

分析仪器结构及原理

示波极谱仪

地质出版社



79.8624
049

分析仪器结构及原理

示波极谱仪

成都地质学院

李阿中 王慧珠 编

1107



地

质研究所

101-51
分析仪器结构及原理

示波极谱仪

(限国内发行)

成都地质学院

李阿中 王慧珠 编

*

国家地质总局教育司教材室编辑

地质出版社出版

地质印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1979年4月北京第一版·1979年4月北京第一次印刷

： 印数 1—17,720 册·定价1.00元

统一书号：15038·新381

前 言

本书是一本供高等院校分析专业使用的教学参考书，亦可作仪器培训班的教材和供从事极谱分析的技术人员参考。编写的目的在于遵循从特殊到一般、从感性到理性的原则，从解剖 JP-1A 型示波极谱仪入手，有针对地、深入系统地介绍该仪器所依据的电子技术的基本内容，试图使读者既能了解仪器的结构，以利正确使用与维护；又能熟悉基本电子电路的工作原理、性能及其分析方法，为进一步掌握日新月异的分析仪器打下基础。

为了完整地介绍各种基本单元电路和扩大知识面，在取材方面，除着重剖析 JP-1A 型示波极谱仪外，还对一些有代表性的极谱仪进行了适当的介绍。针对分析工作者的需要，本书不仅注意到电子技术基本理论的阐述，还加强了电路计算、阅图能力和维修技能等基本功的训练，以帮助读者提高解决实际电路问题的能力。

本书采用了“管路结合，以路带管，管为路用，落脚仪器”的编写方法，首先从整机布局出发，分解为各单元电路进行介绍，最后再归结到整机的综合分析，并以使用维修作为结尾。由于电子器件是非线性元件，以“电工原理”的电路理论为基础的电子电路的分析一般较为复杂。为使分析简化起见，本书特别强调“近似分析法”，以突出电路中的主要矛盾，抓住其物理实质。另外，为了帮助读者提高运用基本理论分析实际电路的能力，每章后面都附有一定数量的思考题。这些附题既有理论性的，也有实践性的。

在编写过程中，我们得到了成都仪器厂的大力支持和热情帮助。成都地质学院二系阎树旺等老师对编写工作给予了多方面的支持和指导，绘图室承担了全书图件的清绘工作。成都仪器厂、

武汉地质学院、四川冶金地质勘探公司中心实验室等单位的有关同志审阅了全书并提出许多宝贵意见。对此，我们谨表衷心的感谢。

由于我们水平所限，书中定有不少缺点、错误，望广大读者批评指正。

编 者

一九七八年三月

符 号 说 明

为了避免混淆起见，先对本书所用符号作一说明。

凡有国际通用符号者，沿用之，如电流 i ，电压 u ，电阻 r 等。其它则用汉语拼音字母代表之，如电子管 G ，变压器 B 。

脚注也是如此。有国际通用符号者，沿用之，如 i_a 代表阳极电流， i_g 代表栅极电流。其它则注以汉语拼音字母，如 i_{ir} 代表输入电流， i_{cd} 代表充电电流， i_{tz} 代表负载电流。

变量中，用小写字母代表瞬时值，以电压为例来说明，如 u 。用大写字母 U 代表直流值，用 $\bar{U}$ 代表平均值，用 $\tilde{u}$ 代表交流值。交流值 $\tilde{u}$ 可具体写成 $\tilde{u} = U_m \sin \omega t = \sqrt{2} \tilde{U} \sin \omega t$ ，其中， U_m 代表其峰值（最大值）， $\tilde{U}$ 代表其有效值。例如，电压 u 为直流电压与正弦交流电压的和，则 $u = U + \tilde{u} = U + U_m \sin \omega t = U + \sqrt{2} \tilde{U} \sin \omega t$ 。

目 录

第一章 概述	1
1.1 示波极谱仪的工作原理	1
1.2 JP-1 A 型示波极谱仪的基本组成部分(方框图)	3
第二章 显示部分	8
2.1 阴极射线示波管的结构	8
2.2 电子射线的形成与聚焦	9
2.3 电子射线的偏转	10
2.4 荧光屏	12
2.5 JP-1 A 型极谱仪中的显示电路	13
第三章 电源供给	16
3.1 真空二极管	16
一、二极管的结构与它的单向导电作用	16
二、二极管的伏安特性	17
三、二极管的定额	20
3.2 半导体二极管	21
一、半导体的电特性	21
二、 $P-N$ 结及其单向导电特性	24
三、半导体二极管的伏安特性	26
四、半导体二极管的结构与特性	27
3.3 整流电路	30
一、半波整流电路	30
二、全波整流电路	34
三、桥式整流电路	37
3.4 滤波电路	39
3.5 稳压电路	42
一、并联式稳压的基本原理	43

二、辉光管.....	44
三、辉光管稳压电路.....	46
3.6 电子管稳压器	48
一、串联式稳压的基本原理.....	49
二、三极管.....	50
三、多极管.....	59
四、电子管的定额.....	64
五、串联式稳压电路.....	64
六、JP-1A型极谱仪中的电子管稳压器.....	66
第四章 放大电路	71
4.1 放大电路的微变等效电路分析法	74
一、电子管的微变参数.....	74
二、电子管的微变等效电路.....	76
4.2 衡量放大器的几项指标	80
一、放大倍数 K	81
二、非线性失真.....	81
三、输入阻抗 Z_{sr}	84
四、输出阻抗 Z_{sc}	85
4.3 阻容耦合放大电路	86
一、线路组成及各元件的作用.....	87
二、阻容耦合放大电路的图解分析.....	88
三、阻容耦合放大电路的微变等效电路分析.....	89
四、阻容耦合放大电路的输入阻抗与输出阻抗.....	91
五、阻容耦合放大电路的应用.....	92
4.4 阴极输出器.....	92
一、图解分析.....	93
二、放大倍数.....	93
三、输入阻抗.....	94
四、输出阻抗.....	95
五、跟随范围.....	96
六、在示波极谱仪中的应用.....	99
4.5 放大器中的反馈	100

一、基本反馈方式·····	101
二、负反馈对放大电路性能的改善·····	103
4.6 直流放大电路·····	109
一、直流放大器中的主要矛盾·····	109
二、并联平衡电路(差动式电路)·····	113
三、JP-1A型极谱仪中的偏转放大部分·····	120
第五章 时间控制器 ·····	126
5.1 多谐振荡器·····	126
一、工作过程·····	127
二、电子管的工作状态·····	128
三、波形图·····	131
四、振荡周期与幅度·····	131
五、提高振荡周期稳定度的方法·····	134
5.2 JP-1 A 型极谱仪中的时间控制器·····	136
5.3 开关电路概述·····	137
第六章 扫描电压发生器 ·····	141
6.1 简单线性扫描电路(积分电路)·····	141
6.2 利用恒流元件的扫描电路·····	145
一、五极管作为恒流元件·····	145
二、具有电流负反馈的五极管作为恒流元件·····	150
三、JP-1A型极谱仪中的直线下降扫描电压发生器(“阳 极化”档)·····	154
6.3 自举电路(直线上升扫描电压发生器)·····	155
一、基本电路·····	155
二、JP-1A型极谱仪中的直线上升扫描电压发生器(“阴 极化”档)·····	159
第七章 补偿电路 ·····	162
7.1 输出电压自动补偿器·····	162
一、双通道平衡放大电路的补偿原理·····	163
二、JP-1A型极谱仪中的输出电压自动补偿放大器·····	164
7.2 三电极补偿原理·····	166

7.3 其它补偿电路	169
一、电容补偿	169
二、前期补偿	169
三、斜度补偿	170
第八章 JP-1 A 型极谱仪的总体分析	172
8.1 技术数据	172
8.2 示波部分与电源部分的线路分析	174
一、方框图	174
二、线路分析	175
8.3 电极系统与震动器	192
8.4 除氧系统	194
第九章 JP-1 A 型极谱仪的使用与维修	197
9.1 仪器的调整	197
9.2 电极的准备	200
9.3 除氧	201
9.4 使用JP-1 A 型极谱仪的注意事项	201
9.5 故障检查与维修	202
一、故障的检查方法	202
二、JP-1A型极谱仪的可能故障与排除方法	209
第十章 几种其它类型的极谱仪简介	217
10.1 SJP-1 型示波极谱仪简介	217
10.2 直读示波极谱仪简介	219
10.3 Pa-202 型高灵敏度极谱仪(方波极谱仪)简介	223
10.4 JP-M 1 型脉冲极谱仪简介	230
10.5 883 型笔录式极谱仪中的变流放大器	238

第一章 概 述

1.1 示波极谱仪的工作原理

恒电位极谱法（或古典极谱法）问世已有五十余年，在40—50年代这类仪器已得到广泛应用。然而，它操作起来十分缓慢不便，同时还存在一系列缺点：

一、汞滴的周期性地生长与滴落引起了对汞滴双电层电容的充电电流，它干扰着波高的测定，特别是对低浓度物质的测定，其影响更为严重，使得通常用极谱法所能够准确测定的下限限制在 $10^{-4}M-10^{-5}M$ 。

二、当存在着大浓度的先还原离子时，电流测量机构的灵敏度不能够充分发挥，加以汞滴表面积周期性地变化引起电解池电流产生波动，因而后继的低浓度物质的测定就变得非常困难。即使在最好的情况下，当存在浓度大数十倍的先还原物质时，就无法对后继离子进行测定了。

三、由于恒电位极谱法所得到的极谱曲线是呈阶梯状的，曲线上边又叠有锯齿形的波动，所以对相邻波的分辨能力很差，一般，半波电位相距在150毫伏以内的两个波就已无法进行分辨了。

四、在低浓度范围内进行测量时，阶梯状的波形由于受到残余电流的影响，波前波后有着不同的斜度，致使在此范围内精确地测量波高变得非常困难。

所以说，古典极谱法无论是在分析速度方面，在灵敏度、抗先还原干扰能力、对相邻波的分辨能力等方面，都存在着明显的缺点。

为要克服恒电位极谱法的缺点，进一步发挥极谱分析法的潜在能力，相继发展了一些新型的、快速灵敏的极谱分析方法与仪器。示波极谱就是其中之一。

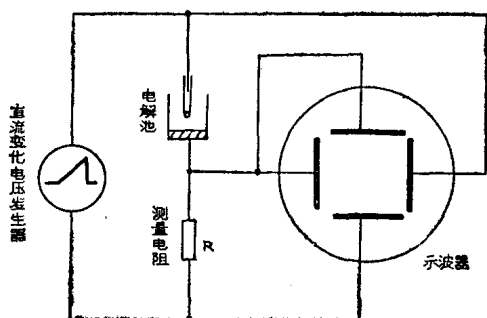


图 1.1.1 示波极谱的基本原理

直线扫描示波极谱法的基本原理如图 1.1.1。在含有被测离子的电解池的两个电极上，加一随时间作直线变化的电压（称扫描电压），它所引起的电解电流从测量电阻 R 上流过，在 R 两端产生电压降。

将电解池两端电压加到示波器的水平偏转系统，将测量电阻 R 两端的电压加到示波器的垂直偏转系统。一定条件下，电解池两端电压就完全反应了滴汞电极的电位。此时，在示波管的荧光屏上就显示出与电极电位 φ 的变化相对应的、电解电流 i 的变化规律（见图 1.1.2）。电子示

波器对于周期为几秒的信号几乎是毫无惯性的，它可以在一滴汞的生长期内完成极谱曲线的测量，因此，所得到的曲线是完全光滑的。其所以会出现尖峰状的波形是由于：当迅速变化的电极电位 φ 扫过被

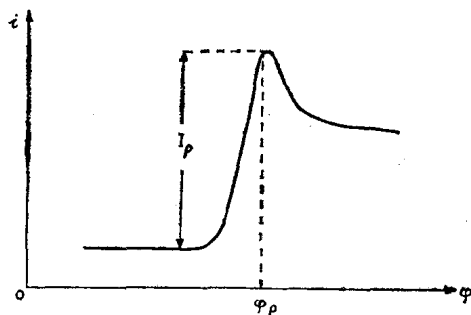


图 1.1.2 示波极谱曲线

测离子的还原电位时，围绕在汞滴表面的被测离子瞬息之间都在电极上还原了，使电流 i 迅速增大。随后，电极附近的离子浓度急剧下降，电流又降到一个取决于该离子向电极扩散的速度的数

值。

因为电流峰值 I_p 较恒电位法的扩散电流要大，而且测量尖峰状波形的波高较之测量阶梯状波形更容易得到精确的结果，在 $10^{-3}M-10^{-5}M$ 的浓度范围内用示波极谱法测量的精度与在 $10^{-3}M-10^{-4}M$ 的浓度范围内用恒电位极谱法时相似，在更低浓度时示波极谱法较之恒电位极谱法要好得多。JP-1 A 型示波极谱仪的检测极限可达 $5 \times 10^{-8} M$ 。当利用电解富集后进行阳极化测定时，还可以进一步提高仪器的检测极限。

由于示波极谱曲线具有尖峰状的波形，对相邻波的分辨能力要较恒电位极谱法为高。JP-1 A 型示波极谱仪可以分辨峰值电位只差35毫伏的相邻波。还可以利用导数波进一步改善仪器的分辨能力。

对先还原物质所引起的电解电流可以加一恒定电流到电解池电路中去予以补偿，使电流测量机构的灵敏度得以充分发挥。JP-1 A 型示波极谱仪在调好先还原电流补偿后，可以测定浓度比先还原离子低一万倍的后还原离子。

对残余电流所引起的极谱曲线水平基线的上斜，也可以通过补偿予以校正，使得低浓度的极谱波形得以改善。

1.2 JP-1 A型示波极谱仪的 基本组成部分（方框图）

我们通过对 JP-1 A 型示波极谱仪进行剖析，来介绍示波极谱仪的结构及原理。先画出 JP-1 A 型示波极谱仪的方框图以说明其基本组成部分及各部分的作用。它包括四个部分：（I）示波部分，（II）电源部分，（III）电极架及（IV）除氧架。示波部分又可分为几个单元，见图 1.2.1。

现将各部分、各单元的作用分述如下：

一、示波部分

1. 时间控制器 它由多谐振荡器和继电器组成。多谐振荡

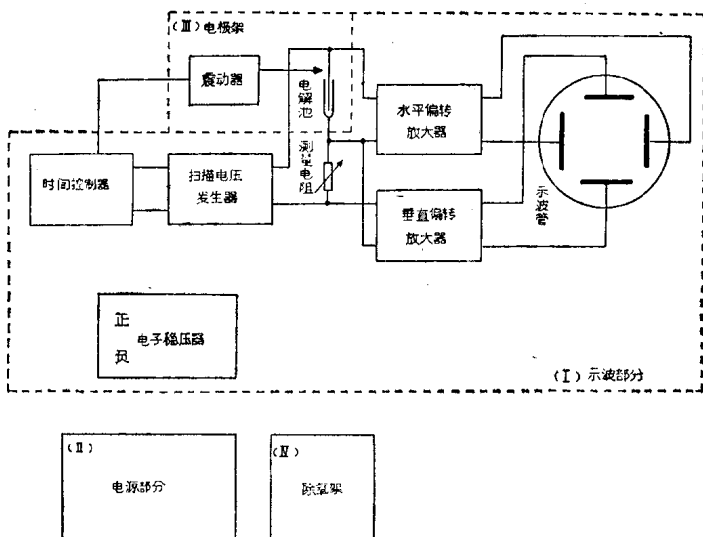


图 1.2.1 JP-1 A 示波极谱仪的方框图

器使继电器周期地产生吸放动作，吸合时间为 5 秒，释放时间为 2 秒。在两秒末时滴汞，故滴汞周期为 7 秒。由于汞滴生长初期表面积的变化率大，双电层电容的充电电流不易补偿，它将显著地干扰电解电流的测定；而且 I_p 的数值与汞滴表面积成正比，表面积增长时 I_p 的数值要相应地变化；为此，在汞滴生长的前 5 秒内，并不加上扫描电压，5 秒过后，扫描电压发生器开始工作，给出 2 秒钟的扫描电压。在此 2 秒内，汞滴表面积的变化率已大为降低，减轻了对电解电流的干扰。由于滴汞周期与扫描电压发生器取得同步，每次扫描都在汞滴生长到 5 秒末时所具有的电极表面积上开始，到 7 秒末时所具有的电极表面积上结束，这样，对于同一溶液，在不改变扫描电压起始值 E_0 的情况下就能得到精确重现的波峰电流值（见图 1.2.2）。

2. 扫描电压发生器 在时间控制器的继电器释放期间它产生直线变化的扫描电压。既可得到直线上升的扫描电压（当电极工作于“阴极化”时），也可得到直线下降的扫描电压（当电极工

作于“阳极化”时),还可以停止扫描,进行任意时间的电解富集后做阳极化测定。扫描电压发生器的输出电压幅度固定为0.5伏。由于扫描时间为2秒,故扫描电压的变化率为0.25伏/秒。

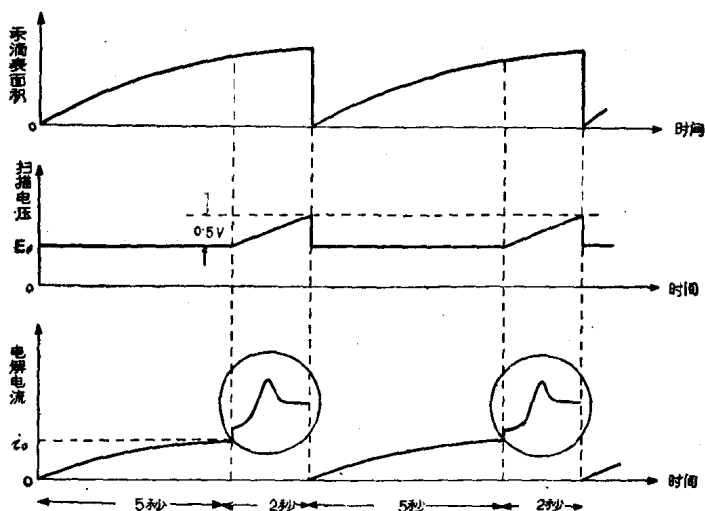


图 1.2.2 JP-1 A型示波极谱仪中的时间关系

3. 测量电阻 扫描电压经由测量电阻加于电解池上,流过的电解电流在其上产生电压降,作为垂直偏转放大器的输入电压。此电压的数值通常最大为25毫伏。在作标准波高法测量时,需用外接电阻箱来代替仪器内部的测量电阻。

4. 垂直偏转放大器 它是一个高稳定度的直流放大器。在测量过程中,电解电流在测量电阻上的电压降经它放大后控制示波管的光点作垂直偏转,在荧光屏上就显示出与电极电位 φ 相对应的电解电流 i 的变化曲线。

放大器的灵敏度规定为输入25毫伏时光点在荧光屏上产生满刻度垂直偏转,总放大量约为4400倍。

5. 水平偏转放大器 此放大器受电解池上扫描电压所推动,使示波管的光点对应于扫描电压的变化作水平偏转,以给出极谱曲线的电位标度。放大器的灵敏度规定为输入0.5伏时光点在荧

光屏上产生满刻度水平偏转，总放大量约 300 余倍。

6. 示波管 作为显示元件，本仪器采用 13 SJ 38 D 型带内座标的示波管，光点呈蓝黄色，具有长余辉。座标尺寸为 76.5×76.5 平方毫米，分成 50×50 分格。纵座标为电流刻度 0—5 微安，横座标为电压刻度 0—0.5 伏。

7. 正、负电子稳压器 它提供示波部分各单元工作所需的正、负稳定直流电压。稳压器的输出电压都在 220 伏左右。此外还有一路浮接在 +220 伏上的 +210 伏电压，由两只含气稳压管进行稳压。

另外，示波部分还包括有若干补偿电路、指示电路与调节电路。

二、电源部分 这一部分包括磁饱和稳压器、电源变压器及整流电路。示波部分各电子管所需的灯丝电压和正负直流电压以及示波管所需的高直流电压分别通过两根电缆由电源部分送入主机。在电源部分还设有高压延时电路，使仪器中的电子管在接通灯丝电源后大约经过一分钟左右的延时才能加上高压，有效地保护了电子管，也加速了仪器进入稳定工作状态的过程。

三、电极系统 包括滴汞电极和供汞器具、震动机、铂电极和甘汞电极。电解池是特制的 15 毫升的烧杯。为了隔绝氧气，还备有气罩和玻璃皿。仪器可以工作于双电极法或三电极法。双电极是指滴汞电极和参比电极（大面积汞层），三电极是指滴汞电极、参比电极（小型饱和甘汞电极）和辅助电极（铂电极）。震动机就装在电极夹持杆上，它受仪器中时间控制器的控制，在每次扫描过程结束时被一电流脉冲所推动，震动电极夹持杆，将毛细管下端的汞滴震落，以使滴汞周期保持与扫描周期同步。

四、除氧架 在进行分析时，有时需要除氧。为了提高除氧操作的速度，将普通钢瓶中的氮气接到除氧架，利用除氧架可以同时给六杯溶液供氮。

在概述了示波极谱仪之后，我们分章地对它的各组成单元深入进行剖析。首先从示波极谱仪的核心——示波管谈起。

第一章 思考题

1. 在滴汞周期为 7 秒的前提下, 缩短扫描时间 (比如说, 休止 6 秒扫描 1 秒) 有什么好处? 有什么坏处? 加长扫描时间 (比如说, 休止 4 秒扫描 3 秒) 有什么好处? 有什么坏处?

2. 扫描电压发生器的输出电压幅度取大一些 (比如 0.6 伏) 有什么好处? 有什么坏处? 取小一些呢?

3. 流过电解池的电流为 5 微安时光点在荧光屏上产生满刻度垂直偏转, 问此时测量电阻有多大?

4. 峰值电位相差 35 毫伏的两个波在荧光屏上水平距离相距多少毫米?