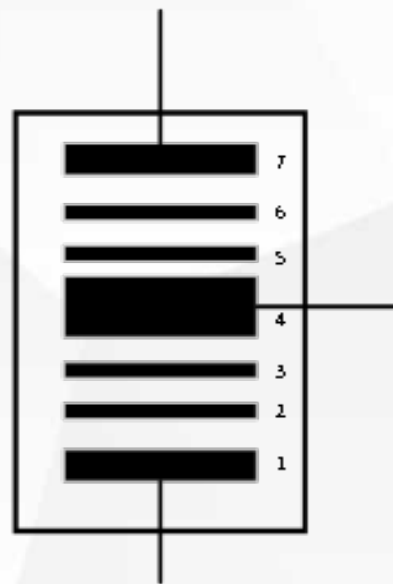
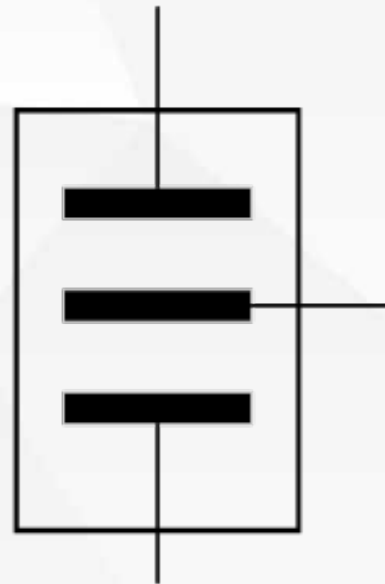
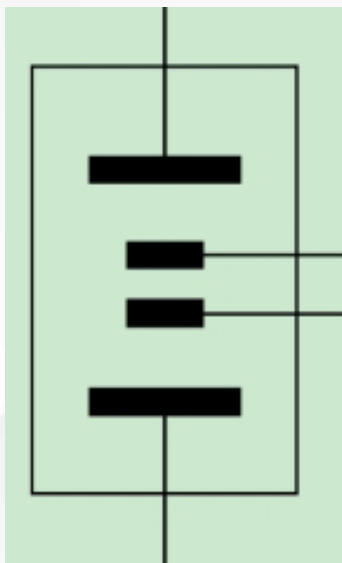
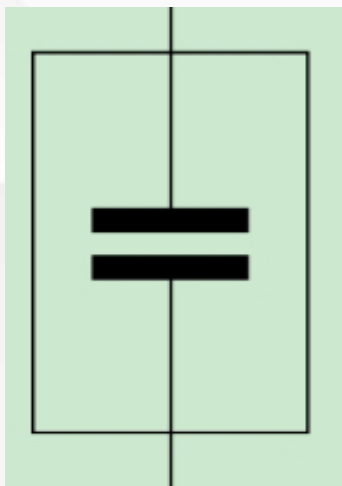
新蒸馏水电导率为0.05–0.2ms/m，存放一段时间后，由于空气中的二氧化碳或氨的溶入，电导率可上升至0.2–0.4ms/m；饮用水电导率在5–150ms/m之间；海水电导率大约为3000ms/m；清洁河水电导率约为10ms/m。电导率随温度变化而变化，温度每升高1℃，电导率增加2%，通常规定25℃为测定电导率的标准温度。

- 1.温度升高一度电导平均增加1.9% ，即

$$G_t = G_{25^{\circ}\text{C}} \left[ 1 + \frac{1.3}{100} (t - 25) \right]$$

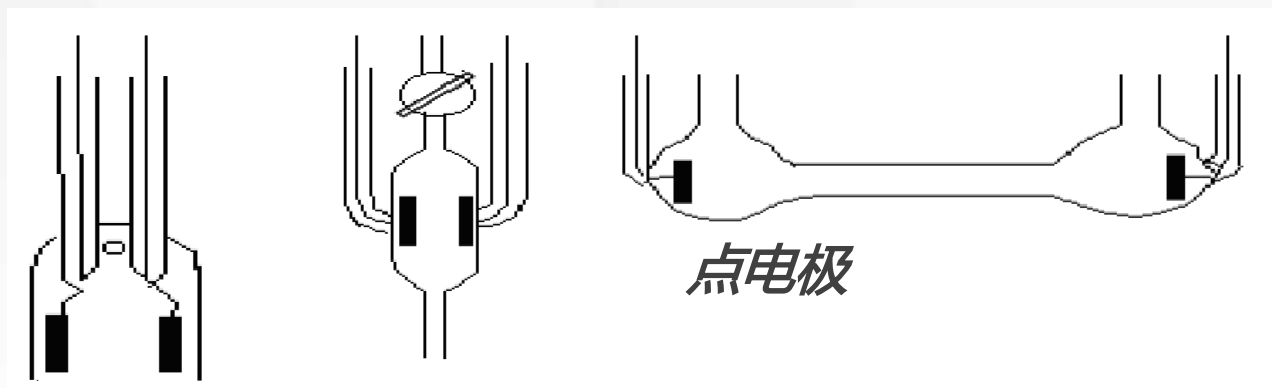
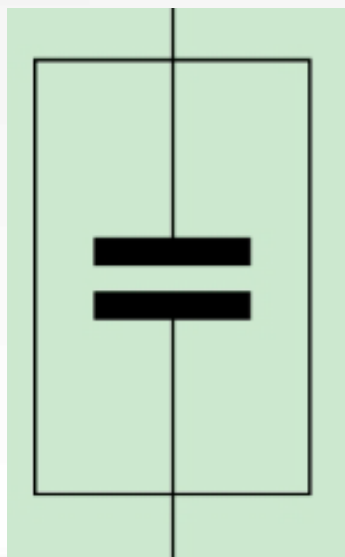
- 2.普通蒸馏水中常溶有和氨等杂质，故存在一定电导。因此实验所测得电导值是欲测电解质和水的电导之和。配制溶液需用电导水（电导率小于1us/cm）。处理方法是，向蒸馏水中加入少量高锰酸钾，用硬质玻璃烧瓶进行蒸馏。
- 3.铂电极镀铂黑的目的在于减少极化现象，且增加电极表面积，使测定电导时有较高灵敏度。铂黑电极不用时，应保存在蒸馏水中，不可使之干燥。

# 电极型电导率传感器

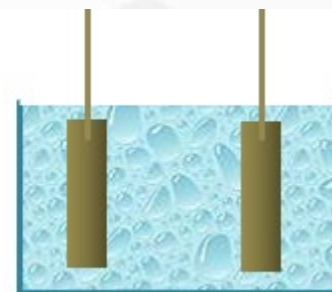
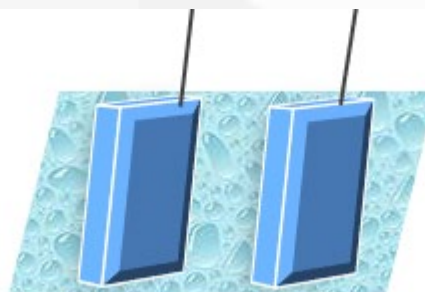


## 1、二电极电导率传感器

如图，三种形式的两电极电导池，将交流信号分别接到电极上，电导池全部浸入被测海水中便可实施测量，电极材料为稳定化的铂金（钛），电导池材料多采用石英玻璃。

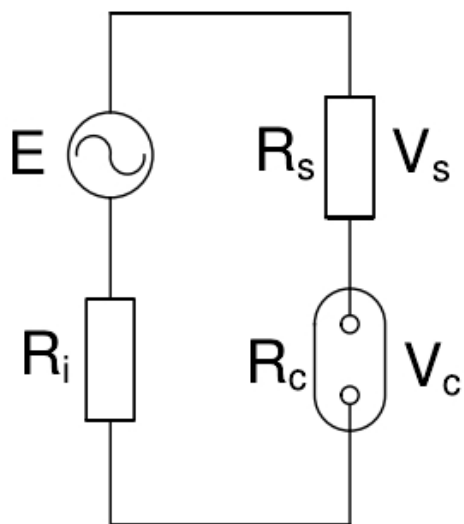


圆柱形电极



线电极





电路示意图

测量电路示意图，**E**是交流信号，**R<sub>c</sub>** 为海水等效电阻，**R<sub>i</sub>** 为交流源 **E** 内阻。海水的电导率 **γ** 可以通过测量出电流 **I** 和电压**V<sub>c</sub>**，根据下式求得

$$\gamma = \frac{I}{V_c} K$$

$$\gamma = \frac{V_s / R_s}{V_c} K$$

$$= \frac{V_s}{V_c R_s} K$$

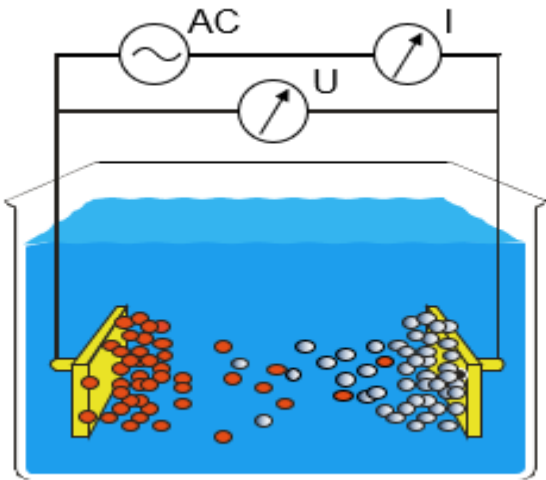
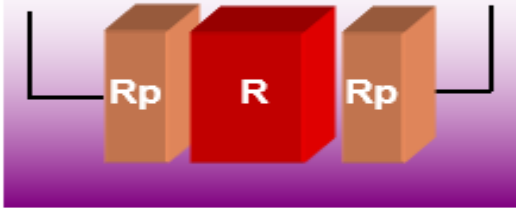
**K**为电导池常数。由于电极采用交流信号激励（目的减少电极极化效应），所以交流电流不方便测定。为了解决这一问题，在回路中串入一个标准电阻**R<sub>s</sub>**，只要测出**R<sub>s</sub>**上的电压降**V<sub>s</sub>** 和海水等效电阻**R<sub>c</sub>**上的电压降**V<sub>c</sub>**，溶液的电导率 **γ**

如果能使得**R<sub>c</sub>** 上的电压降保持恒定，即**V<sub>c</sub>**为常数，则只要测出流过**R<sub>c</sub>**上的电流，就可以计算出被测海水的电导率。**R<sub>s</sub>** 一定，测出**R<sub>s</sub>**上的电压降**V<sub>s</sub>**，可计算出流过**R<sub>c</sub>**上的电流。通过测量**V<sub>s</sub>**电压就可建立与电导率 **γ**的关系。



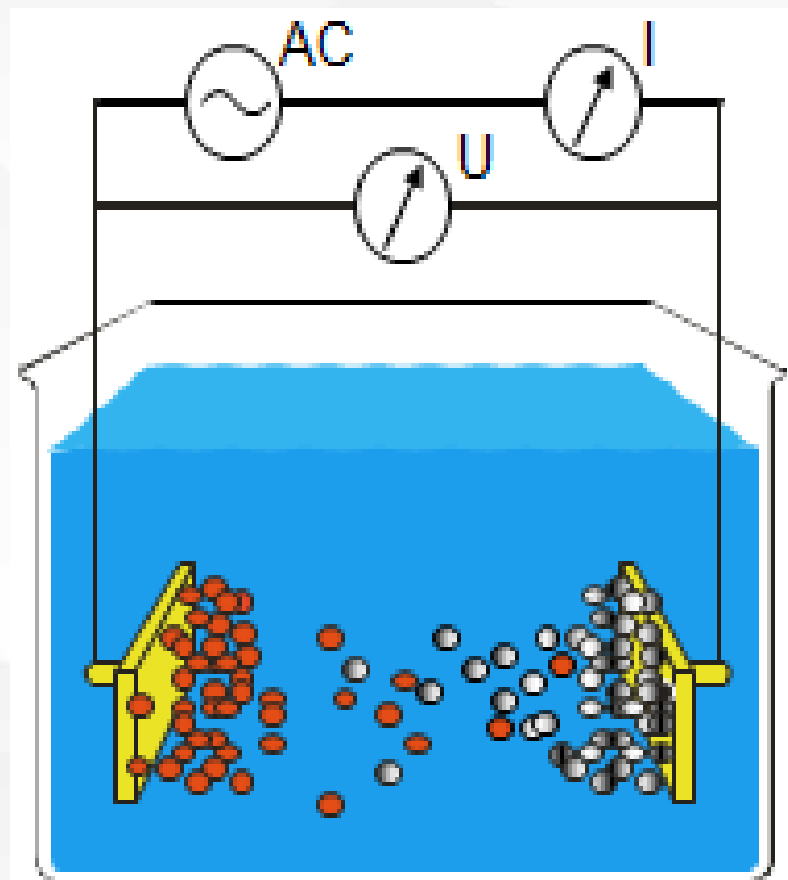
**电极极化：2种产生原因**

**1：离子在电极的表面转移电荷，电极的表面太小或者液体中的离子浓度太高，离子就无法全部进行交换，在电极的表面周围会形成离子团。**

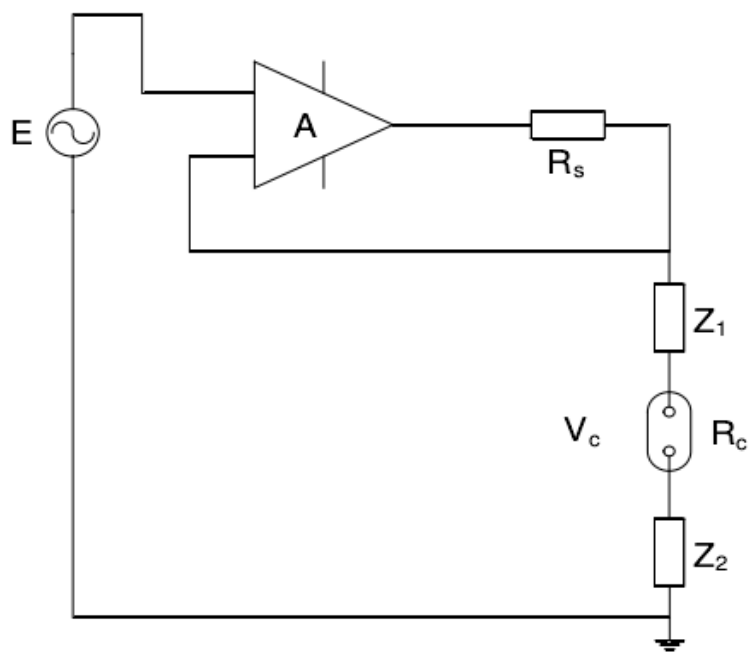


**2: 电极上有电流流过时, 溶液会发生氧化还原反应, 改变电极附近溶液的组成, 造成电极板电势偏离其平衡值, 产生极化现象。**

**采用高频交流电测定法, 可以减轻上述极化现象, 在电极表面的氧化和还原迅速交替进行, 其结果可以认为氧化或还原发生较小。**



利用电极测量溶液的电导率时，有电极极化的现象， $Z_1$ 、 $Z_2$ 为电极与电介质界面的极化阻抗，这时电压 $V_c$  已不单是 $R_c$  两端的电压降，而是包括了 $Z_1$ 、 $Z_2$  在内的电压降。

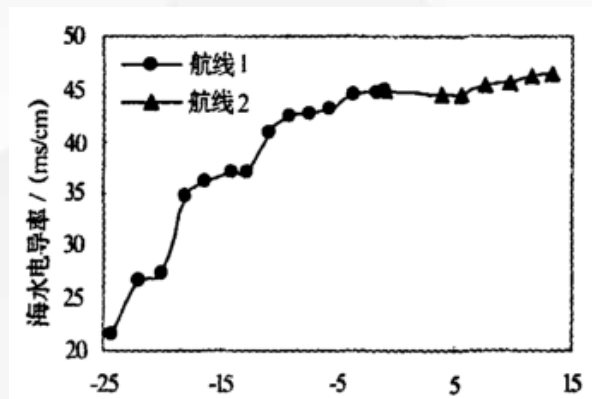
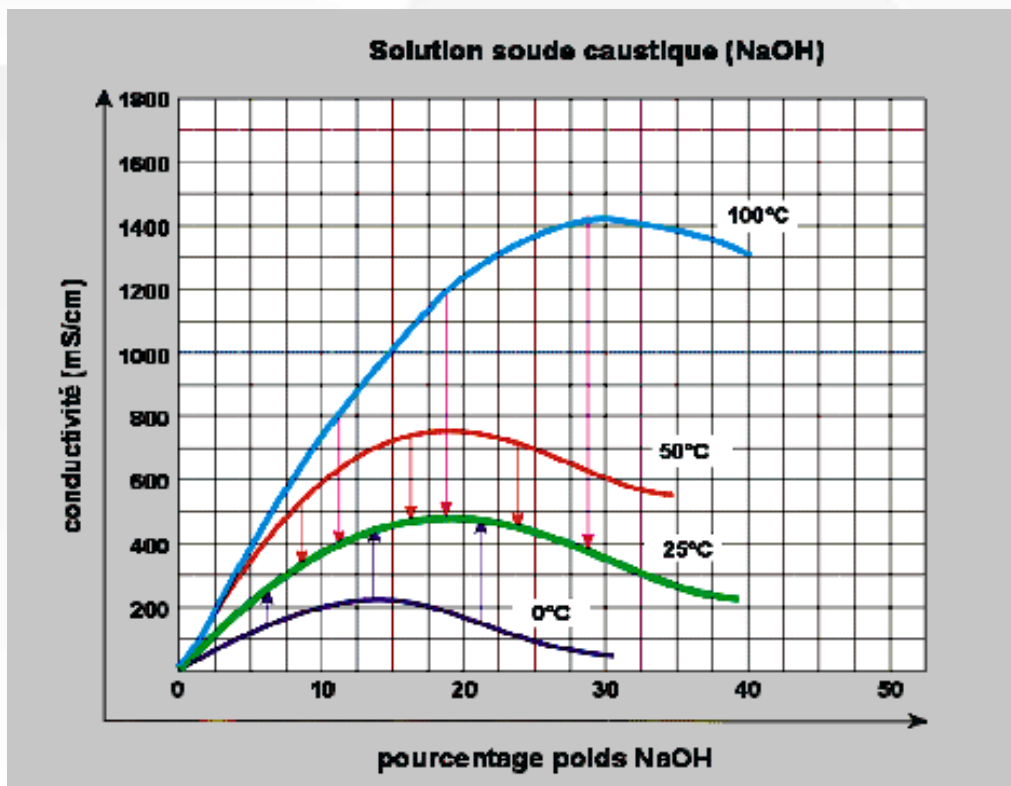


极化后的电路原理图

$$r = \frac{I}{V} \quad k \approx \frac{I}{E} \quad k$$

因为 $Z_1$  和 $Z_2$  是随着溶液电导率、电极材料、电路工作频率的不同而变化的，所以很难用计算的方法消除这种影响。电极的极化效应是两电极传感器难以克服的缺陷。

## 电极式电导率传感器特性

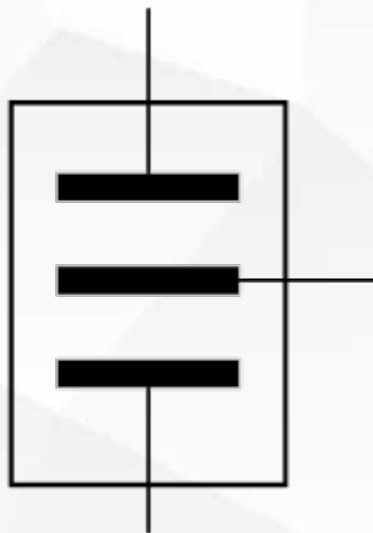


长江入海口段电导率变化



## 2、三电极电导率传感器

**三电极型电导池**是由一个中间电极和两个端电极组成。电导池测量原理是使电流由中间电极流向电导池待测液，电流从两端电极流出，通过计算两端电极之间的等效电阻，从而计算出待测液的电导率值。三电极电导率传感器具有极强的稳定性和抗干扰性，主要是因为在三电极电导池中，电场完全包含在中间电极与两端电极之间，使电场无泄漏。

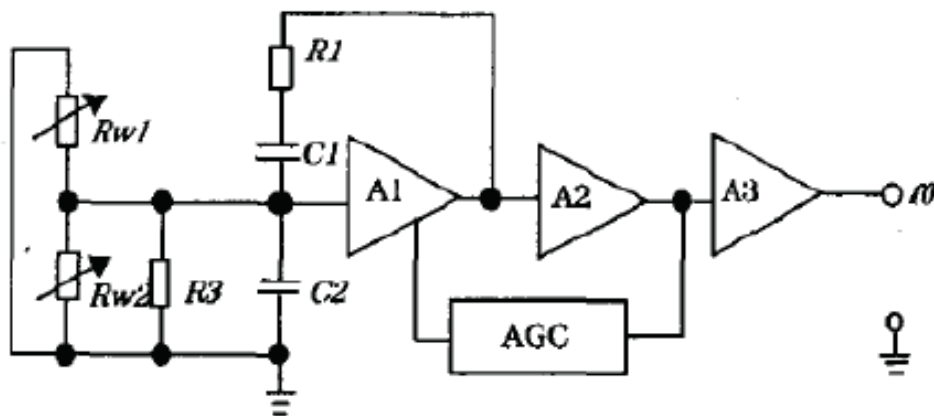


## 2、三电极电导率传感器



由于文式振荡器工作要求，电导池内的海水等效电阻不能太小，电导池是细而长，被测海水不易交换和时间常数比较大的问题。需要给电导池附加水泵，强迫海水按一定的流速通过电导池。这也增大了传感器整体尺寸和重量，增加了整机功耗。。

### 文式振荡器

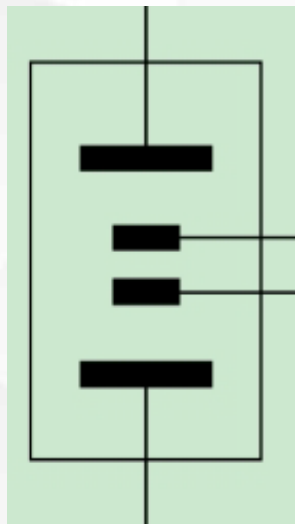


$$f = \frac{1}{2\pi \sqrt{R_1 C_1 C_2 (R_W // R_3)}}$$

### 3、四电极电导率传感器

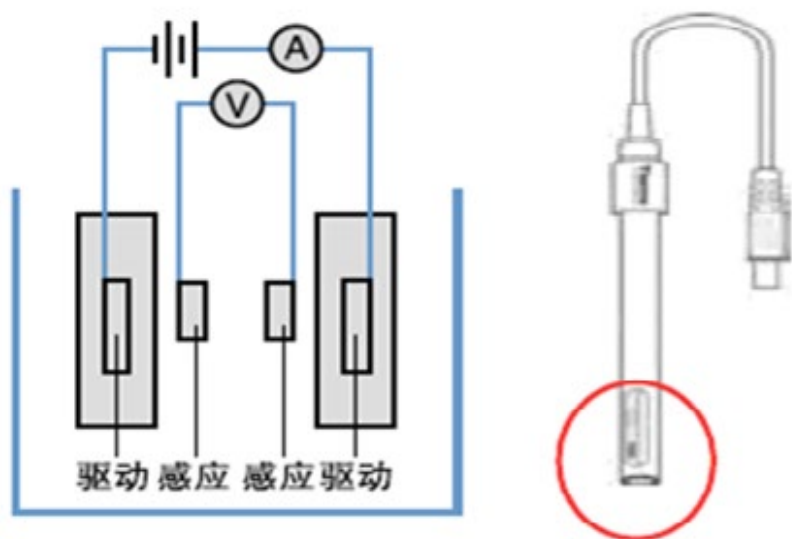
**四电极**型电导池是由两个电流电极和两个电压电极组成。

电流电极与电压电极是同轴制作。四电极电导池的**测量原理**是在电流电极两端施加一个交流信号并通过电流，测量时待测溶液从两个电流电极间通过，使得液体介质中建立电场，从而使两个电压电极之间产生电压，此时通过两个电流电极间的电流与待测液体电导率呈线性关系，根据此关系式计算出电导率值。四电极电导池的设计中把电流电极和电压电极分开，有效的避免极化阻抗的影响，是电极式电导率传感器研究领域的一大突破。





### 3、四电极电导率传感器

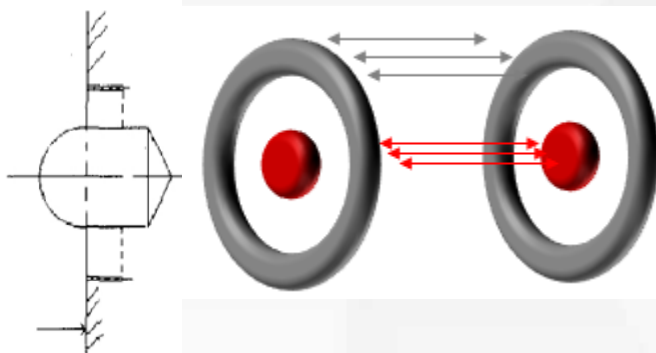
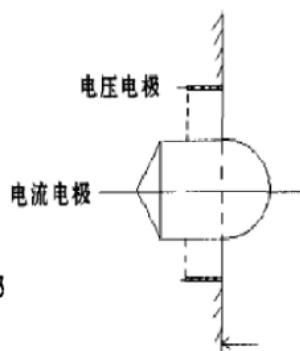
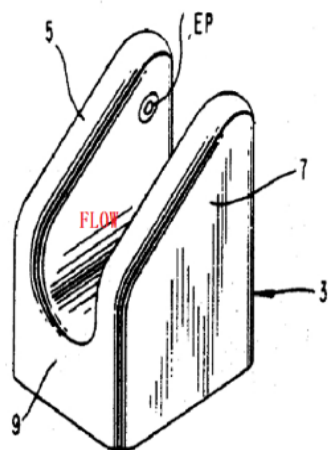


四环电导电极

四环电导电极是采用四环电位原理设计而成，四环电极能在更大的量程范围作精确测量。



## 环状4电极电导率传感器

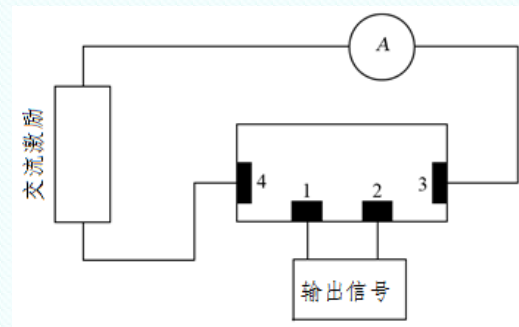
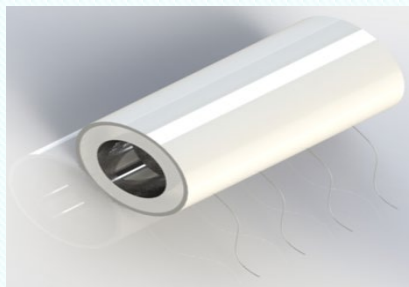
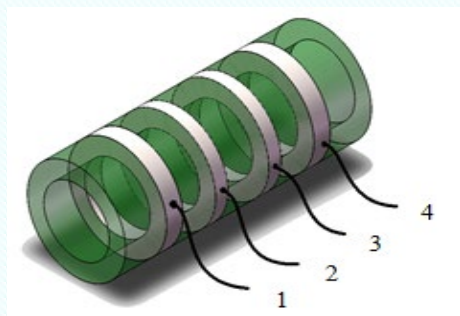


$$r = K/R_c = K \times I_c / V_c$$

$r$  是电导率， $K$  是传感器常数； $V_c$  为两个电压电极的电压差， $I_c$  为流过两个电极板间液体的电流。

传感器的电导率常数 $K$  与探头物理尺寸和几何形状有直接的关系，为了将热效应和其它环境影响减至最小，环状电压电极必须与圆形电流电极精确同心。如果电压电极发生轻微偏心，则电压电极就不位于等势面上，电极上的任何细微变化如污染等都会引起测量信号的漂移，对电极的加工精度要求很高。

# 四环电极式电导率传感器设计



## 芯体基本结构

A: 电导池选择石英材料，石英管；四个圆环形电极材料选择**钎氏合金**材料，引线选择铂丝材料，焊点焊接材料选择美国杜邦公司700℃烧结浆料，封接料采用450℃玻璃粉烧结浆料，外包封绝缘材料采用环氧绝缘树脂；

B: 石英管总长度32mm，内径8mm，外径12mm，每段宽度3-5mm；

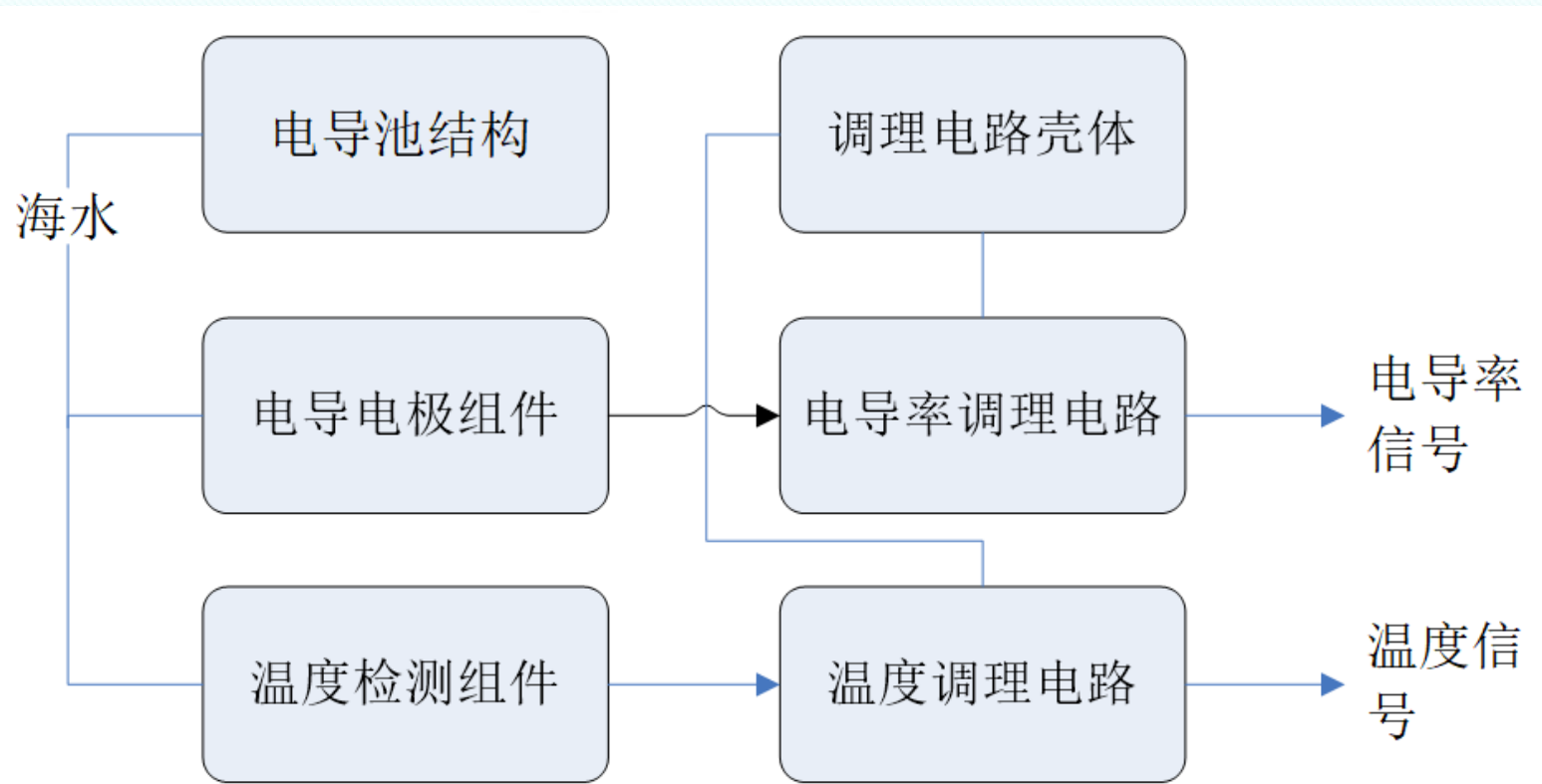
C: 四个圆环形钎氏合金电极环的内外径与石英管相同，宽度为1.5mm、2mm；

D: 电极环与铂引线烧结一起，实现信号引出；

E: 石英玻璃环与带有引导线的电极环通过玻璃料烧结粘接在一起，形成稳定结构体。

F: 芯体经树脂胶封装后，芯体引线部与海水绝缘，仅允许内壁与海水接触，外壁完全绝缘密封。

G: 上图1、4端施加外部电源激励，称为激励电极，也可称为电流电极，2、3为输出电极，称为感应电极，也可称电压电极。当海水从芯体内部流通时，会形成一个通路，即可测量通路内海水电导率。



**两电极与四电极的比较：** **两电极：**只有一组电极，在同一组电极之间施加电流并测量电压降。 **四电极：**由两个外驱动电极和两个内感应电极组成；在驱动电极间施加电流，在感应电极间测量电势差；感应电极间的电势差与溶液的电导率成正比。

四电极海水电导率传感器芯体可以将电压电极、电流电极分离开来，摒弃了二电极法的共用电极，感应电极间的电势差与驱动电极表面污染或极化无关，能有效得减少电极极化的不利影响。

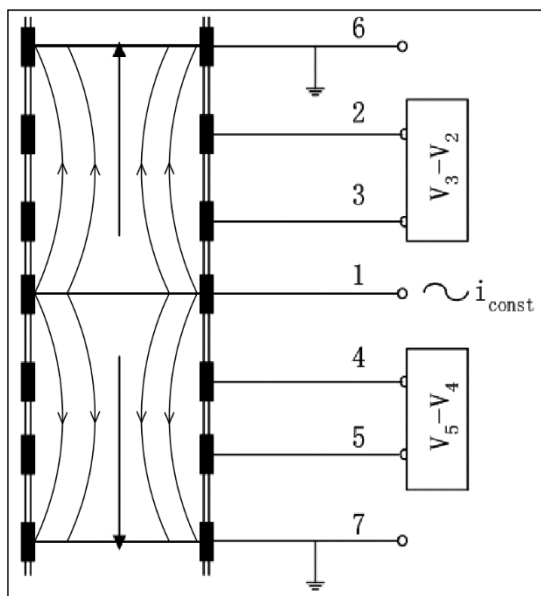
对于激励电极上所施加的激励源，可以选用交流恒压源或交流恒流源，同时应使电极间流过的电流尽可能小，减小电流热效应产生的温度影响。

## 4、七电极电导率传感器



七电极传感器的激励信号为一个恒流的交流信号 $i_c$ ， $i_c$ 接到中间电极1上，最外侧电极6和电极7接地，交流信号 $i_c$ 分别流向电极6和7，由于电极1上的激励信号 $i_c$ 为交流电流，在流向接地电极6和7的同时建立起感应电场。环形电极2、3、4、5分别位于不同的等势面上，从电极2、3之间和电极4、5之间取其电压降，被测海水电导率的高低决定了这两个电压值的大小。

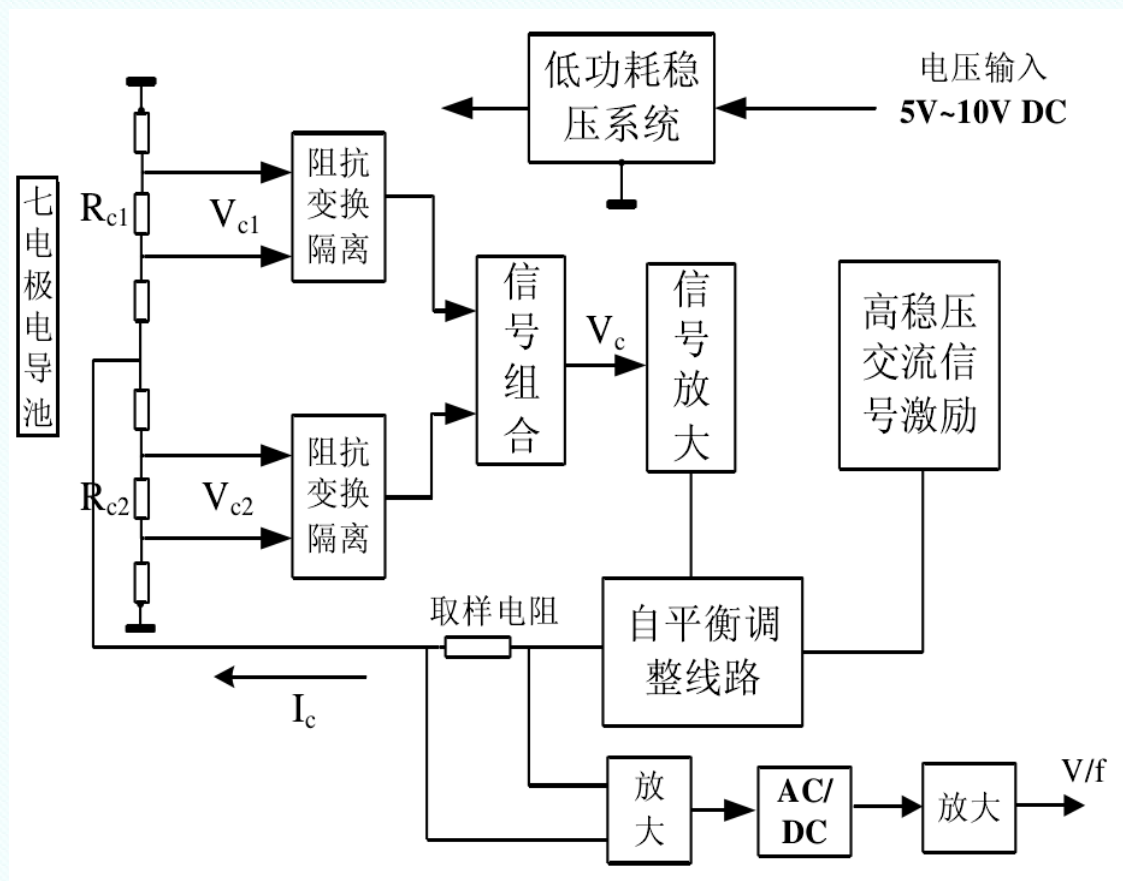
四电极传感器的测量原理是保持驱动电极上的电压不变，测量通过被测海水的交流电流来测量电导率，七电极传感器包含两对共四个电压电极，被测海水电导率信号通过四个电压电极来获得。七电极电导池总有七个环形电极，上下的六个电极以中间电极1为对称轴上下对称，两对电压电极上的电压在理论上相等，测量任意一个电压值都可以反应被测海水电导率。



受加工精度的制约，难做到上下电极对称，很难使两条支路的电流完全一致。如果传感器常数能做到保持不变，则两条支路电流之和就会为一个定值，通过分别测量电压电极2、3的电压 $V_{2-3}$ 和电压电极4、5的电压 $V_{4-5}$ ，取这两个电压之和再平均，即以 $V = (V_{2-3} + V_{4-5}) / 2$ 作为被测海水电导率信号的参数，利于减小测量误差。



七电极传感器电路原理， 电路同样采用交流电流激励， 分别从两对电压电极上取被测海水的电导率信号， 将这两个电压取平均值， 经过运放电路反馈调节， 实现闭环增益控制， 使得两个电压保持不变。 则被测海水的电导率与流过两对电压



$$r = \frac{K}{R_c} = K \frac{i_{const}}{V_c}$$

式中 $r$ 是电导率

$K$ 是传感器常数

$$V_c = V_{c1} + V_{c2}$$

$$R_c = R_{c1} + R_{c2},$$

$V_c$ 为 $R_c$ 两端电压降， $I_c$ 为流过两对电压电极的电流。



与四电极传感器相比较，七电极传感器在电导池两边最外端增加了环形接地电极，传感器内部海水被两端的接地电极屏蔽起来，外部环境的电磁干扰无法影响到传感器内部的被测海水。

与二电极传感器相比较，七电极传感器增加了两对共四个用于获取感应电压的电压电极，通过获取这两个电压来反应出被测试海水电导率信号。

七电极传感器避免了二电极传感器的极化影响和四电极传感器的加工精度影响，进一步提高了测量性能。



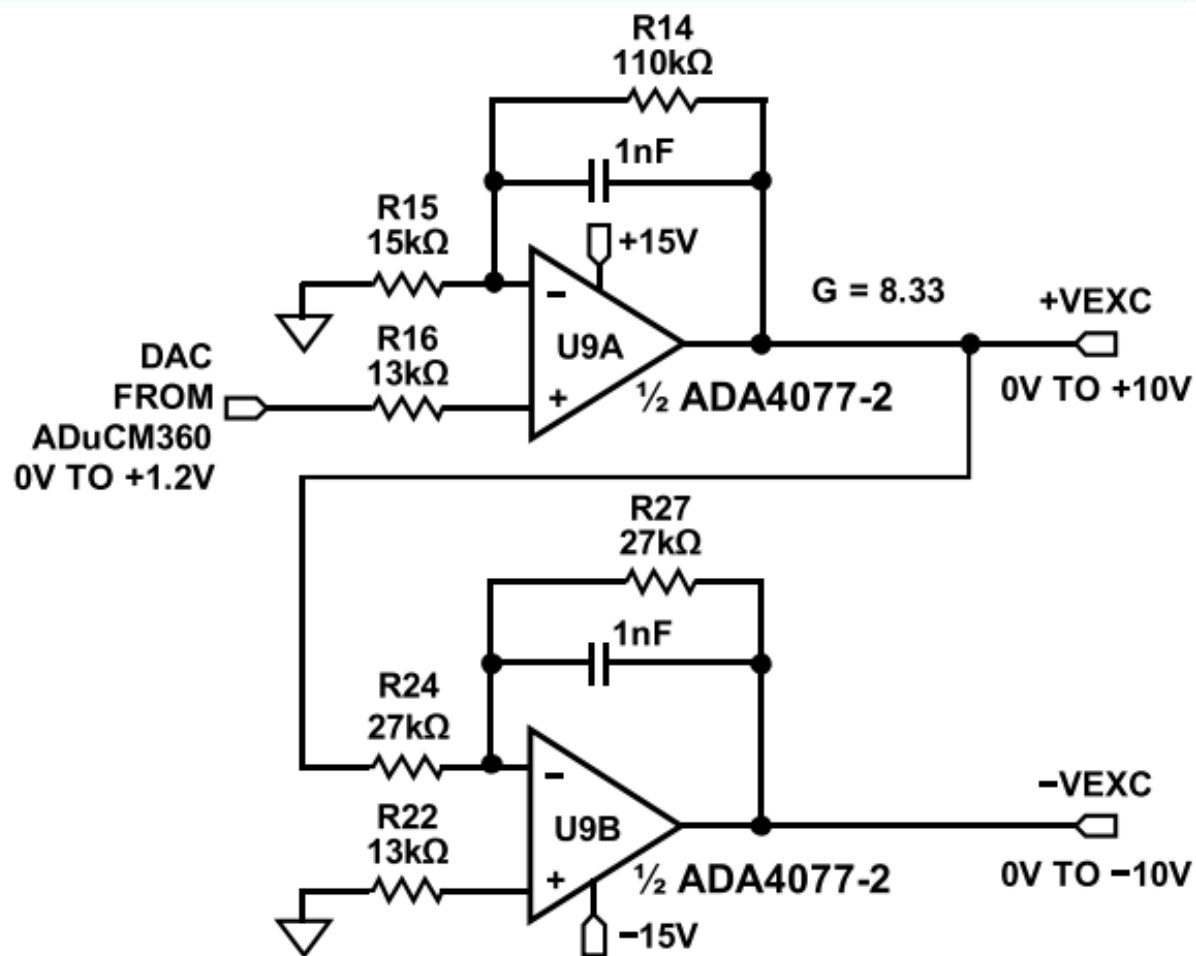


图2. 激励电压源