

引用格式:秦宏鹏,刘翔宇,陈娟. 溶解氧多参数智能补偿校正检测技术的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(3): 99–104.

QIN HongPeng, LIU XiangYu, CHEN Juan. Multi-parameter intelligent compensation correction detection technology for determination of dissolved oxygen[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(3): 99–104.

溶解氧多参数智能补偿校正检测技术的研究

秦宏鹏 刘翔宇 陈娟*

(北京化工大学 信息科学与技术学院, 北京 100029)

摘要: 根据 Clark 溶解氧传感器的工作原理,在对影响溶解氧传感器检测性能的温度、大气压、盐度等参数进行机理分析的基础上,通过实验对溶解氧传感器进行了以上参数的补偿校正,再将补偿后的溶解氧传感器检测值与碘量法检测值进行对比分析。结果表明,补偿后的溶解氧传感器与碘量法相比,测量值的相对误差小于 1%,且具有较高的精度、稳定性及抗干扰能力,能广泛应用于各种溶解氧的检测环境。

关键词: 溶解氧检测; 多参数补偿; 传感器

中图分类号: X832 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.03.015

引言

溶解氧(dissolved oxygen)是指在液态水中溶解的分子态氧气^[1],溶解氧浓度是水质检测、污水处理、食品发酵、水产和临床诊断等应用中的一个关键指标^[2]。一般饮用水溶解氧浓度不低于 6 mg/L^[3];生态系统中溶解氧浓度低于 4 mg/L 时,鱼类将因缺氧而窒息死亡^[4];食品发酵过程中控制适宜的溶解氧浓度是确保微生物生长的重要手段^[5];临床诊断中,可通过分析细胞中溶解氧浓度来了解细胞和器官组织的代谢状态^[6]。溶解氧浓度还是多种工业产品的关键参数,如啤酒生产中的糖化过程以及发酵过程对溶解氧的浓度都有严格的要求^[7];高压锅炉的供给水中,溶解氧浓度过高会使锅炉炉壁腐蚀,存在安全隐患^[8]。因此,对溶解氧浓度进行高精度检测具有重要的理论和实践意义。

目前,Clark 溶解氧电极是国内运用最为广泛的溶解氧检测电极,但是国内高精度的 Clark 溶解氧检测仪器主要采用国外进口产品(如哈希 Polymet-

ron 9582 溶解氧分析仪、梅特勒托利多 InPro 6900 (i)痕量极谱法氧气传感器)^[9],国内 Clark 溶解氧电极没有对影响电极精度的水体温度、水体氧气分压、大气压及盐度等因素进行综合校准补偿,导致检测精度和稳定性较差。

本文在对影响 Clark 溶解氧电极精度和稳定性的多种参数进行机理研究的基础上,运用有效的补偿方法设计了一种具有多因素校准补偿的 Clark 溶解氧传感器,该传感器克服了传统传感器的缺点,采用高度集成的 STM32 处理器,具有功耗低、检测精度高及稳定性好、响应速度快、线性度好、寿命长等优点。

1 传感器工作原理

溶解氧电极测量原理基于 Clark 电极法^[10]。本文的溶解氧传感器的结构原理如图 1 所示,它由工作电极(金质阴极)、辅助电极(银质阳极)及银保护电极(铂质保护电极)组成,3 组电极完全浸没在液态反应电解液中。在工作电极和辅助电极之间加上 0.6~0.8 V 的极化电压时,被测水样中的氧分子将通过透氧膜持续扩散到液态反应电解液中,并在工作电极上被还原;同时工作电极与辅助电极之间产生一个稳定的扩散电流,扩散电流的大小与工作电极表面反应的氧分子浓度成正比,通过测量扩散电流的大小便可知被测水样中氧的溶解浓度。此外,

收稿日期: 2018-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(61771034)

第一作者: 男,1994 年生,硕士生

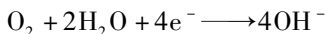
* 通信联系人

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

在铂质银保护电极与辅助电极之间施加了 -0.6 V 的保护电压,使得银保护电极能保证测量过程中的银电极、电解液中的电解质以及被测水样中的氧气均不被消耗,从而提高传感器的使用寿命,减小传感器的测量误差,节省经常更换电解液的人力成本。

上述反应过程的化学方程式为

工作电极-辅助电极



辅助电极-银保护电极

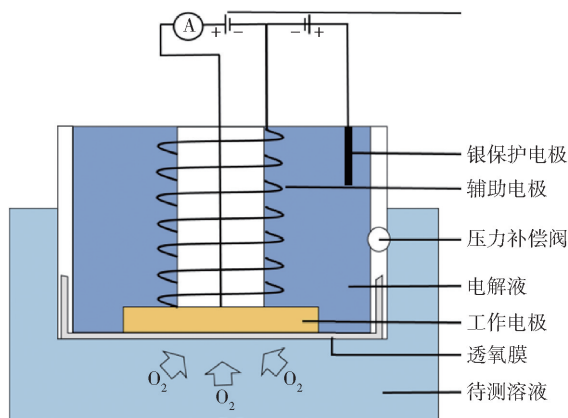


图1 溶解氧电极结构原理图

Fig. 1 Schematic of dissolved oxygen electrode structure

2 溶解氧检测的影响参数机理

2.1 温度

温度是影响溶解氧检测结果的主要参数^[11]。溶解氧传感器直接检测的并不是溶解氧的浓度,而是氧分压。气液平衡时,待测液体的溶解氧浓度与氧分压的关系为

$$p = H \times c \quad (1)$$

式中, p 为氧分压, kPa ; H 为 Henry 系数, 温度、盐度值改变时 H 也会改变; c 为溶解氧浓度, mg/L 。

2.1.1 温度与氧分压的关系

在饱和溶解氧水中,氧气在水中的分压与在空气中的分压相同。空气中的氧气分压为

$$p_{\text{O}_2} = (p_t - p_w \times h_r) \times c_{\text{O}_2} \quad (2)$$

式中, p_t 为实际大气压, kPa ; p_w 为该温度下的饱和水蒸汽压, kPa ; h_r 为相对湿度, 由于 h_r 对溶解氧测量影响很小, 所以这里取相对湿度为 100% ; c_{O_2} 为空气中氧气含量, 一般情况下取 21% 。

由式(2)可知,空气中的氧分压与饱和水蒸汽压有关,而饱和水蒸汽压又与温度有关。由水饱和蒸汽压的 Antoine 方程可知,饱和水蒸汽压与环境温度的关系为

$$\ln p_w = 9.3876 - \frac{3826.36}{T + 227.68} \quad (3)$$

式中, T 为环境温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

由图2中饱和水蒸汽压 p_w 和温度 T 的关系曲线可以看出,当温度在 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间时,饱和水蒸汽压力在空气中(1个标准大气压 = 101.325 kPa)的分压比很小($<4\%$),故在常温下,饱和水蒸汽对空气中的氧分压影响很小,可以忽略不计;但在高温的溶解氧检测环境中,需要对溶解氧传感器进行相关的氧分压环境温度补偿。

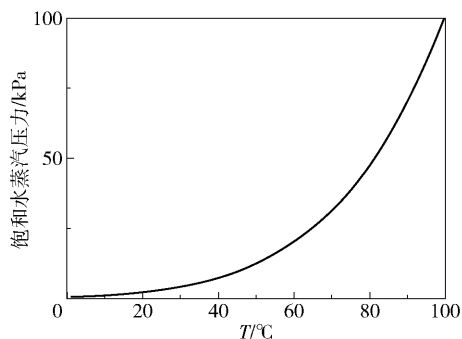


图2 饱和水蒸汽压 p_w 和环境温度 T 的关系

Fig. 2 Relationship between vapor pressure p_w and temperature T of the saturated water

2.1.2 温度与 Henry 系数的关系

Henry 系数是指在一定温度下溶解于定量液体中的气体量,它与溶液处于平衡时的该气体分压成正比。当空气中的氧分压不变时,水中的溶解氧浓度与 Henry 系数密切相关,而 Henry 系数与温度密切相关,氧气在不同温度水中的 Henry 系数不同,且与温度成正比。水温与 Henry 系数的关系为

$$H = H_0 + K(T_r - T_0) \quad (4)$$

式中, H_0 为初始温度下的 Henry 系数; K 为水温与 Henry 系数的比例斜率; T_r 为实际水温, $^{\circ}\text{C}$; T_0 为初始水温, $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.3 温度与扩散系数的关系

扩散系数是表示气体(或固体)扩散程度的物理量。在溶解氧电极工作时,被测水样中的溶解氧需要通过透氧膜进入到电极液中进行反应,因此可通过检测反应时扩散电流的大小来检测被测水样中的溶解氧浓度。随着溶液温度的升高,透氧膜的透氧能力增强,氧气在电解液中的扩散系数随之增大,

同时电解液中的电化学反应速度也变快。所以温度对扩散系数的影响最为显著。

在氧分压不变的情况下,溶解氧电极输出的扩散电流随着温度的升高而增大,这将造成检测结果的不准确,所以要对溶解氧电极输出的扩散电流进行补偿。根据阿伦尼乌斯定律(Arrhenius law),电极的输出扩散电流 I 与电极工作温度 T_w 的关系为

$$I = A p_{O_2} e^{\frac{\beta}{T_w}} + I_0 \quad (5)$$

式中, A 和 β 是两个常数,它们与电极的材料和结构有关; I_0 是被测水样氧分压为零时的电极响应电流, μA ; p_{O_2} 是被测水样中的氧分压, kPa 。

2.2 气压

由于溶解氧传感器直接检测的并不是溶解氧的浓度而是氧分压,因此当大气压变化时,势必会影响被测水样中的氧分压,从而使被测水样中的溶解氧含量发生变化,最终影响检测值的准确性。因此需要对气压参数进行补偿修正,大气压与饱和溶解氧浓度的关系为

$$c_{s1} = \frac{c_s \times (p_t - p_w)}{101.3 - p_w} \quad (6)$$

式中, c_{s1} 为实际大气压下的饱和溶解氧浓度, mg/L ; c_s 为标准大气压和被测温度条件下的饱和溶解氧浓度, mg/L ; p_t 为被测条件下的实际大气压, kPa ; 由于 p_w 的值相对 p_t 非常小,一般可以忽略。因此式(6)可改写为

$$c_{s1} = \frac{c_s \times p_t}{101.3} \quad (7)$$

2.3 盐度

盐度是指液体中溶解的无机盐的浓度。溶解氧的含量在被测水样中的浓度随着盐度的增加而减少,当盐度小于 $35 g/L$ 时,可认为被测水样中的溶解氧浓度和盐度呈线性关系,其关系式为

$$c_1 = c_{s2} - n \Delta c_1 \quad (8)$$

式中, c_1 为被测水样实际溶解氧浓度, mg/L ; c_{s2} 为蒸馏水中的饱和溶解氧浓度, mg/L ; n 为被测水样的盐度, g/L ; Δc_1 为盐度变化 $1 g/L$ 时溶解氧含量的变化, mg/L 。

3 溶解氧传感器补偿校正

3.1 传感器补偿硬件电路设计

补偿硬件电路主要包括溶解氧检测电路、温度补偿电路、盐度补偿电路和大气压力补偿电路。电路设计采用 STM32F103ZET6 芯片作为主控芯片,其补偿信号分别由温度电极、电导率传感器及大气压力传感器提供。STM32F103ZET6 芯片自带 12 位逐次逼近型的模拟数字转换器,最多支持 18 个通道,最多可测量 16 个外部和 2 个内部信号源。溶解氧电极检测被测水样的溶解氧浓度信号,检测到的信号通过电流转电压电路被转化为电压信号;温度电极检测被测水样的温度;电导率传感器检测被测水样的盐度;大气压力传感器检测被测水样所处大气环境的大气压值。测量过程中,被测水样的温度、盐度及大气压值被实时用于补偿溶解氧电极测量到的溶解氧浓度值,从而实现溶解氧的高精度检测。传感器补偿硬件电路总体设计如图 3 所示。

3.2 测试系统

实验测试系统结构图如图 4 所示,系统的核心部件包括密闭罐、电磁加热搅拌器和变送器。密闭罐中盛有 $1000 mL$ 蒸馏水,通过控制阀控制 N_2 和 O_2 的流量,经过气体混合罐将气体混合后通入蒸馏水中,通过改变气体控制阀的流量比来改变蒸馏水中的溶解氧含量,从而得到不同溶解氧浓度的水样,同时控制密闭罐中的大气压。电磁加热搅拌器带动转子转动使得溶解氧在水样中均匀分布,加热装置控

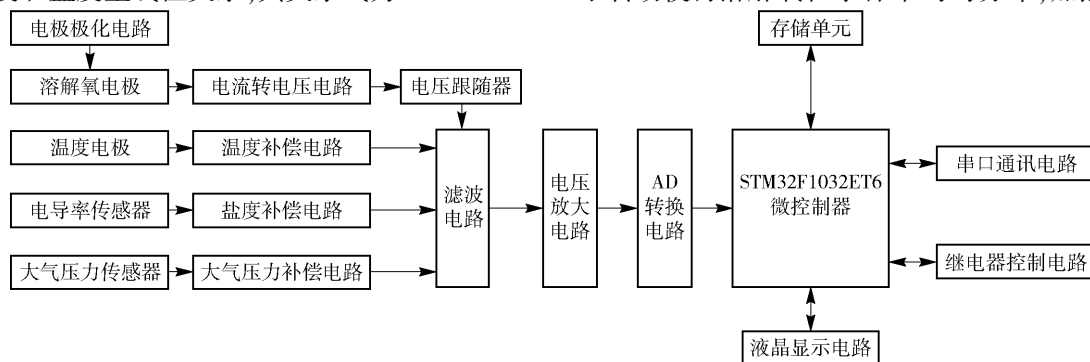


图3 补偿硬件电路结构图

Fig.3 Structure diagram of compensation hardware circuit

制被测水样的温度。变送器含有溶解氧检测电路、各参数补偿电路、滤波放大电路等,能将补偿后溶解氧传感器的检测值显示在液晶屏上,并通过上位机将检测信号传入计算机中保存分析。

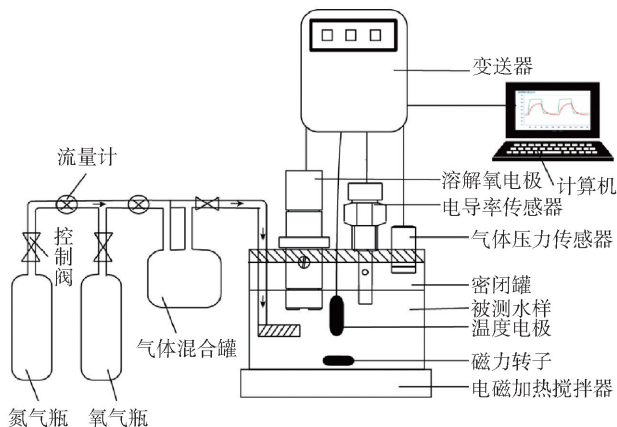


图 4 实验测试系统结构图

Fig. 4 Structure diagram of test system

3.3 补偿结果与分析

3.3.1 温度补偿

通过气体控制阀控制密闭罐中的气压为 1 个标准大气压 (101.325 kPa), 设置 c_{O_2} 为 0、20%、40%、60%、80%、100%, 然后将不同 c_{O_2} 的混合气体分别通入蒸馏水中, 磁力加热搅拌器控制水温为 5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃, 并进行搅拌使溶解氧分布均匀, 得到不同水温下 c_{O_2} 和溶解氧电极输出电压关系如图 5 所示。由图 5 看出, c_{O_2} 和溶解氧电极输出电压呈线性关系, 且水温越高, 斜率 k 的值越小。

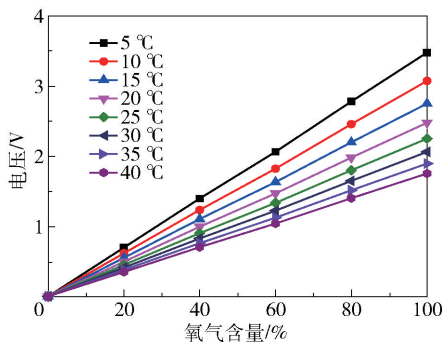


图 5 不同温度下溶解氧电极输出电压与 c_{O_2} 的关系

Fig. 5 Relationship between c_{O_2} and the dissolved oxygen electrode output voltage at different temperatures

温度补偿的关键在于找出不同温度下 c_{O_2} 与溶解氧电极输出电压之间线性关系的斜率 k 的变化规律, 并对其进行补偿。由图 5 得到斜率 k 随水温变化的拟合曲线如图 6 所示, 可以看出随着蒸馏水

温度的上升, 斜率 k 随之减小, 且减小幅度逐渐变缓。

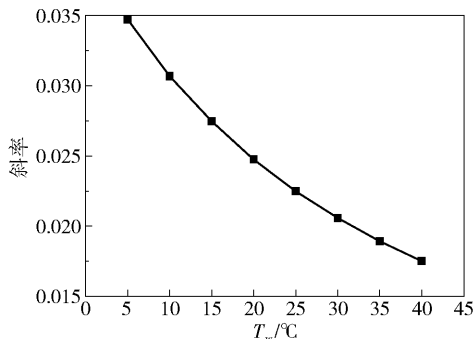


图 6 溶解氧电极输出电压直线斜率与水温 T_w 的关系

Fig. 6 Plot curve of output voltage straight slope k as a function of distilled water temperature T_w in the change of dissolved oxygen electrode

对曲线进行三次多项式拟合, 得到 k 与 T_w 的关系为

$$k = -2.5651 \times 10^{-6} \times T_w^3 + 0.2703 \times 10^{-6} \times T_w^2 - 0.0107 \times 10^{-6} \times T_w + 0.0002 \times 10^{-6} \quad (9)$$

3.3.2 大气压补偿

通过气体控制阀设置密闭罐中的气压 p_j 分别为 75 kPa、80 kPa、85 kPa、90 kPa、95 kPa、100 kPa、105 kPa、110 kPa, 将 100% 的 O_2 通入蒸馏水中, 用磁力加热搅拌器控制水温为 25℃, 并搅拌使溶解氧分布均匀, 得到不同气压下溶解氧电极输出电压与密闭罐中的气压关系如图 7 所示。

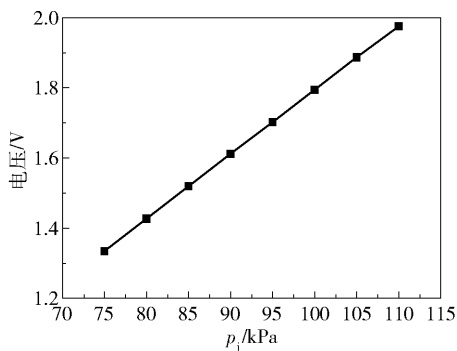


图 7 溶解氧电极输出电压值与 p_j 的关系

Fig. 7 Relationship between output voltage value and p_j of the dissolved oxygen electrode

对图 7 中直线进行拟合, 得到溶解氧电极输出电压 V 与密闭罐中的气压 p_j 的关系为

$$V = 54.5295 \times p_j + 2.1855 \quad (10)$$

3.3.3 盐度补偿

通过气体控制阀控制密闭罐中的气压为 1 个标

准大气压(101.325 kPa),将 100%的 O₂ 通入盐度分别为 0(蒸馏水)、5 g/L、10 g/L、15 g/L、25 g/L、30 g/L、35 g/L 的水样中(配制不同盐度的水样所用的无机盐为 NaCl),磁力加热搅拌器控制水温为 25℃,并搅拌使溶解氧分布均匀,得到不同盐度下溶解氧电极输出电压与盐度的关系如图 8 所示。

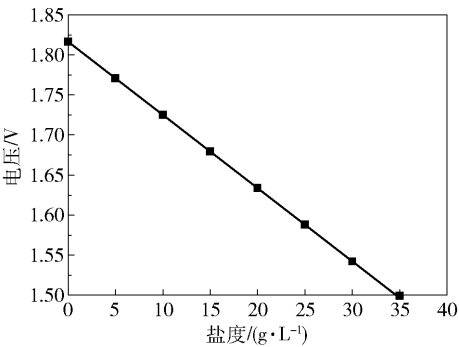


图 8 溶解氧电极输出电压与盐度的关系直线图

Fig. 8 Linear relationship between the output voltage value of the dissolved oxygen electrode and salinity

对图 8 中直线进行拟合,得到溶解氧电极输出电压 V 与盐度 n 的关系为

$$V = -109.4494 \times n + 198.7851$$

(11)

4 实验验证

由于碘量法检测溶解氧的浓度值不受温度、大气压、盐度的影响,且碘量法是国际公认的测定水中溶解氧的基准方法,所以将经过温度、大气压、盐度补偿后的溶解氧传感器检测的溶解氧浓度与碘量法结果进行对比分析,以评估补偿后溶解氧传感器的稳定性、精度及抗干扰能力。共进行 6 组实验,结果如表 1 所示。表 1 中实验用水分别为自来水(第 1 组)、河流水(第 2 组)、加入一定无机盐后的无机

表 1 溶解氧传感器检测值与碘量法检测值测试结果比较

Table 1 Comparison of test results for the dissolved oxygen sensor and iodometric test values

| 组号 | 溶解氧浓度/(mg·L ⁻¹) | | 相对误差/ % |
|----|-----------------------------|------|------------|
| | 溶解氧传感器 | 碘量法 | |
| 1 | 6.08 | 6.06 | 0.33 |
| 2 | 7.03 | 7.04 | -0.14 |
| 3 | 5.43 | 5.41 | 0.37 |
| 4 | 5.78 | 5.81 | -0.52 |
| 5 | 6.19 | 6.15 | 0.65 |
| 6 | 6.43 | 6.40 | 0.47 |

盐水(第 3 组和第 4 组)以及池塘水(第 5 组和第 6 组),且测量时间、天气、温度等参数均具有随机性,以模拟大自然中不同水质的干扰。

由表 1 可知,经过温度、大气压、盐度补偿后的溶解氧传感器检测不同水样的溶解氧浓度与碘量法的相对误差小于 ±1%,表明补偿后的溶解氧传感器具有较高的稳定性、精度以及抗干扰能力。

5 结论

本文基于溶解氧传感器的工作原理,在对影响溶解氧传感器检测性能的温度、大气压、盐度参数进行机理分析基础上,对溶解氧传感器的补偿硬件系统进行了设计,通过补偿实验得到了溶解氧传感器的温度、大气压、盐度的补偿公式,并将这些公式应用于溶解氧传感器的补偿中。最后,将补偿后的溶解氧传感器的不同水样检测值与碘量法的检测值进行对比分析,结果表明,补偿后的溶解氧传感器与碘量法测量值的相对误差小于 1%,具有较高的稳定性、精度及抗干扰能力,表明本文成果能广泛应用于各种溶解氧的检测环境。

参考文献:

[1] 中华人民共和国环境保护部. 水质溶解氧的测定电化学探头法: HJ506—2009 [S]. 北京: 北京出版社, 2009.

Environmental Protection Department of the People's Republic of China. Water quality-determination of dissolved oxygen-electrochemical probe method: HJ506—2009 [S]. Beijing: Beijing Publishing House, 2009. (in Chinese)

[2] LUO J, DZIUBLA T, EITEL R. A low temperature co-fired ceramic based microfluidic clark-type oxygen sensor for real-time oxygen sensing[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 240: 392-397.

[3] 尚景玉, 唐玉宏. 溶解氧传感器研究进展[J]. 微纳电子技术, 2014, 51(3): 168-175.

SHANG J Y, TANG Y H. Research of the dissolved oxygen sensor[J]. Micronanoelectronic Technology, 2014, 51(3): 168-175. (in Chinese)

[4] HAIDER H, ALI W. Evaluation of water quality management alternatives to control dissolved oxygen and un-ionized ammonia for Ravi river in Pakistan[J]. Environmental Modeling & Assessment, 2013, 18(4): 451-469.

[5] GARCÍA-FERNÁNDEZ I, FERNÁNDEZ-CALDERERO I, POLO-LÓPEZ M I, et al. Disinfection of urban efflu-

- ents using solar TiO_2 , photocatalysis: a study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix[J]. *Catalysis Today*, 2015, 240(2): 30–38.
- [6] LEE J H, LIM T S, SEO Y, et al. Needle-type dissolved oxygen microelectrode array sensors for in situ, measurements[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2007, 128(1): 179–185.
- [7] 邱发强, 舒迪, 祁欣, 等. 数字式微量溶解氧传感器的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2012, 39(3): 109–113.
- QIU F Q, SHU D, QI X, et al. Determination of trace amounts of dissolved oxygen using a digital analytical sensor[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science)*, 2012, 39(3): 109–113. (in Chinese)
- [8] QI X, SHU D, QIU F Q, et al. Study of digital dissolved oxygen analytical sensor of ppb-level[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(11): 4279–4286.
- [9] 赵学亮, 李帅伦, 李杰. 多源信息融合高精度溶解氧检测技术的研究[J]. *仪表技术与传感器*, 2017(2): 89–92.
- ZHAO X L, LI S L, LI J. High precision dissolved oxygen measuring method based on multi-source information fusion[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2017(2): 89–92. (in Chinese)
- [10] WANG T Y, FAN S J, ERDMANN R, et al. Detection of ferrocene methanol and molecular oxygen based on electrogenerated chemiluminescence quenching at a bipolar electrode[J]. *Langmuir*, 2013, 29(51): 16040–16044.
- [11] 张国城. 溶解氧测定仪温度补偿原理及其检定方法[J]. *中国计量*, 2010(11): 86–88.
- ZHANG G C. Principle and verification method of temperature compensation for dissolved oxygen analyzer [J]. *China Metrology*, 2010(11): 86–88. (in Chinese)

Multi-parameter intelligent compensation correction detection technology for determination of dissolved oxygen

QIN HongPeng LIU XiangYu CHEN Juan*

(College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Using the working principle of a Clark dissolved oxygen sensor and a mechanistic analysis of the parameters—such as temperature, atmospheric pressure and salinity—which affect the detection performance of the dissolved oxygen sensor, a compensated correction of temperature, atmospheric pressure and salinity parameters of a dissolved oxygen sensor has been performed experimentally. The value given by the dissolved oxygen sensor after the compensation was compared with the values given by the iodometric method. The results show that the compensated dissolved oxygen sensor has a relative error of less than 1% compared with the iodometric method, and has high accuracy, stability and anti-interference ability. Thus it can be widely used in various dissolved oxygen detection environments.

Key words: dissolved oxygen detection; multi-parameter compensation; sensor

(责任编辑:汪 琴)