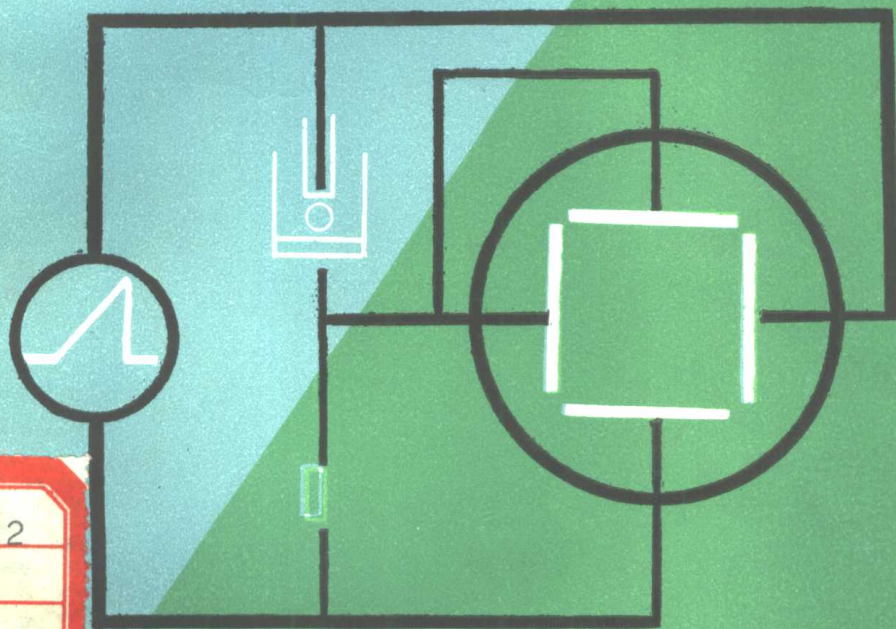


示波极谱仪原理与维修

李顺清 程兆真 编著



7.12

地质出版社

示波极谱仪原理与维修

李顺清 程兆真 编著

地质出版社

示波极谱仪原理与维修

李顺清 程兆真 编著

*

责任编辑：关 英

地质出版社出版

(北京西四)

北京通县马驹桥印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经营

*

开本：787×1092¹/₃₂ 印张：3¹⁸/₁₆ 插页：2 字数：81,000

1985年2月北京第一版·1985年2月北京第一次印刷

印数：1—4,800册 定价：1.05元

统一书号：15038·新72

前 言

近年来,示波极谱仪在分析方面已得到广泛应用,尤其是催化波示波极谱的应用,更取得了较大成果,现已成为痕量元素分析的重要手段之一。

为了配合示波极谱分析的应用和发展,我们编写了“示波极谱仪原理与维修”一书,全书共分五章,第一章简要介绍示波极谱仪的简单原理,第二、三、四章是本书的重点,它系统介绍了目前使用最广的JP-1A型示波极谱仪的原理、调试使用,与维修,第五章介绍其它几种常用的示波极谱仪。

本书编写过程中,蒙许平同志提供PE-21型示波极谱资料,吴琬同志清绘全书图件,最后,冶金部天津地质调查所陈永乐、罗泗坚、乔贝弟同志审阅了全书,在此一并致以深切的感谢。

由于我们的水平有限,虽经多次审核,错误仍然难免,特请大家批评指正。

编著者

1983.12.

目 录

第一章 示波极谱仪的简单原理.....	1
1.1 示波极谱测量法.....	1
1.2 快速扫描中电解池电流的测定.....	3
1.2.1 快速扫描对电容电流、电解电流的影响.....	3
1.2.2 快速扫描中极谱波形的显示.....	6
1.3 三电极和扫描电压输出自动补偿.....	10
第二章 JP-1 A型示波极谱仪.....	14
2.1 仪器的结构和主要技术数据.....	14
2.2 线路原理.....	16
2.2.1 时间控制电路.....	16
2.2.2 扫描发生器.....	17
2.2.3 扫描输出电路.....	21
2.2.4 测量电阻.....	22
2.2.5 扫描输出自动补偿.....	22
2.2.6 补偿电路.....	25
2.2.7 垂直偏转放大器.....	29
2.2.8 水平偏转放大器.....	32
2.2.9 校对电路.....	33
2.2.10 原点电位读出电路.....	35
2.2.11 显示电路.....	36
2.2.12 座标校正电路.....	38
2.2.13 电极系统和汞滴振荡器.....	39
2.2.14 电源系统.....	40
第三章 JP-1 A型示波极谱仪的调试和使用.....	46
3.1 调试前的准备.....	46

3.2	X平衡的调节	47
3.3	Y平衡的调节	48
3.4	水平调节与垂直调节	50
3.5	X、Y校对	50
3.6	扫描幅度及扫描时间的调节	51
3.7	原点电位度盘的校正	52
3.8	JP-1A型示波极谱仪的使用	55
第四章 JP-1A型示波极谱仪的故障检查		
	程序和故障分析	59
4.1	概述	59
4.2	荧光屏无光点故障检查程序	60
4.3	扫描不正常故障检查程序	62
4.4	极谱波形不正常故障检查程序	65
4.5	各单元故障检查	66
1	电源系统故障检查	66
2	垂直与水平偏转放大器故障检查	71
3	扫描及扫描输出自动补偿单元故障检查	77
4	时控电路故障检查	80
5	显示单元故障检查	82
6	电解池电路故障检查	84
4.6	检修参考资料	86
第五章 其它几种常用的示波极谱仪		
5.1	K1000型示波极谱仪	93
5.2	A1660型示波极谱仪	96
5.3	PE-21型数字示波极谱仪	101
5.4	SSJ-80型数字示波极谱仪	107
5.5	SVA-1型示波伏安仪	113

第一章 示波极谱仪的简单原理

本世纪二十年代，捷克物理化学家海洛夫斯基系统地研究了向电解质溶液中施加电压时的电流—电压关系。并在此基础上提出了极谱分析法。这种方法在40—50年代以经典极谱分析的形式广泛用于分析实验室。但是这种经典极谱分析法灵敏度低，分辨能力差，并不能满足日益进步的科研技术和分析上的需要。这就迫使人们寻找新的分析手段，示波极谱就是在这种情况下提出并发展起来的。

1.1 示波极谱测量法

示波极谱有两种类型，即交流示波极谱与直流示波极谱，本书论及的是直流示波极谱，也就是线性扫描示波极谱，其原理如图1-1a所示，一个线性扫描电压加在电解池两端使之产生电解池电流，它流过测量电阻 R 时产生压降。如

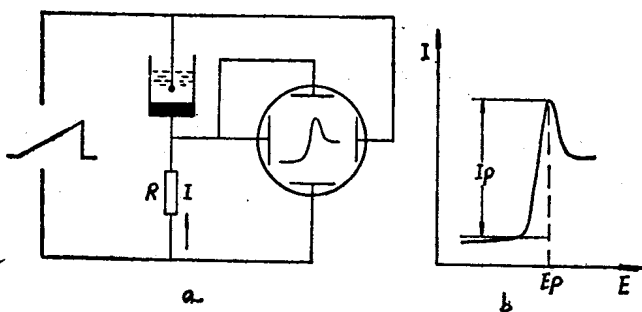


图 1-1 线性扫描示波极谱原理

果把施加在电解池两端的扫描电压接在示波管的水平偏转板上，把电解池电流的测量电阻R两端接在示波管的垂直偏转板上，这样，在扫描过程中有电极反应时，示波管荧光屏上就显示出电解池的电流—电压变化关系（I—E曲线），其波形如图1.1b所示，图形尖峰所对应的电位叫峰值电位 E_p ，它反映了被测物质的特有电位。峰尖所对应的电流叫峰值电流 I_p ， I_p 与被测离子的浓度成正比。

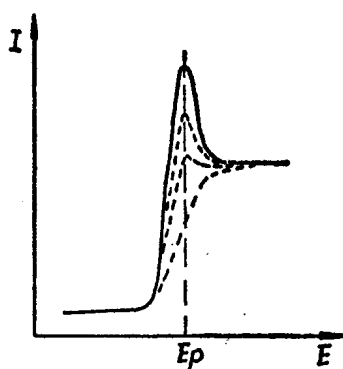


图 1-2 扫描速率对峰高的影响

示波极谱的特点是在一滴汞的生长期内完成一个完整的极谱波，因此，所得到的曲线是光滑的。由于示波极谱是快速扫描，当扫描电压到达被测离子分解电位的瞬间，电极附近的被测离子全部还原在电极上，使电流急剧上升，这时，被测离子在电极附近的浓度趋近于零，电流又下降到一个取决于该被测离子向电极扩散速度的平衡值上，因而形成了一个有畸峰状的示波极谱（图1-2），此峰高随扫描速率的增加而增高。示波极谱峰电流的近似表达式为：

$$I_p = 2344n^{\frac{3}{2}} \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t_p^{\frac{2}{3}} \cdot C \quad (1.1)$$

式中 I_p 为峰值电流（微安）

t_p 为出现波峰的时间（秒）

$\frac{dE}{dt}$ 为扫描速率（伏/秒）

n 为电子转移数， D ：扩散系数（厘米²/秒）

t 为滴汞时间(秒) m 为汞的流速(毫克/秒)

C 为被测离子的浓度(毫克分子/升), 当 D 、 m 、 t 、 $\frac{dE}{dt}$ 保持不变时, 有 $I_p = KC$, I_p 与被测离子浓度成正比,

这就是示波极谱定量测定的基础。

由于示波极谱能较好地消除电容电流的影响, 其测量下限可达 10^{-8} 克分子/升, 其分辨力也较经典极谱为好。另外, 测量速度快。所以六十年代以来, 示波极谱的发展很快, 几乎代替了经典极谱, 尤其是催化示波极谱的研究与应用, 更显示出示波极谱法的优越性。

1.2 快速扫描中电解池电流的测定

1.2.1 快速扫描对电容电流、电解电流的影响: 对滴汞电极施加扫描电压时, 引起了汞滴与溶液界面双电层电容的充电电流, 有 $Q = C_d \cdot E$ (1.2)

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C_d \frac{dE}{dt} + E \frac{dC_d}{dt} \quad (1.3)$$

式中 I_c 为双电层电容电流, Q 为双电层电容的电荷量, C_d 为双电层电容, E 为扫描电压。

从上式可知, 极谱双电层电容电流由两部分组成, 即扫描电压速率对电容的充电电流分量、双电层电容变化所引起的电容电流分量。汞滴成长过程中其表面积不断的变化形成了双电层电容的不断变化(电容 C_d 正比于汞面积 A), 已知汞滴面积:

$$A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} m^{2/3} t^{2/3} \quad (1.4)$$

若固定汞的流速 m , 且令 $4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} m^{2/3} = K$ 则上式微

分得到汞面积的变化率,

$$\frac{dA}{dt} = Kt^{1/3} \quad (t \leq \tau, \tau \text{ 滴汞周期}) \quad (1.5)$$

当 $t = \tau$ 时, $\frac{dA}{dt}$ 有一最小值, 即汞滴在下落前的瞬间面积变化最小, 面积最大。由于 $\frac{dC}{dt} \propto \frac{dA}{dt}$, 说明在汞滴下落前的瞬间由于汞面积的改变引起的电容电流分量最小, 由电化学可知 $I_p \propto A$, 从汞滴面积变化情况来看, 要想得到大的稳定的峰值电流 I_p , 宜在汞滴下落前的瞬间进行电解池电流测量。

综合上述, 不断变化的汞面积对双电层电容电流的影响及电解电流的影响都是在汞滴下落前瞬间最小。所以示波极谱仪设置了休止时间、扫描测量时间, 把扫描测量时间控制在汞滴下落前瞬间。如果没有其它因素的影响, 在滴汞周期中, 扫描测量时间越短越好。图1-3示出了汞滴面积变化和扫描时间的选择。

由式 (1.3) 可知, 电容电流随扫描速率 $\frac{dE}{dt}$ 的增大而增大, 因此, 施加扫描电压的瞬间, 荧光屏光点有一个上跳 (阴极化) 或下跳 (阳极化), 跳动的幅度与 $\frac{dE}{dt}$ 成正比, 因而太大的扫描电压速率对测量是不利的。

从示波极谱峰电流的表达式可知 $I_p \propto \left(\frac{dE}{dt}\right)^{1/2}$, 也即增加扫描速度 $\frac{dE}{dt}$, 可获得大的峰值电流 I_p , 从而提高了测量灵敏度。

综合以上两方面的情况, 从减小电容电流来说, 要求较小的扫描电压速率, 而从提高测量灵敏度来说, 增大扫描速

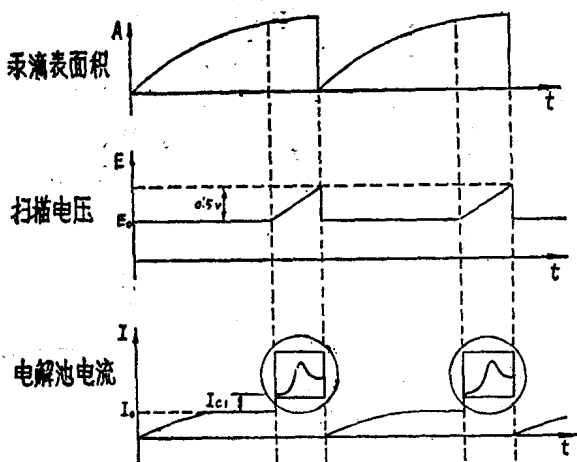


图 1-3 汞滴变化与扫描选择

率是有利的，在这互相要求扫描速率有矛盾的情况下，只能统筹考虑。在一般的情况下，滴汞周期为 8 秒左右，在汞滴下落前 2 秒开始扫描，扫描幅度为 0.5 伏 (0.25 伏/秒)，这个设计是较好地考虑了各方面的情况。为了满足某些特殊要求，有些仪器设置了扫描时间调节，扫描速率调节。

图1-3示出了在滴汞周期中，设置休止时间、扫描时间。在休止时间内，汞面积变化率大，不加扫描电压， I_0 包括了前期电流和因汞面积变化的电容电流分量，扫描开始，电容电流的 $C \cdot \frac{dE}{dt}$ 分量 I_{c1} 使光点产生一个跳动，随之有一段平滑略有倾斜的基线(前期物质以及汞面积微小变化的电容电流)，最后出现一个极谱波，这就是示波极谱为了消除电容电流，提高测量灵敏度的措施。

为了使电解池电流便于测量，还需要设置前期电流补

偿，电容补偿、斜度补偿等。

1.2.2 快速扫描中极谱波形的显示：对于快速扫描极谱波的显示，较多使用的是阴极射线示波管以及XY函数记录仪，对于示波管来说，它工作在极谱波的频率是毫无惯性的，所以它能将电解池电流—电压的变化情况毫不失真地在荧光屏上显示出来，至于像检流计、平衡或记录器等一类惯性大（响应时间长）的仪表是不能用来作快速扫描中极谱波形显示的。

阴极射线示波管的作用是使从阴极发射出来的电子束在阳极电压的作用下通过偏转系统使电子束的方向发生改变，最后射到荧光屏上产生荧光。其光点位置的变化，反映了加在偏转系统中待测信号的实际变化。在偏转系统中，目前有两种方式，一种是电压偏转式（又叫静电偏转式），它只对偏转板提供电位信号。另一种是电流偏转式（磁偏转式），它是在信号电流通过偏转系统时产生的磁场作用下使电子束发生偏转，示波极谱用的示波管多为静电偏转式的，这里介绍的也是静电偏转式示波管。

阴极射线示波管是由电子枪、偏转系统、荧光屏显示等几个部分组成，如图1-4所示，K为阴极，M为控制极， A_1 为第一阳极， A_2 为第二阳极， A_3 为第三阳极（后加速极），X为水平偏转板，Y为垂直偏转板。

电子枪是用作发射电子束并对它进行调节和聚焦的装置，它由阴极、控制极、第一阳极、第二阳极等组成，它是由同轴圆筒或带有轴孔的圆盘组合而成。当灯丝加热阴极时，在阴极上发射的电子受到正电场 A_1 ， A_2 的作用后往荧光屏方向移动，由于控制极M处于负电位，它控制着电子移动的数量，其结果是改变荧光屏光点的亮度，因此通常都用

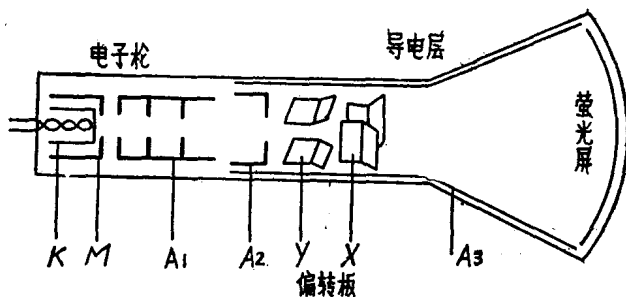


图 1-4 静电偏转式阴极射线示波管

一只电位器来调节M极上的电压，使之达到适当的亮度，这就是仪器上的亮度调节。M极后面紧接着是第一与第二阳极 A_1 ， A_2 ，它们都是用金属圆筒做成，由于圆筒电场的分布，使电子往轴心方向移动，它有如光学透镜的聚焦作用，当改变 A_1 或 A_2 的电位时，可使光点收聚清晰，在仪器装置上， A_1 作聚焦调节， A_2 作辅助聚焦调节。 A_2 接在 A_1 的两端，由于 A_2 的电位较 A_1 为高，一般 $U_{A1} = (\frac{1}{8} \rightarrow \frac{1}{3}) U_{A2}$ ，这样接一方面可以提高阴极发射电子的密度，另外可提高调节 A_1 时的聚焦效果。

静电偏转式示波管的偏转系统是由两组互相垂直平行放置的金属板安装而成。由于Y偏转板离荧光屏较X板为远，故Y偏转灵敏度较X偏转为高。两对偏转板的端面如图1-5

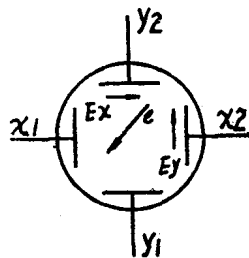


图 1-5 端视偏转板示意图

加待测电压时,如果不考虑平行板边缘的影响,则为两个均匀电场,设电场方向如图上所指,则打在荧光屏上的电子束将如图上箭头所指方向移动,也即向电压高的板方向移动,如果两组偏转板的电压都相等,光点就处于荧光屏几何中心位置,只有一组偏转板电压不相等时,光点只作垂直或水平移动。

电子束的偏转与待测电压之间的关系,如图1-6所示,设加在Y偏转板上的电压为 U_y ,偏转板长度为 l ,偏转板之间距离为 d ,偏转板一边到荧光屏距离为 L ,电子束在水平方向的速度为 V_0 。当电子束进入电场时,受到电场力 F 的作用,产生加速度 a 而成抛物线运动,有:

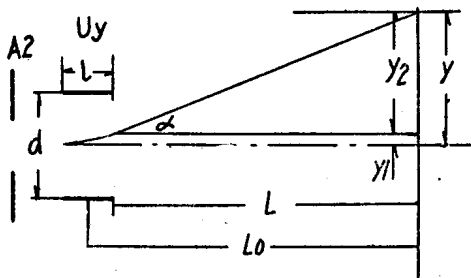


图 1-6 电子束在偏转板之间的移动

$F = ma = eE$ (m 电子质量, e 电子电荷量) 在电场中,

$$\text{电场强度 } E = \frac{U_y}{d}$$

$$\therefore a = \frac{eE}{m} = \frac{eU_y}{md} \quad (1.6)$$

电子束在荧光屏上移动的距离: $Y = Y_1 + Y_2$, 即电子受电场力 F 的作用, 在电场里移动的距离 Y_1 , 加上电子离开电场

时沿这点切线方向（与水平成 α 角）匀速前进，到达荧光屏时的位移 Y_2 ，即为电子束移动的总距离。

$$Y_1 = \frac{1}{2} at^2 = \frac{1}{2} \frac{eU_Y}{md} \left(\frac{1}{V_0} \right)^2 \quad (1.7)$$

$$Y_2 = Ltg\alpha \quad (1.8)$$

电子离开电场时，垂直方向的速度， $V = at$ 有：

$$tg\alpha = \frac{V}{V_0} = \frac{at}{V_0} = \frac{eU_Y l}{mdV_0^2}$$

$$\therefore Y = Y_1 + Y_2 = \frac{eU_Y l}{mdV_0^2} \left(L + \frac{1}{2} \right) \quad (1.9)$$

如果荧光屏到偏转板的距离 L_0 是从偏转板的一半算起，即

$$L_0 = L + \frac{1}{2}, \text{ 则}$$

$$Y = \frac{eU_Y}{mdV_0^2} l \cdot L \quad (1.10)$$

对于制作好的示波管来说，在一定的使用条件下，除 U_Y 是外加的变量外，表达式中的各项均为常数，故

$$Y = K_Y U_Y \quad (1.11)$$

上式说明：电子束在 Y 方向移动的距离和方向决定于垂直偏转板的电压 U_Y 及其极性，同理，电子束在水平方向移动的距离：

$$X = K_X U_X \quad (1.12)$$

荧光屏是电子束运动的显示装置，电子束打到荧光物质上使其受激而发光。荧光屏显示中，根据荧光剂涂料的不同，有不同的余辉时间（射线停止作用后，荧光剂发光能保留的时间），大体分长余辉、中余辉和短余辉几种，这些在管型上都有专门的符号标明。示波极谱的工作频率很低，只能用长余辉示波管。

在示波管内部荧光屏上，用感光法作好座标刻度（叫内座标供读数用），这样可以减少读数误差。在使用示波管时，要注意尽量避免光点长期很亮并停留在一点上，因为强电子束长期射到一点使该点的荧光剂发光外，尚有部分动能转变为热量，使该点温度升高而烧坏荧光剂，造成“盲点”。

1.3 三电极和扫描电压输出自动补偿

我们已经知道，在快速扫描示波极谱测量中，扫描速率对峰电流 I_p 和电容电流 I_c 有影响，控制扫描速率 $\frac{dE}{dt}$ 不变

（即保持良好的线性扫描电压），对峰电流的测量，降低电容电流都是有好处的，否则将对测量带来困难。

示波极谱的扫描电压，可用各种电子线路组成锯齿波发生器，产生线性度很高的扫描电压。然而，即使是更高线性度的扫描电压，加在电解池回路里，当有电解池电流时，线性的扫描电压就遭到破坏，产生非线性畸变，造成峰电流降低，峰电位移动、电容电流变

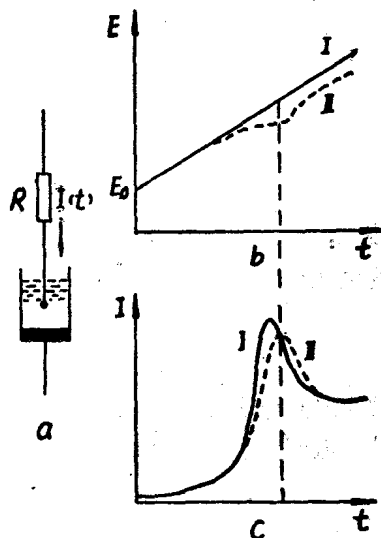


图 1-7 电解池回路电阻的影响

a—等效电路 b—扫描速率畸变
c—峰电流、峰电位的变化

化等严重后果（图1-7）。

线性电压的畸变，产生于电解池回路电阻，电解池回路电阻有测量电阻 R 、滴汞电极电阻 r_1 、甘汞电极电阻 r_3 、溶液电阻 r_2 等等，这些电阻中，除测量电阻 R 是线路设计上接在电解池回路中以外，其它形式的电阻都是固有的，不能消除。三电极系统及扫描电压输出自动补偿就是为了消除上述影响而设置的。

在电解池中，除了滴汞电极、甘汞电极外，再引入第三支电极—铂电极，叫辅助电极。在线路连接上，将辅助电极与滴汞电极接成对电极，即铂电极与滴汞电极形成电解池回路，甘汞电极在这里只起指示电解池电位的作用，它不流过电流，铂电极只起导电作用，它不影响电解池的极化过程，见图1-8。由图1-8b可知，线性扫描电压通过测量电阻 R 接在铂电极上，铂电极通过溶液（电阻 r_2 ）到汞滴附近进行电极反应，在这个回路中要通过滴汞电极毛细管中汞的电阻 r_1 ，电解池电流就是通过这条回路的。为了指示出电解池的电压（线性或非线性），甘汞电极通过溶液电阻 r_2 、甘汞电极电阻 r_3 输出，在这里，由于甘汞电极不流过电解池电流（ $I_3 \rightarrow 0$ ），所以输出端的电压 $E(t) = E'(t) + I(t)r_1$ ，在实际上，毛细管中汞电阻（ r_1 ）很小（小于50欧），电解池电流 $I(t)$ 也很小（小于1毫安），这样， $E(t) \approx E'(t)$ ，甘汞电极指示了电解池电压，又由于溶液中加入大量惰性电解质，电阻 r_2 也很小，经简化后，等效于图1-8c。

甘汞电极指示出来的电位 $E(t)$ ，就是电解池的电位。线性扫描电压的变化，均反映在 $E(t)$ 上，将 $E(t)$ 与一个标准的线性电压进行比较，如果 $E(t)$ 有一个畸变，再通过一个调节装置将其补偿，则电解池上的扫描电压成为线性，满足了示