

成分分析仪器

上册

周昌震 編著



机械工业出版社



71.92
07.2
1

成分分析仪器

上册

周昌震編著



机械工业出版社

本书比較全面地介紹了各种成分分析仪器，并着重闡述了仪器的作用原理、基本組成元件及环节、影响仪器測量精度和灵敏度的因素以及其解决的办法等。

全书共有二十章，分上下两册出版。上册主要内容有：化学式气体分析器，热导式气体分析器，氧气分析器，紅外線成分分析仪器，电导式成分分析仪器，pH计，湿度、密度和粘度測量，放射性同位素成分分析仪器等。

本书可供从事成分分析仪器工作的工程技術人員閱讀，亦可供高等学校有关专业的师生參考。

成分分析仪器

上 册

周 昌 震 編 著

*

机械工业出版社出版（北京苏州胡同141号）

（北京市书刊出版业营业許可証出字第117号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ • 印张 $11 \frac{7}{16}$ • 字数 302 千字

1965 年 8 月北京第一版 • 1965 年 8 月北京第一次印刷

印数 0,001—5,000 • 定价（科六）1.70 元

*

統一书号：15033 • 3689

序 言

成分分析仪器是一門比較年輕的科学。由于它在工业生产及科研实践中日益显示出其独特的优越性及重要性,引起了普遍重視,因此最近几年来发展十分迅速。

随着成分分析仪器的发展,設計和使用部門都迫切需要有关的技术資料,高等学校也需要这方面的教学参考书。但是,到目前为止,比較系統而又全面地介紹成分分析仪器的书籍还很少。有的仅对仪器的原理及結構作一般性的叙述,其內容的深度、广度,以及对仪器的特性分析等,頗感不足,难以滿足讀者的需要。

本书本着充分利用和綜合国内外有关的文献資料,尽量作深入地闡明,特别是对影响仪器的质量指标,如精度、灵敏度及滞后等因素,不仅进行了具体分析,并且还提出了一些解决的具体措施,以便于从事这类仪器的設計工作者及使用工作者参考,同时也便于高等学校在教学中参考。

但是,由于作者水平所限,不一定能完全体现这个意图,錯誤之处也在所难免,敬望讀者指正。

由于成分分析仪器的种类繁多,所以本书分为二十章,以上下两册出版。上册由我負責編写,主要內容,包括化学式气体分析器、热导式气体分析器、氧气分析器、紅外綫分析器、电导式分析器、氢离子浓度(pH)測量及 pH 計、湿度測量、密度測量、粘度測量及放射性同位素分析器等。对于质谱仪、色譜仪、极譜仪等內容拟編入下册。

本书在編写过程中,朱自滿工程师給予了热情支持和帮助,并且审閱了全部內容,提出了許多宝貴意見。刘豹先生、李光泉同志、胡滿江同志及黎厚原同志也給予了积极地鼓励和支持,在此謹表示衷心感謝。

作 者 1962 年 10 月

目 次

序言

緒論	1
----	---

1. 发展成分分析仪器的意义	1
2. 成分分析仪器的分类	7
3. 成分分析仪器的基本組成部分	9
4. 国内外成分分析仪器的现状及发展趋势	11

第一章 化学式气体分析器	13
--------------	----

1. 吸收式气体分析器	13
(一)ΓА-СХ-1 型吸收式气体分析器(14)	
(二)ΓД-3 型自动化学式气体分析器(16)	
(三)搖摆式自动化学气体分析器(20)	
(四)自动平衡式連續化学气体分析器(25)	
2. 热化学式气体分析器	28
(一)ТХ-2010 型自动气体分析器(29)	
(二)СО+Н ₂ 分析器(31)	
3. 比色式气体分析器	34
(一)比色式气体分析器的基本原理——比尔定律及光电效应(34)	
(二)光电比色式成分分析仪器的結構簡介及特性分析(40)	

第二章 热导式气体分析器	52
--------------	----

1. 基本原理及发送器参数的分析	52
(一)基本原理(52)	
(二)发送器参数的分析(54)	
2. 測量系統	59
3. 发送器結構分析	63
(一)发送器的結構形式(63)	
(二)关于发送器內电阻絲的支承方法(65)	
(三)关于室壁溫度 t_{cm} 的影响及其消除問題(66)	
4. ΓЭУК-21 型 CO ₂ 分析器	68
(一)发送器(68)	
(二)供电及測量系統(69)	
(三)ΓЭУК-21 型分析器的結構系統(70)	
(四)ΓЭУК-21 型分析器的动态特性(74)	
5. ТКГ-5 型氨气分析器	78
(一)发送器(78)	
(二)气流系統(79)	
(三)供电、測量及恒温系統(81)	
6. ТП 型热导式分析器	85

第三章 氧气分析器	91
1. 磁性氧气分析器	92
(一)利用热磁效应的氧气分析器(94)(二)磁力机械式氧气分析器(133)	
2. 去极化式微量氧分析器	136
(一)关于极化和去极化的基本概念(136)(二)作用原理(137)(三)发送器(138)(四)ДЛП5-52型微量氧分析器的电气系统(140)	
第四章 红外线成分分析仪器	142
1. 概述	142
(一)关于红外线的基本知识和应用的原理(142)(二)红外线气体分析器的分类(146)	
2. 红外线气体分析器的基本元件	149
(一)红外线辐射光源(149)(二)窗口透明材料(151)(三)接收气室中的感受元件(检知器)(152)	
3. 几种典型的工业用红外线气体分析器	157
(一)INFRALYT红外线气体分析器(157)(二)ГПП型红外线气体分析器(161)(三)OA型红外线气体分析器(166)(四)三光柱式红外线气体分析器(170)	
4. 有关红外线气体分析器灵敏度的几个问题	171
(一)接收气室的尺寸(172)(二)接收气室内所充气体的成分问题(173)(三)关于光束的调制频率问题(175)	
5. 关于选择性及提高选择性的方法	177
(一)选择性及选择性系数(177)(二)提高选择性的方法(181)	
6. 双光束红外线气体分析器的误差分析及工作气室最佳长度的决定	184
(一)气体特性(185)(二)误差分析(185)(三)关于“无用辐射”的影响及误差的实际计算式(189)	
第五章 电导式成分分析仪器	191
1. 基本原理	191
(一)关于电阻率和电导率的概念(191)(二)当量电导(192)(三)关于浓度与电阻或电导之间的关系(192)	
2. 电导池的结构和温度的影响	194
(一)电导池的结构(194)(二)温度的影响(197)	
3. 电导式浓度计的溫度补偿	199
(一)串联电阻补偿法(199)(二)将补偿电阻接入测量电桥上的补偿法(200)(三)A. M. 屠利庆温度补偿法(203)	

4. 电导式分析器的刻度方法及电极常数	206
5. P3C-106 型盐量计	208
(一) 取样部分(209)(二) 发送器及有关附件(210)(三) 测量系统(211)	
6. DD-5 型硫酸浓度计	213
(一) DD-5 型硫酸浓度计的工作系统(214) (二) 发送器部分(215) (三) 测量电路系统(216)	
7. 非接触电导式浓度计——电磁浓度计	219
(一) 作用原理(220) (二) 温度影响及灵敏度(222) (三) 电磁浓度计的测量系统和发送器主要参数的计算(223)	
第六章 氢离子浓度(pH)测量及 pH 计	231
1. 基本原理	231
(一) 酸碱性、氢离子浓度与 pH 值(231) (二) 电极电位与原电池的概念(232)	
(三) 标准电极电位与氢电极(236) (四) pH 值与原电池电动势之间的关系(237)	
2. 测量 pH 值用的电极	240
(一) 参考电极(241) (二) 工作电极(243)	
3. 测量线路及二次仪表	251
(一) 测量线路(251) (二) 二次仪表(253)	
4. 温度补偿	261
(一) 并联温度自动补偿系统(263) (二) 双桥式温度自动补偿系统(264) (三) 利用等位点特性的温度自动补偿系统(265)	
5. 在特殊条件下测量 pH 值的问题	267
(一) 在高温下测量 pH 值的问题(268) (二) 在高压下测量 pH 值的问题(269)	
(三) 关于测量强酸及强碱性溶液 pH 值的问题(270)	
第七章 湿度测量	271
1. 固体物质的湿度测量	271
(一) 湿度的基本概念及测量方法分类(271) (二) 电导式湿度计(273) (三) 电容式湿度计(281)	
2. 气体的湿度测量	293
(一) 气体的湿度及其测量方法(293) (二) 干湿温度差湿度测量法(295) (三) 露点法(299) (四) 利用某些物质的电气性质随气体湿度变化的气体湿度计(302)	
第八章 密度测量	306
1. 浮筒式密度计	306

VIII

(一) 漂浮筒式密度計(307)(二) 浸沒浮筒式密度計(309)	
2. 靜壓力式密度計	311
(一) 具有溫度自動補償的密度計(311)(二) 吹氣式密度計(312)(三) 漿液密度(重度)計(315)	
3. 放射性同位素密度計	321
(一) 關於輻射源能量的選擇(322)(二) 關於輻射源活性的選擇及放置方法(323)(三) 補償式放射性同位素密度計(325)	
第九章 粘度測量	328
1. 落球式粘度計	329
2. 表面摩擦力式粘度計	332
3. 振動式粘度計	335
第十章 放射性同位素成分分析儀器	338
1. 基本知識	338
(一) 核輻射及其與物質的相互作用(338)(二) 輻射接收器(340)	
2. 利用 α 輻射電離的成分分析儀器	342
(一) 綫性區(343)(二) 飽和區(345)	
3. 利用 β 輻射逆散射的成分分析儀器	346
4. γ 輻射吸收式成分分析儀器	348
5. 利用放射性同位素作多組份混合物分析的成分分析法	352
參考文獻	354

緒 論

研究辨別各種物質、材料與制件的成分、構造和性能的技术科学,已有了上千年的历史。它从比色、比味、比重等宏观分析方法,逐步发展到利用物质相互作用及变化中的吸收、发热、化合及分解等现象为基础的分析方法,差不多是占了分析技术科学发展历史的絕大部分時間,并且主要是在实验室内工作。只是在本世紀初以来,由于技术物理和物理化学以及仪器制造等技术的进展,特别是第二次世界大战期間由于高质量化学产品和高分子化学工业的迅速发展,手工分析方法無論就其速度、灵敏度,或精确度和配合生产过程自动化等都已不能适应。例如在冶炼工业中的炉前分析就要求在几分钟之內能确定炉內鋼液中 6~8 种以上的基本元素的含量。在原子能科学技术中,对于鉴定同位素的成分和质量,一般的經典化学分析方法就显得无能。同时在分析概念上,人們也早已不仅仅限于能滿足了解物质处于分子与分子之間的結合关系,而是进一步要求知道关于物质中的原子、电子、离子以及各种微粒子之間的相互联系及相互制約的关系。此外,作为监督有毒性气体的工作环境,利用仪器分析作为报警用还有它的特殊优越性。

1. 发展成分分析仪器的意义

創制新型的实验室用精密成分分析仪器和工业生产上用的自动連續成分分析仪器,以实现更完善的綜合自动化是今后科学技术发展的一项重大任务。其重要作用表现在以下几方面:

(1) 在化工、石油炼制及合成、电子管制造及大部分輕工业生产中,生产过程的实质,归根結底都是各种原子、分子的相互作用而引起物质的重新結合和改变結構。因此随着过程的进行都伴随有物理或化学性质的变化,如化学成分、化学結構及性质、

酸碱度、密度和浓度等。生产产品的好坏，往往也就是具体地表现在对这些参数的要求及如何达到这些要求。但是，可以说到目前为止，上述各种生产过程的管理和控制，一般都还停留在根据各种不同反应过程所表现出的物理特征，如温度、压力等来进行操作。例如过去我们习惯中比较熟悉的控制炉膛燃烧的办法是：一方面测量送入炉内各种燃料的总量，另一方面自动确定燃料完全燃烧所需的空气量。可是这种调节燃烧的方法用在平炉上时，便考虑不到通过炉子隙缝漏失的空气和煤气，也考虑不到从熔融的金属中放出的可燃烧气体的量。实践证明，如果把燃烧后排出的烟气成分中的氧量加以检查，根据检查结果控制其中的含量与燃烧的理想条件符合（一般含氧量在1.5~2.0%之间最为理想），这样每年就可以为国家节省千万吨燃料。这种要求仅仅用磁氧分析仪就可以实现。又如造纸工业中纸浆的蒸煮过程就更为明显，它是依据一定的温度变化规律控制生产。其次如各种接触反应过程，往往是以触媒层或接触反应产物的温度或压力作为控制生产的基本依据。

这种通过温度、压力等参数控制生产的方法是具有重大意义的，但是它终究不能直接肯定最终产品的质量。为了确定并保证最终产品的质量，还必须不断地从生产流程中取出样品到化验室进行产品的成分或性能分析。可见，这样一类控制生产的方法多少带有一些间接性。

十分明显，从取样开始，经过定性及定量分析得到结果，一直到最后把结果通知操作人员，中间需要一个相当长的过程，对生产控制必然要造成一段较大的滞后。在大型快速反应过程中，由于这种滞后所造成的废品量可能很大。特别是随着生产过程出现的原料成分变化、触媒活性降低以及杂质积聚等现象严重时，只依靠表征反应过程的诸物理参数来控制生产，是远远不能满足要求的。

因此，利用成分分析仪器直接测量原料、半成品及最终产品的质量来控制生产，是当前改进绝大多数生产过程前进道路上的

帶有根本性的并且也是极端重要的一项任务。当然这并不意味着替代必要的热工参数的测量和控制。

(2) 在现代化学方面的研究工作中, 有机化学家及物理化学家們正在致力于研究触媒理論、鍵式反应理論、結構理論及聚合反应性能的一般理論(其中就包括与人类生活有密切关系的生物聚合物如蛋白质、核酸等人工聚合探討), 以及化学反应、有机分子活化和化学动力学等, 在这些领域中, 任何理論研究和試驗工作只要能稍稍提高工艺过程的效率和找出新的生产方案, 就会給人类生活带来极大的經濟效果。值得重視的是: 从一切化学成分的量都是物质(分子、原子、质子、中子、电子)和能量(光、电、热、磁)的相互变化这一观点出发, 上述这些研究工作只有借助于若干最新型的成分分析仪器, 如质谱、核磁共振等的成就才能探索和发现未知的秘密。

(3) 超純物质的提炼和微量气体的分析技术, 与当前属于尖端技术科学的半导体的制备、电子真空技术和宇宙火箭技术研究等都有极其重要的关系。例如在半导体生产过程中, 須将原料鎢或硅提到七个 9(99.99999%) 以上的純度。为了达到上述要求, 許多工艺过程都需要在相当純的状况下进行。如在許多情况下, 含氧量不应超过 2×10^{-6} (以容积計)。很明显, 对于构成这种工作所用容器材料的成分, 同样无例外地有它严格的要求。这一系列問題的解决, 都离不开各式各样的高灵敏度和反应迅速的成分分析仪器。

近年来, 在极譜分析方面出现了各种类型的示波极譜、脉冲极譜、方波极譜等仪器, 它的灵敏度可以达到測量物质的 $10^{-6} \sim 10^{-8}\%$, 并曾对各种鋼中鈦的測定、大量鈦存在时对鈮的測定, 以及鈷盐中鎳的測定作了重要的貢獻。值得引起兴趣的例子是: 通过相应的分析仪器对废油中元素的分析和气缸中废气的連續測定, 可以系統地研究改进引擎的設計、动态适应以及磨蝕等重大問題, 从而可以看到成分分析仪器对科学研究的重大作用。

(4) 自动成分分析仪器与計算装置配合使用对于連續生产过程的自动化具有特殊意义。由于自动連續作用的成分分析仪器能快速地获得原料、中間产物、最終产品成分及性能的信息，它与解題計算装置配合使用，就能够迅速地处理控制数据，根据自动成分分析仪器所获得的原料或中間产品的成分变化，能够及时地整定自动調节装置的給定值，提前消除干扰来实现所謂“超前”的控制系统。因此自动連續成分分析仪器的使用也給計算装置直接运用到自动化系統作为它的組成环节之一提供了必要的条件，并为生产过程的綜合自动化創造了可能性。

为了說明自动連續成分分析仪器和計算机配合使用对生产过程自动化所起的作用，下面把由人工操作、局部自动化及綜合自动化的生产系統作一簡單比較。

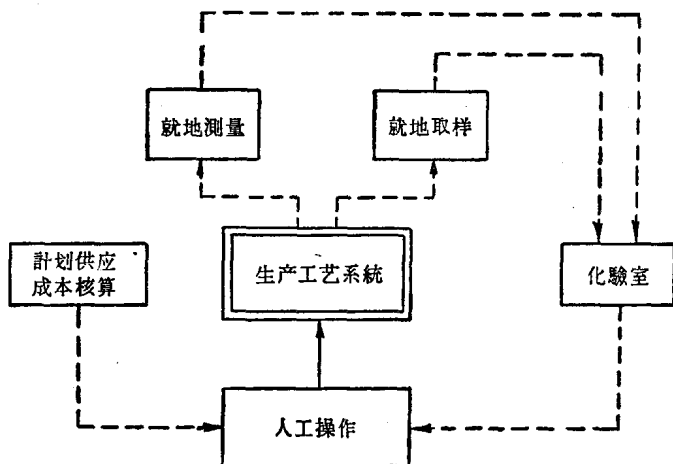


图 1 人工操纵生产系統的簡要說明图。

人工操纵生产系統的情况可以用图 1 表示。图中虛綫表示有关的各項工作都必須操作人員直接参与进行和传递。生产成品成分由人工取樣送往化驗室进行化驗，化驗結果連同“就地測量”間接参数的結果通知人工調节和控制部門。所以整个生产需要大量操作人員进行“就地測量”、“就地取樣”以及化驗等工作，故劳

控制条件。

因此，自动連續成分分析仪器的发展将进一步促进生产过程自动化的发展，完全可以认为成分分析仪器与计算机的結合就是自动化的明天。

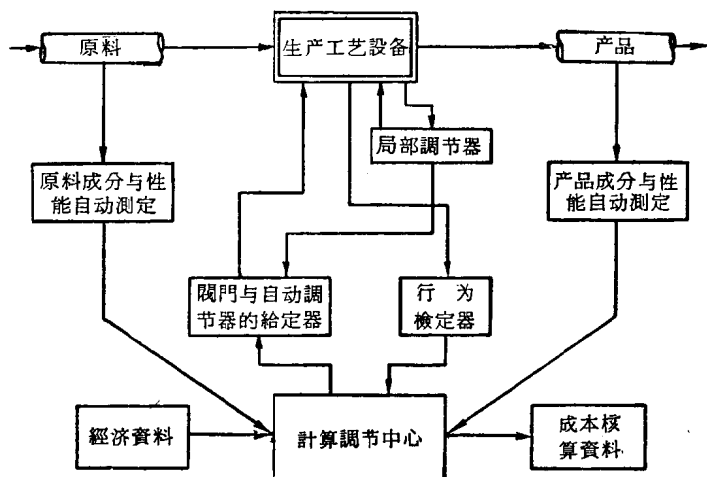


图 3 綜合自动化生产过程及控制系统簡要說明。

(5) 在国民經济許多工业部門的生产中，特别是在化工和石油等部門，往往会碰到許多有毒和易燃性气体，如合成氨生产中要用水煤气作为原料，有机化学工业中有的要用氰化氫 (HCN)，酸碱生产过程有二氧化硫和氨气，石油生产过程中有石油蒸汽等，如果设备密封不严，在厂房的空气中就会存在这类气体，另外如在煤井內也可能有“煤气”。所有上述这些气体在空气中的浓度超过一定值时，不仅会造成生产本身的损失，而且可能引起人身事故。因此及时可靠地測量空气中这些气体的含量，对降低生产的成本和保証生产的安全是十分重要的。

总之，用成分分析仪器来逐步替代那些要求熟练程度和技术水平較高的老式經典分析法，不仅在分析速度、灵敏度及精确度上有其优越性，而且在配合当前的重大科学技术研究工作上也是

絕對必要的。其次，进一步把实验室内已成熟的各種分析仪器及实验方法，迅速过渡到能自动連續地作为生产过程控制中所需的測量、监督和調节手段已是刻不容緩的任务。与此同时，还要利用一切有关物质与能量轉換关系的各種新原理和新技术，研究和設計新型的从微观角度来寻求物质的結構及成分的各種分析仪器。从本世紀五十年后，科学技术的发展对成分分析仪器所提出的更为迫切的要求，已迫使成分分析仪器进入一个高速度发展阶段。所以目前把成分分析仪器列为一門独立的学科决不是偶然的。

2. 成分分析仪器的分类

成分分析仪器是仪器仪表工业中应用物理化学原理极广和利用各个科学領域中新技术成就众多的一个极其复杂的技术部門，是其它各类型仪器仪表所无法相比的。所以关于它的分类問題比較复杂，其說法也不一。

首先，关于成分分析仪器的范围，有一种說法认为應該包括材料的組織結構和性能的測量。按照这种說法，无疑材料机械性能的測定仪器(即材料試驗机)也应列入成分分析仪器中。这种看法显然不是十分合适的。就以硬度來說，虽然它与金属或合金的成分有关，是材料的一个宏观特性，但它并不完全取决于成分，因为同一种金属或合金的硬度，可以因热处理的方式和条件不同而异。如果用成分分析仪器中的密度測量和它比較，密度虽也是一种宏观特性，它与溫度及压力等条件有关，但是它的确只决定于成分。因为在不同溫度及压力下的密度，可以通过并不复杂的数学关系換算成在某一特定条件下的值，且換算結果与实际情况是非常相吻合的。另外在測量中，还可以采取补偿測量的方法，使測量結果不因溫度或压力不同而异。但是，硬度則不具备这种性质和可能性。

所以根据測量的內容或范围，成分分析仪器可分成以下九类：

(1) 气体成分分析仪器 分析各种气体混合物中各組份的含量或其中某一組份的含量;

(2) 液体成分分析仪器 包括各种液体浓度、溶液中各种离子浓度等的测定仪器;

(3) 酸碱度分析仪器 主要用来测定溶液的酸碱度,即 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$;

(4) 密度計 測量各种气体及其混合物、液体和固体密度的仪器;

(5) 湿度計 測定气体、液体以及固体中水分含量的仪器;

(6) 粘度計 各种气体及液体粘度的测定仪器;

(7) 尘量計、烟量計及雾量計 用来分析气体中含有各种液体及固体顆粒量的仪器;

(8) 石油产品的成分及特性測定仪器 如烟点测定仪、干点测定仪、辛烷值测定仪等;

(9) 金属分析仪器 如碳硫含量测定仪、金属中气体分析仪器等。

上述分类方法是以測量对象为依据的,有它一定方便之处。此外根据分析过程中与待分析物质相互作用的外加能量的形式,或者說根据仪器的基本作用原理,可将分析仪器(和方法)分为四大类:

(1) 基于与电磁輻射相互作用的成分分析仪器,其中包括放射性同位素輻射綫、X光、紫外綫、紅外綫到微米波等原理的各种分析仪器;

(2) 基于化学反应作用的成分分析仪器,如化学吸收式、化学反应热式(即热化学式)以及与氧化和还原作用有关的电位滴定等仪器;

(3) 基于与电場及磁場作用的成分分析仪器,其中如质谱仪、极譜仪、庫仑計、电导仪以及順磁和核磁共振仪等;

(4) 基于热及机械能的作用的成分分析仪器,包括热导式、声速传播式分析器以及多种密度計及粘度計等。

尚有其他許多种基于测量原理的分类方法，这里就不一一介紹了。总之，由于成分分析仪器所运用的物理基础极为广泛，分类的方法是一个比較細致而复杂的問題，同时鉴于科学的分类会有利于組織专业研究、試制和促进产品零部件的标准化与系列化，同时有利于充分利用一切可以調动的协作条件，多快好省地滿足科学研究和生产上日益增长的需要，因此有待从事这方面事业的科学技术工作者进一步探討。为了便于說明問題，茲根据分析仪器采取的主要作用原理为第一性，并适当地参考测量对象和仪器的結構特征作出如表 1 的分类。其中像色层分析法由于它是一种大有发展前途的分析技术，因而也单列一类。

虽然成分分析仪器所涉及的技术复杂性和綜合性几乎超过当前任何一种仪器仪表的水平，种类之多也是其他各种仪器所不能及的。但是从它本身各种类型的共性分析，可以概括为两大类。一类是可供查明一組混合物质中的各种成分以及这些成分的相对含量的仪器，如各种譜仪：光譜仪、色譜仪(即色层分析仪)、极譜仪，质谱仪以及正在发展中的微波波譜仪等都属于这一大类。这一大类仪器的特点是测量范围很广，既可以作为定性分析，也可以作定量测量，不过后一要求尚有不足之处，特别是作为絕對测量。第二大类則主要是用来作定量分析，它是采用待分析組份的某种物理化学特性参数的值，与混合物中其余組份有显著差异来实现这一要求的，如热导式之用于氫气分析，热磁式分析器作为氧含量分析等。对于第一类的要求是試样少，对于各个組份的灵敏度愈高愈好，但对于第二类則主要是要求反应快，精度高，特别是对非待测組份的灵敏度愈低愈好，即所謂选择性高。值得注意的是近几年来，大量研究工作趋向于如何把两类仪器的特点結合起来創造更完善的成分分析仪器。

3. 成分分析仪器的基本組成部分

任何成分分析仪器都不外乎是由以下一些基本单元所組成：

(1) 取样系統 其作用是把待分析混合物引入仪器，从对象