

石油化工自控仪表

(第一分册)

分析、信号联锁及电测仪表

6

兴平化肥厂

毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

路线是个纲，纲举目张。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

FBPO 135 13

前 言

伟大领袖毛主席关于学习无产阶级专政理论问题的最新指示发表之后，学习“理论问题”的群众运动已在全国形成，有力地推动了我国社会主义革命和社会主义建设事业的迅猛发展。我厂全体革命职工和全国化肥战线上的同志们一样：决心“抓理论学习、促工业生产”，“推优夺高产”，生产更多化肥支援工农业生产，为祖国的社会主义建设事业和支援世界革命作出新贡献。

为坚持在学术领域内实现无产阶级对资产阶级的全面专政，为满足我厂职工“为革命学技术”的迫切愿望，提高仪表和自动化工作管理水平，在斗争中培养一支又红又专的仪表维修队伍，为社会主义革命和建设作出更大的贡献，并达到和兄弟单位交流技术经验的目的。在厂党委的正确领导下，仪表车间党支部广泛发动群众，具体组织和领导了三结合的仪表资料编写班子。遵照毛主席关于“工业学大庆”、“打破洋框框，走自己工业发展道路”的伟大教导，结合仪表车间工人同志和技术人员的实践经验，对我厂自控系统：所用的国产和进口仪表有关资料，力求进行全面系统的收集整理和编写工作。内容包括：用途、主要技术特性、基本结构、工作原理、调校修理及使用中应注意事项等。全部共分三册，第一分册包括成份分析仪表、信号联锁系统和电工测试仪表。第二分册是电动单元组合仪表，包括变送单元、运算单元、调节单元、显示仪表及辅助单元五部分。第三分册为 ARCH-1000 型电子计算机的原理和应用介绍。

因我们仪表专业和识浅薄、水平很低，加之时间短促。因此肯定有不少缺点和错误，诚请同志们批评和指正。

在编写过程中，不少兄弟单位曾给予热情支持和帮助，在此谨表深切感谢！

编 者

一九七五年六月

目 录

第一部分 分析仪表

(一)	气相色谱仪	1
I	气相色谱仪的一般介绍	1
II	“FRACTOMAIC”工业色谱分析仪	16
III	V ₂₃₂ 型气相色谱仪	59
(二)	红外分析器	84
I	红外分析器的一般介绍	84
II	TIA-1A型及EIA-1A型红外线分析器	88
III	URAS-1型红外线分析器	100
IV	防爆式URAS-2型红外线分析器	108
(三)	热导式分析器	113
I	CALOOS2型热导式氢分析器	113
II	RD-5型热导式氮分析器	116
III	RD-004型热导式氮分析器	121
(四)	氧气分析器	132
I	Qj-1型去极化分析器	132
(五)	其他类型的分析仪表	140
I	“MoNoCoLoR”型光电比色分析器	140
II	“JoNo SIS” P_H 度电测 P_H 计	145

第二部分 信号联锁系统

(一)	信号联锁原理	153
I	信号联锁的作用特点及我们的任务	153
II	我厂图纸上常用的元件及表示符号	153
III	继电线路	154
IV	信号联锁系统所用线路原理介绍	154
1.	自锁原理	154
2.	继电电路单元	155
3.	控制“上限”、“下限”动作的电路	156
4.	联锁的投入与切除	157
5.	信号报警原理	157

(二)	图纸说明	161
I	供电原理图	161
	1. 电源的送入	161
	2. 一级负荷及二级负荷	161
	3. 优选电路	161
	4. 电源线接地检查和预防	164
II	152 工号程序开车说明	164
	1. 供电	165
	2. K 继电器的作用	165
	3. K 继电器带电的条件	165
	4. 程序开车	170
	5. 事故氮 MC_2 与事故蒸汽 MC_4 电磁阀	170
	6. 氧阀 $[rQC_7(V)]$ 及 F_2 进油阀 $[TRCA6(V)]$	171
	7. 去喷嘴夹套冷却水流量最小 $QIS14_{min}$ 联锁系统	171
	8. $QICS16_{min}$ 至一级急冷室 $VE1$ 冷却水流量最小联锁系统	171
	9. 氧预热炉 F_2 点火联锁系统	171
	10. 火炬 HB_3 点火联锁系统	173
	11. 事故水缶 SR_3 (式称氮封缶) 自动补水控制系统	174
	12. 其他信号联锁系统	174
III	161 工号、160 工号及 169 工号联锁系统	183
	1. 161 F_4 氮气加热炉点火联锁系统	183
	2. 161/ $CR1$ 氮气鼓风机	183
	3. $CA1/160$ CO_2 压缩机	183
	4. $CA_2/160$ 空气压缩机	183
	5. 169 I 号 $PC1-PC1r$ 联锁	183
IV	压缩机联锁	195
	1. 氧压机联锁	195
	2. 氮机联锁	199
	3. 事故氮机联锁	199
	4. 小氧机联锁	205
	5. 混合压缩机及循环压缩机	205
V	透平联锁	206
	1. 753 空气透平	206
	2. 空分透平联锁	207
VI	氧化系统联锁	208
	1. 供电	208
	2. 事故接点	208
	3. 控制工艺过程的气动薄膜阀	208
	4. 联锁要求	208

5. 开车	208
6. 超温联锁	208
7. 手动开关和试验开关	208
8. 报警装置	208
9. 开车前的联锁试验	208
Ⅶ 345、802、806、753-1 联锁	209
(三) 信号联锁用单元	210
Ⅰ 电流信号报警单元	210
1. Fer 报警单元	210
2. 国产 DXB-02 型报警单元	214
Ⅱ 闪光报警元件	215
1. 多谐振荡器式闪光报警器	215
2. LC 充放电继电器	216
3. 继电器对实现闪光报警	216
4. 晶体管闪光信号报警器	217
Ⅲ 温度报警器	224
Ⅳ 火焰检测器及点火装置	237
Ⅴ 轴向位移检测器	241
Ⅵ Tektor TT6 型电容液面报警器 (英)	243
Ⅶ 进口气柜高度计	245
Ⅷ 可控硅变流器	247

第三部分 电工测试仪表

(一) 电工测量基本知识简述	257
Ⅰ 测量的概念和测量仪器分类	257
Ⅱ 衡量测量仪表技术特性的主要标准	257
(二) 常用标准附件及直读式仪表	259
Ⅰ 有限标准度量器	259
Ⅱ 直流分压箱	260
Ⅲ 旋转式电阻箱	261
Ⅳ 直读式仪表及其应用	263
Ⅴ 直流复射式检流计	266
Ⅵ 兆欧表	269
(三) 直流电位差计	272
Ⅰ 概述	272
Ⅱ 303 型便携式电位差计 (上海联研电工仪器厂制造)	274
Ⅲ UJ36 型携带式直流电位差计 (上海电工仪器厂制造)	275
Ⅳ UJ1 型低阻直流电位差计 (上海电表厂制造)	277

V	P306 型直流电位差计 (苏)	281
VI	UJ9 型高阻直流电位差计 (上海电表厂制造)	286
VII	308 型高阻直流电位差计 (上海联研电工仪器厂制造)	289
VIII	直流电位差计的使用	290
(四)	直流和交流电桥	294
I	QJ2 型便携式试验器	294
II	QJS 型凯惠两用电桥 (上海电表厂制造)	297
III	2201 型电阻电容测定仪 (上海无线电仪器厂制造)	302
IV	TF2700 型通用电桥 (英)	306
(五)	繁用电测仪表和晶体管、电子管测试仪	321
I	500 型万用电表 (上海遵义电表厂制造)	321
II	MF20 型晶体管万用电表 (上海遵义电表厂制造)	327
III	605 型电子管繁用表 (上海无线电仪器厂制造)	329
IV	GB-9 型电子管毫伏表 (杭州无线电工业管理学校制造)	332
V	PM6503 型晶体管测试仪	335
VI	GS-5A 型电子管测试仪	343
(六)	电子示波器	351
I	电子示波器基本知识概述	351
II	SB-14 型同步示波器 (上海新建电子仪器厂)	353
III	SBT-S 型同步示波器 (重庆无线电测试仪器厂制造)	357
IV	D ₄₈ 型双线示波器 (英)	386
(七)	信号发生器及稳压电源	405
I	614-A 型电子交流稳压器 (华东电子仪器厂制造)	405
II	YFD-3 型繁用电源 (上海地质仪器厂制造)	407
III	XFD-6 型低频信号发生器 (天津红光无线电厂制造)	411
	附录一: 锰铜合金线和镍铜合金线的电阻值	417
	附录二: 常用漆包铜线参考数据	418

(一) 气相色谱仪

I、气相色谱仪的一般介绍

一、概 述

气相色谱仪是利用色谱分析法定性和定量分析混和气体各种成分的仪器。色谱方法早在1906年就被提出来了，当时是把植物色素的石油醚抽提液，倒入一根装有碳酸钙吸附剂的竖直玻璃管中，并加入纯的石油醚，任其自由流下，结果在管内形成了不同颜色的谱带（即溶液中不同的色素被分离），当时将这种分离方法称为色谱分离法。后来这种分离方法被广泛运用于无色物质的分离，这样“色谱”这个名词也就慢慢失去了原意，但人们依然称这种分离方法为色谱分离法。现在色谱法实质上是利用被分离的组分在两个不同相（“相”就是指一个体系中的某一均匀部分。如上例中玻璃管内的吸附剂碳酸钙为一个“相”，被称为“固定相”，因为它是固定不动的，而流动着的溶液石油醚被称为“流动相”）中，不同的组分（如上例中的各种色素）由于其物理性质不同，在两个相中其浓度分配也不同，通常用分配系数 K_i 来表示组份对该两相之间关系的参数，即：

$$K_i = \frac{C_s}{C_m}$$

其中： C_s 为组分 i 在固定相中的浓度；

C_m 为组分 i 在流动相中的浓度；

分配系数 K_i 大的组分意味着它们之间的吸附作用大，不容易被流动相的流体较快地带走，即它在固定相中停滞的时间长；反之分配系数小的组分在固定相中停滞时间短，这样经过一定时间以后，各组分在色谱柱（如上例中的玻璃管及其填料即是它的色谱柱）中得以分离。将被分离的各组分经过检测器测定出它的成份及其量值大小，即达到对组分分析的目的。混合物在色谱柱中分离的全过程如图1-1所示。

我厂使用的色谱仪皆是分析气体的，所以其流动相是气体，而固定相是具有吸附能力的固体物质，称气-固色谱仪，它是气相色谱仪的一种。根据我厂情况，本资料着重气-固色谱仪予以介绍。

由于被分析的组分在气相中传递速度快，气态样品中的各组分与固定相互相作用次数多，加上可选用的固定相物质范围较广，因而气相色谱仪用来分离分析物质显示出高选择性，高分离效能和快速等特点，加上采用了灵敏的检测器，使其分析灵敏度高，应用范围广。

高选择性是指气相色谱对性质极为相似的物质（如同位素和同分异构体等），利用固定

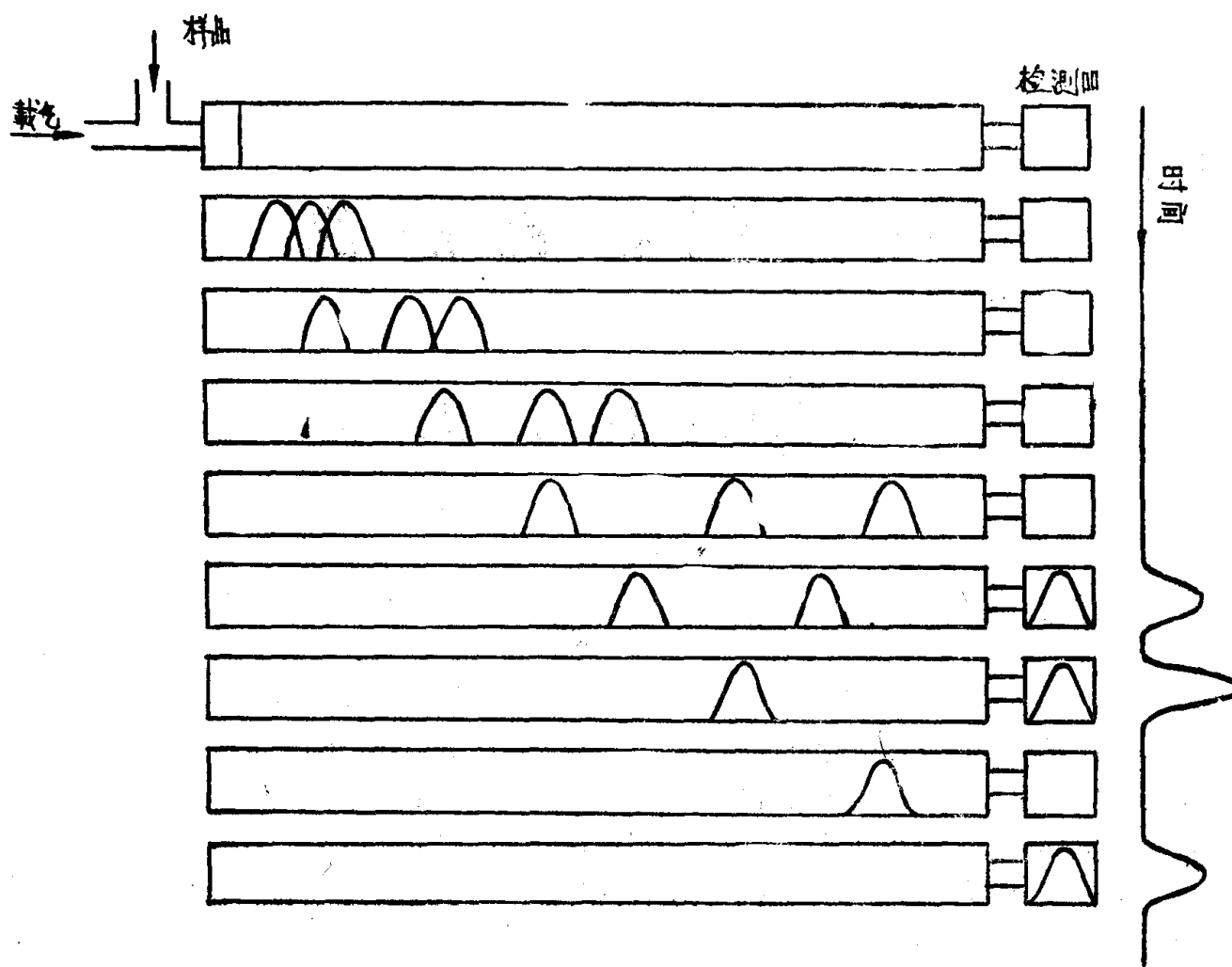


图 1-1 混合物在色谱柱中的分离

相和样品组分间的不同作用力，可使其分配系数有较大的差别，例如氢原子的三个同位素：氢(H)，氘(D)，氚(T)，可形成六种氢分子，另外由于核自旋不同，氢分子又有正氢和仲氢之分。这些物质都可用气相色谱法分离分析。

高灵敏度表现在目前气相色谱法可分析 10^{-11} 克的物质，因此它可鉴定出高纯气体和其他纯的物质含有 1ppm (ppm 为浓度单位，表示百万分之一，即 10^{-6})，甚至 0.1ppb (ppb 表示 10^{-9}) 的杂质。

高效能表现在它可使分配系数极为接近，组分十分复杂的混合物得到分离分析，如用空心毛细管色谱柱，一次可解决含有 100 多个组分的烃类混合物的分离分析。

气相色谱法的分析速度也是很快的，一般只需几分钟或几十分钟便可完成一个分析周期，如采用自动化操作则更为方便。

二、仪器的组成及其操作条件的选择

组成一台简单地气相色谱分析仪的必要部件有载气源，气源稳压及流量控制部件，进样装置，色谱柱，检测器、流量计、恒温箱、信号记录装置，它们组成一个整体，见图 1-2 所示。

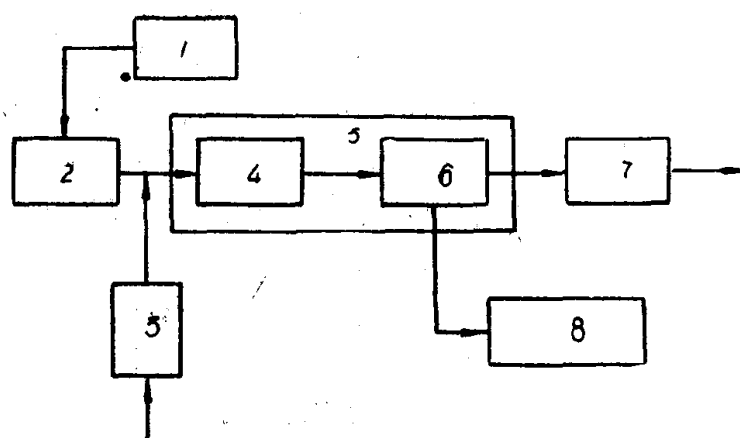


图 1-2 气相色谱仪基本组成框图

1.载气源 2.气源压力及流量控制器 3.进样装置 4.色谱柱 5.恒温箱
6.检测器 7.气体流量计 8.记录装置

（一）载 气

载气是气相色谱仪中的流动相，其选择决定于混合物组分分离的要求及所用检测器的类型，载气源一般都用钢瓶气。载气主要有氢气、氮气、氩气、氦气、二氧化碳和空气等，若使用氢气则可用氢气发生器，它是借助于电解水产生氢气的。从对混合物组分分离的要求方面看，首先要求不能发生载气与色谱柱的固定相起化学反应以及被固定相所吸附，如用分子筛分离 H_2 、 CO 、 CH_4 、 N_2 等组分，不能用 CO_2 作载气，因分子筛对 CO_2 的吸附性很强。而且要严格控制载气中强吸附组分的含量，所以要求载气有较高的纯度并去除载气中的水分以延长色谱柱的使用寿命提高分离效果。另一方面要求所选用的载气能使样品组分有良好的分离效果，当然这还与其他因素有关，如载气流速的大小等。若从检测器的类型考虑，不同的检测器对载气的种类和纯度都有不同的要求，如氦离子检测器要求载气是氦气并将水分控制在 $30\sim 50ppm$ 以下，对氢火焰离子检测器则要求将载气、可燃气和助燃气中的烃类组分除去，而其中一些永久性气体影响不大。我厂所使用的检测器、大多是热导池检测器，考虑到提高检测灵敏度时，通常用氢或氦做载气，因为氢或氦和被分析组分导热系数差别大，灵敏度高。若用低导热系数的气体如氮气为载气时，除了由于导热系数差别小，灵敏度低外，还可能出现不正常的色谱峰，影响正确测量。若用氩气做载气则不利于分离 CO_2 ，因为导热性能差不多，故灵敏度低。我们则选用了氢作载气；其中一个重要缺点是不能分析气体中的重要成分“氢气”。

（二）载气的压力稳定及流量的控制

为了提高色谱仪的分离效能，必须设法提高色谱柱的操作效能。从长期实践中总结出标

志分离效能的参数——“塔片高度 λ ”是与载气流速有着密切关系的。当对固定的柱子，针对某一特定组分用不同流速下测得的塔片高度对流速作图，可得到图1-3的曲线。曲线的最低点有塔片高度 λ 的最小值 $\lambda_{\text{极小}}$ 和相应的载气流速的最佳值 $\alpha_{\text{最佳}}$ ，因为 $\lambda_{\text{极小}}$ 和 $\alpha_{\text{最佳}}$ 是与分析组分有关，所以最佳流速的选择应针对最难分离的物质进行，一般填充柱的线速以5-10厘米/秒较为合适。

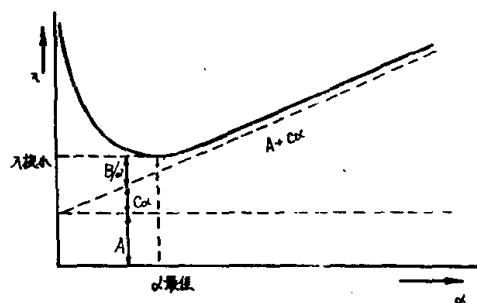


图 1-3 塔片高度 λ 与载气线速 α 度的关系

为保持载气的流速，必然要求在色谱柱两端的压差维持恒定，要求变化小于1%。在气相色谱中一般都采用减压阀、精密调节阀、稳压阀或稳压器等串联使用。

减压阀（又称氧气表）装在钢瓶的出口，用来将高压气体调节到较小的工作压力（一般将100~150kg/cm²减压到2~4kg/cm²以下），因色谱仪中所用载气流量较小（一般在100ml/min以下），而且要求十分稳定，所以单靠减压阀来控制是困难的，一般还要串联一个精密调节阀或波纹管式、膜片式稳压阀或定值器来控制压力的稳定。通常利用性能良好的上述装置是可以满足色谱仪的流量要求的。

（三）进样装置

实验室型色谱仪与工艺流程中连续测量的工业色谱仪的进样装置是不完全相同的，对实验室色谱仪分析样品气可用定量管取得标准气量，再由手控多通切换阀来实现，也有用注射器从被分析样气中取得一定量气体，经过密封的橡皮膜盖手动注入。对工业色谱仪则都由取样定量管定量，取样及进样皆由专用的程序控制器自动控制电磁阀及取样阀而实现。进样量的大小除决定于定量管及其与阀间连续管之体积外，还与样气的压力及温度有关。所以，要保证进样量的准确性，尚需对样气的压力及温度加以控制，这样才能保证仪器的指示有较好的重复性。对于进样量的大小，进样时间的长短，对色谱柱的分离效率有较大的影响，进样量过大，造成色谱柱的超负荷；进样时间过长，则样品原始区域宽度变大，这都将促使色谱流出峰区域变宽，甚至色谱峰变形。

工业色谱仪中，在样气的输入端要进行气体的压力控制和除水干燥过滤处理，为此除装置截止阀、减压阀及压力调节器之外，尚须安装气体冷却器，使处于蒸汽状态的水冷凝，再通过气水分离器将水分离出，然后经过干燥器及过滤器滤除微量水分以及机械杂质，被处理后的样品再送到取样电磁阀前。

（四）色谱柱

被分析样品取到进样装置前之后，在载气带动下进入色谱柱。色谱柱担任对混合样品进行分离的职能。样品中各组分按其分配系数的大小不同，将有序地流出色谱柱。现在常用的色谱柱有填充柱及空心柱两种。对色谱柱的要求及影响色谱柱功能的各种因素将在本部分中后面介绍。

（五）恒温箱

温度是气相色谱仪中另一个重要操作变数，它直接影响到色谱柱的选择性、分离效率，检测器的灵敏度和稳定性等。因此，严格的控制色谱柱和检测器的温度是色谱分析中的一个重要问题。一般都把检测器和色谱柱放在同一个恒温箱里，要求在恒温箱中温度分布均匀，上下温度或同一横截面上不同位置的温度差不超过±1℃，点温度（即温度控制器的敏感元

件的安装地点)控制精度要求为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C} \sim \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

对于恒定温度的选择,决定于分析对象的要求,对于我厂分析 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 或 NH_3 等组分,通常控制其温度在 $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 的范围内使用,提高柱温虽可以提高柱的效能,但是由于气体分子的热运动加剧,即气体纵向扩散效应也加剧,在载气流速不变的情况下,柱子的分离效果必然变坏,从总的分离效果看也改善不大,因此在提高柱温的同时,也要适当提高载气流速,使不利因素——纵向扩散受到压制,这样有利条件方能得到发挥。反之降低柱温也要考虑到上述两方面的影响。

提高柱温的另一个更为严重的影响是柱子的选择性变坏,一般使总的分离效能下降,所以柱子的温度必须选择得合适。

(六) 检测器

在气相色谱分析器中,一个混合气样的各组分经色谱柱分离后;只有通过检测器将先后流出的每个组分按其物理或化学的特性显示出来或转换成易于测量的信号如电压或电流,再进行显示,才可确切了解。所以检测器是测量载气流中不同组分及其含量的一个敏感器,是气相色谱仪中的一个关键部件。

我厂所使用的检测器大多数是热导池检测器,有些是氢火焰离子化检测器,它测定的色谱图为一系列的峰型曲线,表示出载气中的组分及其组分的浓度变化,通常将这类检测器称为微分型检测器。鉴于生产的需要,本文着重对热导式检测器进行介绍,简单地对氢火焰离子化检测器进行介绍。

1. 对检测器的一般要求:

(1) 有足够的灵敏性,能对被分析组分及浓度变化作出迅速的反应。这种灵敏性常以检测器产生恰好能够鉴别的信号时,单位体积或单位时间引入检测器的组分的最小物理量,这个量值越小,则检测器越敏感。

(2) 线性要好,即输出信号与组分浓度或绝对含量要成比例,而且要求该线性范围尽可能宽,因为从 ppm 到常量级全部达到线性要求不是每种检测器所能达到的,所以要求在一定范围内具有较好的线性。

(3) 反应时间要快,检测器要求能迅速地 and 真实地反映通过它的物质的浓度变化,则测量时间要短,它与检测器本身存在一个死体积有关,这个死体积越小则反应越快。此外电子放大器和记录器机械系统的传动也都是有关系的,应满足分析的要求。因它们的滞后时间都在 1 秒内,故能够满足色谱分析的要求的。

(4) 使用范围广:一种较好的检测器应具有通用性,既要对这种物质测量,也要对那种物质测量。热导池式检测器适用性最广。以外还要求检测器既能适用于常量分析又能满足微量分析,并且其线性及敏感度要好。

(5) 噪声低:由于机械震动,热噪声、电噪声以及操作条件不稳定会引起信号中噪声成份增大,基线不稳定,结果造成灵敏度下降,因此一般要求检测器能给出尽可能高的信号/噪声比值。

(6) 重复性及基线稳定:在样品量重复的情况下,要求检测器给出的响应信号大小能重现,因此要严格控制影响基线稳定的各种因素,如采用补偿或双气路流程,精密的稳压、稳流,温度控制在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内,以及高精度的桥路电源等。另外对于色谱柱的处理、载气的纯化、增强机械结构的牢固性,这些也是基线漂移的重要因素,不可忽视,因基线的漂移量

是仪器的重要指标之一，它直接影响分析精度。

2. 灵敏度的定义：

检测器灵敏度 S 可定义为被测组分的单位浓度产生的输出信号。也即每毫升载气中每毫克（微克）组分所能产生信号的毫伏数；毫伏·毫克/毫升或毫伏·微克/毫升。对热导池检测器， S 值的数量级为 1—10 毫伏·毫升/微克；对电离式检测器有高达 1000 毫伏·毫升/微克的。

热导池式或氢火焰离子式检测器，电的输出信号比例于组分的质量流量 $\frac{dW}{dt}$ 或组分浓度 $\frac{dV}{dt}$ （ W 是组分的质量， V 是体积， t 是时间），因而相对于某一记录峰值的质量 W_i 比例于该峰的面积 A_i ：

$$A_i = \int_{t_1}^{t_2} I dt,$$

其中 I 为输出的信号（厘米，电流或电压）， t_1 ， t_2 为出现峰值的初终时刻。若真实获得浓度的数据应将该峰值的面积求出。但是在我厂使用的工业气相色谱仪是采用峰高定量方法，即显示仪表只记录其最大峰值，这个峰值即表示样气组分的浓度，所以在采用这样的显示方法情况下，要求色谱法分离的效果好，尽量获得比较窄的峰形，并且要求峰高与浓度呈线性关系。

3. 热导式检测器

这种检测器是气相色谱检测器中应用最广的一种，由于它结构简单，灵敏度适宜，稳定性较好，线性范围较宽，而且适用于无机气体和有机物，所以适用性广。对样品来说，它没有破坏性，最小可以检测几个 ppm 的样品浓度。

(1) 基本结构及原理：

热导式检测器的主要部件是热导池，它由金属块体做成，要求有一定热容量。热导池孔内插有热敏元件，如图 1-4 所示。热敏元件上通有一定电流，加热至一定温度。由于不同的样品组分有和载气不同的导热系数，当通过热导池池体的组分及其浓度发生变化时，其散热

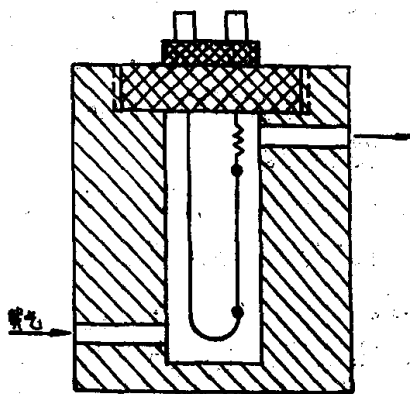


图 1-4 热导式检测器结构示意图

情况也就发生变化。这个散热的差别决定于待测组分气体与载气气体的导热系数的差别，表 1 列出了常被分析气体的导热系数 λ 值。由于导热情况的差别，影响热敏元件的温度，则使其电阻值发生变化，该阻值变化通过测量电桥转变成电信号输出，所得信号大小即可衡量组分的含量。

表 1 各种气体在 0℃ 时导热系数 λ

气 体	$\lambda \times 10^5$ 卡/厘米·秒·度	气 体	$\lambda \times 10^5$ 卡/厘米·秒·度
氢	41.6	氨	5.2
氮	5.8	甲 烷	7.2
氩	4.0	硫化氢	3.1
空 气	5.8	氧化氮氮	3.8
二氧化碳	3.6	水蒸汽	5.64
一氧化碳	5.6	乙 烷	4.7
氦	41.6		

测量桥路可组成单臂测量(图 1-5)和双臂测量(图 1-6)电路。对于单臂测量电路, R_1 为测量桥臂, 通以含有样品的载气, R_4 为参比桥臂, 通以纯载气。若采用双臂测量线

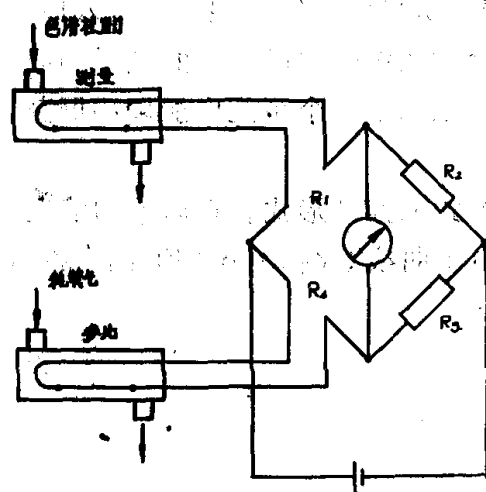


图 1-5 单臂测量电路

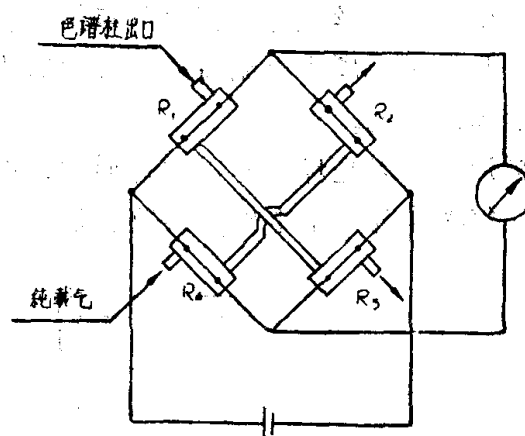


图 1-6 双臂测量电路

路, 则灵敏度比单臂测量线路增加一倍。此时四个桥臂用相同的热敏元件组成, 它们全部插入同一热导池块体中, 气体流动方向如图所示。

(2) 热导池的工作条件:

热导池使用的热敏元件主要分为两类, 即金属丝和热敏电阻体, 常用的金属丝有铂及钨, 金属丝的优点是能运行在高温情况下, 性能稳定; 热敏电阻的优点是阻值大, 灵敏度高, 但使用温度低(低于 120℃), 温度升高时, 灵敏度降低很快。

热导池中敏感元件热源的电流和热导池的灵敏度有着密切的关系, 经过理论计算可知, 灵敏度 S 正比于该电流的三次方, 因此增加工作电流有利于灵敏度的提高。在实际工作中, 热导池的电流大致在 150~500 毫安, 因为过大的电流一方面噪声增大, 对灵敏度不利, 另一方面也容易烧坏很细的热丝, 此外热导池工作电流的稳定是一个重要环节, 电流控制不稳将严重影响基线和数据的稳定性, 一般要求热导池本身精度达 1% 左右。为此可以采用稳压电源。也可以采用稳流电源。应用稳流电源时, 由于桥路电流是恒定的, 因而灵敏元件的灵敏度在样品浓度发生变化时也能保持恒定, 并且可适用于长距离馈电, 线性范围也可大大地改善。其缺点是当桥臂一侧断开时, 另一侧桥臂电流将增加一倍, 可能烧坏电桥。从目前来

看，使用稳压电源作桥路供电的居多。对于稳压电源来看，可以使用蓄电池，也可使用电子稳压电源，从现在电子工业发展情况看，必将以电子稳压电源取代蓄电池供电。

对于热敏元件的选择，从热导池灵敏度考虑，原则上要求其阻值大，温度系数大，热丝直径小，长度短，体积小。热导池从提高灵敏度方面考虑对于色谱载气是具有要求的，这方面前面已经有了介绍。

4. 氢火焰电离检测器

(1) 应用对象：氢火焰电离检测器是最常用的一种对质量敏感的具有选择性的高灵敏度检测器。其灵敏度比热导检测器高达一千倍左右。但是它仅对有机碳氢化合物具有影响。其响应信号随着化合物中碳原子数量增加而增大。不管是任何有机碳氢化合物，一定量的碳含量所得的检测信号基本上是恒定的。检测极限可达 10^{-13} 克/秒的碳原子。当化合物中的氢原子被其他原子团取代时，所得信号大小有变化。此种检测器对样品具有破坏性，对无机物质没有响应，而对有机物质有很大的动态线性范围，使用温度可达 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 基本原理及结构

基本结构如图 1-7 所示，带有样品的载气从色谱柱出来后与纯氢混合，进入检测器，由喷口喷出。点火丝通电，把氢气点燃。有机碳氢化合物在燃烧中所形成的离子为收集电极所收集。收集到的离子电流经静电放大器放大后供指示记录。整个系统应加电磁屏蔽，以免外界电磁场的干扰。

电极形状可以是环形的，盘香形的，也可以是平板式或其他形式。在简单的情况下，可把金属喷气嘴作为一个电极，其缺点是可能带来电流电压曲线（图 1-8）饱和区的倾斜。

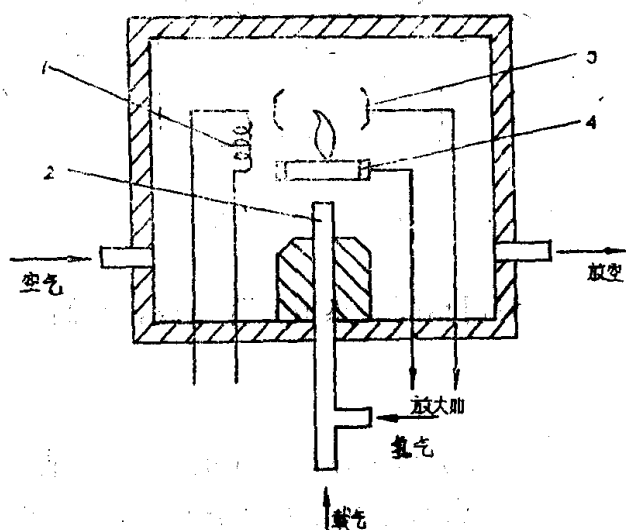


图 1-7 氢火焰电离检测器示意图

1. 点火丝 2. 喷气口 3. 收集电极 4. 极化电极

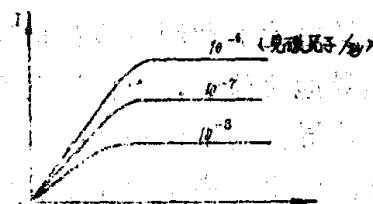


图 1-8 收集电极电压-电流特性

燃烧室内部结构要求能使载气及氢气混合得均匀，并尽量有光滑的流线，喷出后应均称地为空气包围。离子收集系统的设计要求是：燃烧产生的离子对在复合前完全被电极所收集，不使其跑到收集极外的其他系统上去，并且不产生电子倍增现象（由于强电场使电子加速，使其再碰到气体分子后而产生新的离子对），还要避免热电子发射。为此，要求收集电极系统对离子区有一个较大的立体角，有合适的电场强度和分布；在收集区避免有尖锐的导体边缘。除电极外，其他导体要尽量远离燃烧区。非收集系统不得紧靠收集区电路。一般地说，

喷嘴作电极时，用其接正极，以避免热电子发射。

在用氢气作载气的场合，不需另加燃烧用氢气。所用载气，氢气及空气应洁净，如有灰尘可产生很大的干扰信号；若含有可能起反应的杂质，会严重地影响测量下限。

有机组分在燃烧中形成正负离子的机理是很复杂的，无法在此介绍。氢火焰离子检测器的离子化效率是很低的，约为0.01~0.05%或更低。

(3) 操作条件：

操作条件包括收集极电压、载气及氢气流量、空气量等。在其他条件固定下，收集电极电压与其电流关系如图8所示。

在电压较低时，产生的离子不能被电极完全收集，故信号会随电压的增加而增大。当电压增到一定值后，离子完全被收集，此时再增高电压，信号电流不再增大。这就叫达到了饱和值。检测器的正常工作状态应在饱和区范围内。如电压太高，会产生气体放电，电流剧增，这是要避免的。样品量增大时，饱和区的起点往右移，因为此时产生的离子量较大，要完全收集这些离子则需较高的电压。

载气流量与氢气量之比一般在0.8~1.2之间，其最佳值可由实验确定。

氢火焰电离检测器对环境温度及大气压力变化不敏感，这是它的优点之一。

(4) 离子电流放大器：

检测器的收集电流在没有样品组分时（暗流）约为 10^{-12} A数量级，而在最大信号时也仅只有 10^{-7} A左右。这样微弱的信号电流在供记录前需经放大。由于信号源阻抗很高，故要求放大器具有很高的输入阻抗。前后放大管可用电子管，场效应晶体管或振荡电容。要求放大器有很低的噪声电平，故应有电磁屏蔽，放大器使用的电源应经过稳压，装置要求保持清洁，以减少漏电。选用的电子管或场效应管应是低噪声的。放大器的基本形式之一如图1-9所示。输入电阻常在 $10^8 \sim 10^{10}$ 欧姆范围内，可根据灵敏度要求换挡。

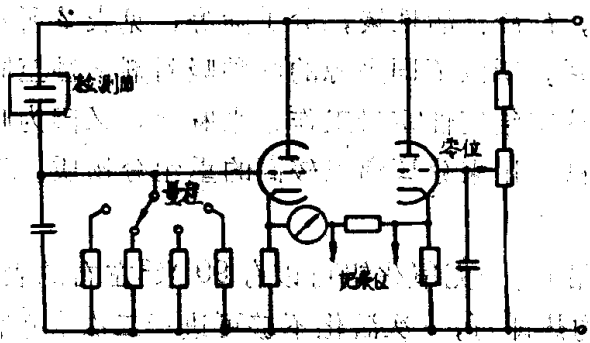


图 1-9 离子电流放大器

(5) 电子部件：

对工业色谱仪，所用电子部件，除热导池式检测器应有直流稳压或稳流电源作为桥路供电电源，离子检测器所需放大微弱电流的静电放大器外，还要配备电子温度调节器，信号衰减器以及一套程序控制继电装置，流路切换，组分指示的一套信号装置。若将信号送往电子计算机或其他控制装置时，尚须配备信号采样装置及其电路系统。这些内容后面将结合具体仪表予以介绍。

三、色 谱 柱

气相色谱分析中,首要问题是设法把一个混合物中的不同组分分离开,然后才可通过检测器对分离组分依次测量出来。这个分离过程是由色谱柱来完成的。因此常称色谱柱是色谱分析仪器的核心部件。它的质量好坏对整个仪器指标具有重大作用。对于某一分析对象采用何种色谱柱或其填充的材料,选用何种处理方法以及操作条件都是有区别的,不能设想得到一个适用的色谱柱对任何物质都是万能的,而只能根据具体情况选用对分离较良好的色谱柱。

从目前看,色谱柱主要有填充柱,空心柱两大类。填充柱中包括气固色谱柱,气液色谱柱,而毛细管色谱柱是空心柱的一种。因实践的需要,近年来在原有色谱柱的基础上又有一些新的色谱柱被应用,如多孔层玻璃球柱,填充毛细管柱以及多孔层空心毛细管柱。因为在我厂使用范围内大量地进行无机气体的分离,所以大多采用气固色谱柱,少部分采用了气液色谱柱,本资料只对这两方面予以介绍。

(一) 气固色谱柱

色谱柱是由半径和长度有一定要求的管子及在其中填装有一定吸附作用的填料所组成,对于色谱柱使用的管子,要求对被分离样品不具有吸附作用或活性。常用的有玻璃管,不锈钢管,铜管或其他金属管子。现在也有用塑料管的,但使用温度较低。工业色谱仪大都用金属管。对一般填充柱,使用内径在 $3\sim 6\text{mm}$ 之间,其长度在 $1\sim 4$ 米。管柱太粗,要求样品较多,对分离效果不利,管柱增长虽然可增加理论板数,但由于其长度增加要影响其他因素,因而板数并不随柱长成比例地增加,也不易满足填装的均匀性的要求。

气-固色谱柱的填装材料作为其固定相,要具有一定吸附能力的固体物质,这些物质可以分离 CO 、 O_2 、 Ar 、 NO 、 CH_4 及其他低沸点组分,这些气体较难于用气-液色谱柱分离的。

常用的吸附剂有氧化铝,硅胶、活性炭,分子筛等,见表2所示。由于吸附剂的性能与其制备、活化条件有很大关系,所以不同来源的同种吸附剂,甚至同一来源而非同批产品,其色谱分离效能均不重复。这就给定性定量工作带来麻烦。又因为吸附剂在高温下往往有催化作用,所以一般的气固色谱不用来分离沸点较高的重组分物质。下面简单介绍几种吸附剂的特点:

氧化铝不溶于水与有机溶剂,一克氧化铝可以有 90米^2 左右的表面积。它的活化可用自来水冲洗后放在 200°C 温度下灼热即可,一次活化不够可进行二次。色谱用氧化铝可用氢氧化铝在红热状态置于潮湿空气中摇动一定时间使它局部地脱水活化,即可得到不同活性的氧化铝。

分子筛是人工合成的泡沸石,属碱金属的硅酸盐,其化学组成为: $\text{MO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{XSiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$,其中M是某些金属离子如 Na^+ , K^+ , Ca^{++} 等,当合成泡沸石加热时,结构水就从硅铝构架空隙中逸出,形成了具有大量孔隙的网状结构,其孔隙的大小决定M离子半径和其在此构架上的位置,当样品分子经过分子筛时,比孔径小的分子就被吸附进去,而比孔径大的分子则通过分子筛而出来。故分子筛是个“反筛子”,分子筛的表面积很大,一般有 $700\sim 800\text{米}^2/\text{克}$ 的内表面积, $1\sim 3\text{米}^2/\text{克}$ 的外表面积。分子筛的性能主要取决于孔径的大小和表面特性。气相色谱用的分子筛主要有4A,5A和13X三种,前面的数字代表孔径大小(如5A型的平均孔径为 $5\text{\AA}$, $1\text{\AA}=10^{-8}\text{厘米}$),A、X表示类型。