

065
0441

石油化学分析

下 册



南开大学化学系石油化学教研室编印

一九七六年十一月

毛主席语录

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

摘自《周恩来总理在第三届全国人民代表大会第一次会议上的政府工作报告》。

第十二章 温度控制系统

温度控制系统的作用是对汽化室、保温箱和鉴定器的温度进行所需要的控制。本章仍以 SP 2305 型气体色谱仪作为典型产品加以讨论，重点是使用可控硅技术对保温箱和鉴定器作恒温控制的电路问题。

汽化室 汽化室的升温是通过安装在金属块中的两根电热丝，由手动控制，使这两根电热丝分别作断路、串联、单路、和并联导电，以达到不同的所需温度。SP 2305 型仪器中的电热丝实际上是利用市售的 45 瓦电烙铁芯组成的。如图 12-1 所示，在电烙接通后，当双连的控制钮（即双刀四掷开关）拨在：

“0”档时，两根电热丝 H_1 和 H_2 都断路，汽化室不升温。

“1”档时， H_1 和 H_2 串联，串联后的功率是 25 瓦，这时汽化室的升温较慢，最高温度大约可以达到 150°C 。

“2”档时， H_1 断路， H_2 导通，^{即单路导电，}功率是 45 瓦，这时汽化

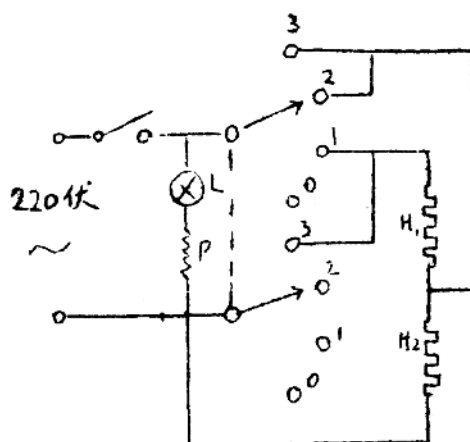


图 12-1 SP 2305 型气体色谱仪的汽化室的温度控制电路

室升温快些，最高温度大约可达 250°C 。

“3”档时， H_1 和 H_2 并联，并联后的功率是90瓦，这时汽化室升温最快，最高温度大约可达 350°C 。

汽化室的温度是用热电偶测量，由装在分析单元的面板上的毫伏计式温度计指示。

以上的温度控制装置虽然结构简单，但由于不能使用功率较大的电热丝，因此升温的速度也较慢。SP 500型气体色谱仪*采用可控硅制作温度控制器，就克服了这种缺点。电路如图12-2所示，用单结晶体管所组成的脉冲发生器，触发可控硅，它的工作原理将在下文中讨论。

图12-2 转下页

4. 色谱柱保温箱：温度是气体色谱分析的主要操作条件之一，色谱柱温度的选定对保留时间、选择性、分析效率和基线稳定性等都有直接的影响。为此，必须严格加以控制，保温箱的作用就是为色谱柱提供一个均匀的恒定或程序改变的环境。目前国产的气体色谱仪的保温箱可在 $0-250^{\circ}\text{C}$ 的范围内使用。此外，还有高温色谱仪，它的最高温度大约可以达到 500°C 。

保温箱要求箱内的温度要分布均匀，上下不同位置或同一横截面上的不同位置的温度相差越小越好，即温度梯度要小。控温点（放置控制温度用的敏感元件）的控制精度要求 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，一般为 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。

*山东滕果无线电厂出品。

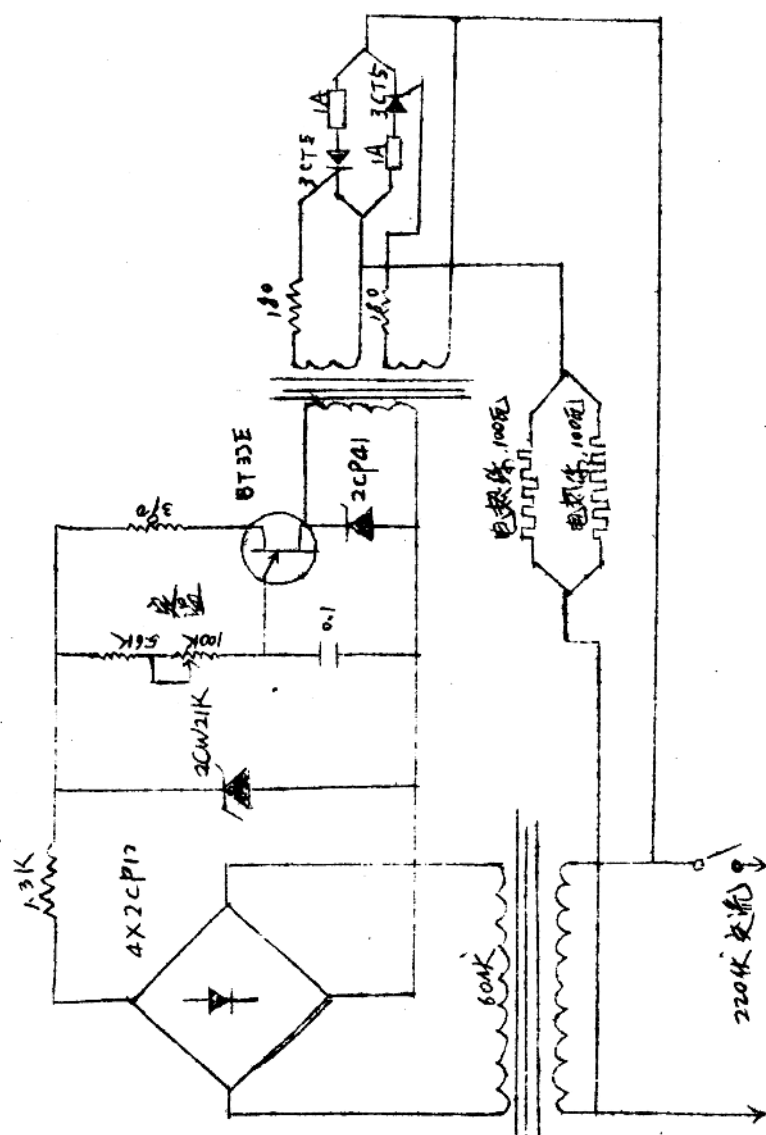


图 12—2 SP 500 型气体色谱仪的汽化室的温度控制电路

为了减小温度梯度，较好的保温箱往往采用强制通风法，例如 SP 2305 型气体色谱仪就是采用这种方式。如图 12—3 所示，保温箱的内壁镶有保温材料，箱子作成罩式，在换装色谱柱时，拿住左右两个手柄，可以取下。罩内的后侧有一块保温材料制成的隔风板，连接色谱柱的底座上也是一块镶有保温材料的隔风板，此板中部有一园孔。控温元件装在这园孔处，园孔的下面是用

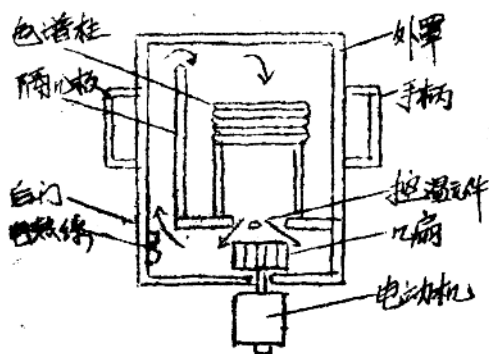


图 12—3 SP 2305 型气体
色谱仪的保温箱

电动机带动的风扇，进行强制通风用。升温用的电热丝装在可以开启的后门上，当升温时，由风扇将电热丝散发的热量按图中箭头所示的方向，使热空气进行强迫对流，以保证箱内温度的均匀性，通常大约在半小时内就可达到要求的稳定温度。此外，早期的产品还有一个特点，即需要降温时，只要推动与后门相连的一个拉杆（图中未画出），把后门打开，这时空气就从后门进入风道，经色谱柱的周围后，再由后门吹出箱内的热空气，很快地就可以降温，

温度控制系统分为恒温控制和程序升温两种：

1. 恒温控制：新式的仪器采用可控硅连续温度控制电路。可控硅作为无触点开关，解决了旧式仪器中用继电器推动触点开关，接通或关断电热丝电源时容易发生磨损、烧坏或使触点咬死等故障；

并且在触发脉冲的作用下，可控硅时通时断，但是这种通断不是突然发生的，而是随着可控硅开放角的变化，改变加在电热丝两端电压的大小，开放角越大，所加的电压也高，反之就低。当开放角为 0° 时电路不通，这样保温箱的温度就很好地被控制。因此使用可控硅控制温度，具有工作可靠，调节方便，温度波动小和控制精度等特点。目前大多数的国产气体色谱仪都已采用了这种先进技术，例如 SP 2305 型、SP 2306 型、SP 4 型、100 型和 102 型等。

SP 2305 型仪器的温度控制的方框图如图 12-4 所示。

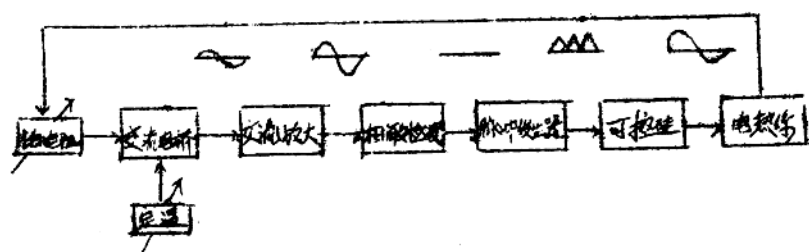


图 12-4 SP 2305 型气体色谱仪的温度控制方框图

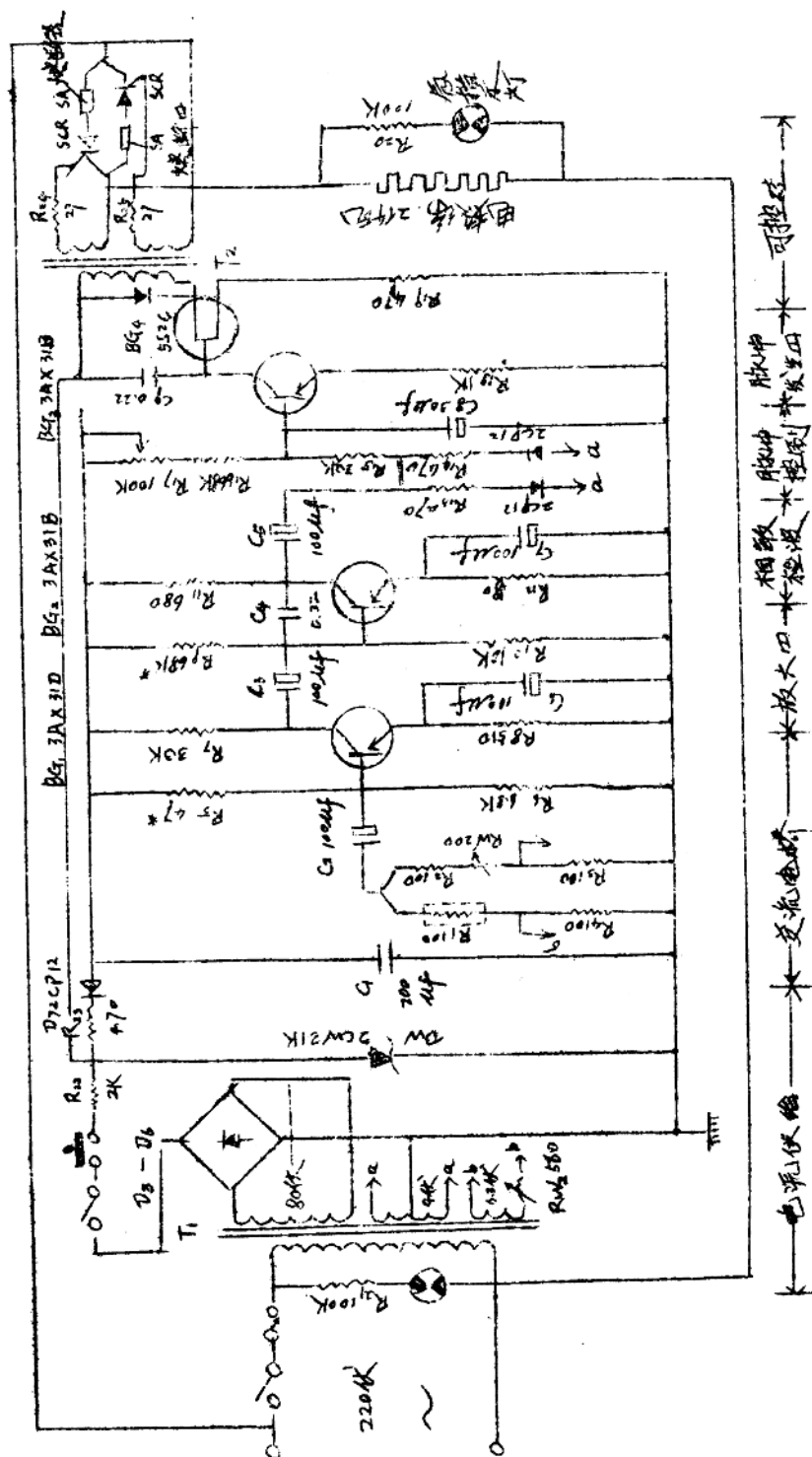


图12-5 SP 2305型气体色谱仪的恒温控制电路

(1) 温度——电阻转换部分(交流电桥)：如图12-6所示，由铂电阻(敏感元件) R_1 ，固定电阻 R_2 、 R_3 和 R_4 ，以及电位器 RW_1 组成交流电桥。 RW_1 是用以调节给定温度用，即仪器面板上的定温旋钮。电桥的电源由电源变压器次级的6.3伏

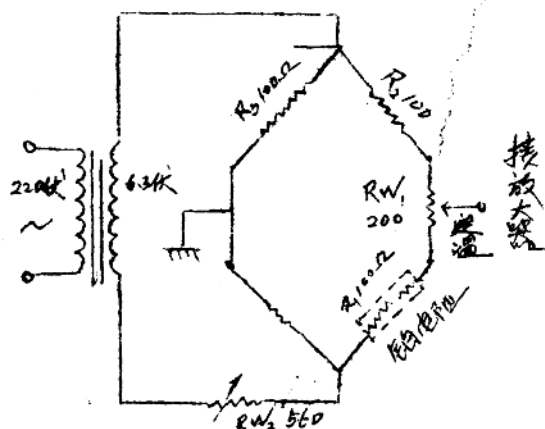


图12-5 交流电桥

线圈供电。电位器 RW_2 用以调节电桥电流用。当恒温箱达到给定温度时，电桥平衡，输出信号为零，结果可控硅关断。当恒温箱未达到给定温度时，铂电阻的阻值改变，电桥失衡，有信号输出到放大器，结果可控硅导通，使恒温箱升温。

(2) 放大器：放大器采用阻容耦合式，共两级，它将来自电桥的失衡信号加以放大，以推动相敏检波器。电路是电流反馈式偏置电路(图12-5)。其中：

BG1、BG2——低频晶体三极管。

R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{12} ——偏置电阻，给基极提供偏

流。

R_7 、 R_{11} —— 集电极负载电阻。

C_2 、 C_3 、 C_5 —— 极间耦合电容器。

C_4 —— 负反馈电容器。

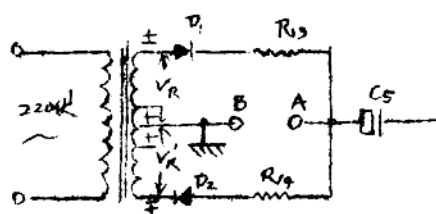
C_6 、 C_7 —— 交流旁路电容器，使发射极的交流信号通过此电容器，而不通过 R_8 和 R_{12} 。这样发射极对交流来说，就处于地电位（即零电位），在 R_8 和 R_{12} 上只有直流反馈，没有交流反馈。直流反馈可以稳定放大器的工作，因此 R_8 和 R_{12} 也可叫做稳定电阻。没有交流反馈是为了提高放大量。

(3) 相敏检波：由于启动以下的弛张振荡器时需用直流信号，因此需要进行检波，使交流信号变为直流信号。然而输出信号的极性必须随交流电桥输出的交流信号的相位的改变作相应的改变，即直流信号的正负极要随交流信号的相位的改变，作相应的倒换。为此，不能用一般的二极管检波，需要用所谓“相敏检波”来完成这一工作。相敏检波只起这种作用，本身没有放大作用。

SP 2305 型仪器中所用的是半波相敏检波，它的原理如图 12-7 所示： V_R 和 V_H' 是

由电源变压器次级线圈供给的两个大小相等和相位相反的交流电压，作参比电压用。 D_1 和 D_2 是晶体管，按图中所示的方向连接。

放大器输出的交流信号电压 (V) 由 A B 端输入到相敏检



(A)

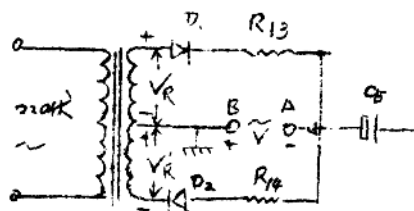
波器。 V 与 V_R (或 $V_{R'}$) 的频率相同 (都是 50 周/秒), 并且 V_R (或 $V_{R'}$) $> V$, 这是进行相敏检波的条件。检波器工作时有以下的五种情况:

(A) AB 端无交流信号输入, 如图 12-7 A。这时 AB 两端的电位相等, 没有信号输出到 BQ_3 的基极, 并且 V_R 和 $V_{R'}$ 对 BQ_3 没有影响。

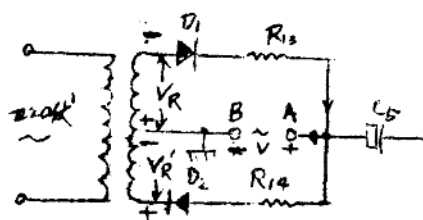
(B) V 的相位与 V_R 和 $V_{R'}$ 的相位如图 12-7 B 所示时, V 与 V_R 和 $V_{R'}$ 进行比较后, 由于电流从 Δ 流向 B, 因此 A 端为正, B 端 (接地) 为负, 即输出到 BQ_3 的基极的电压为正, 因此 BQ_3 不导通。

(C) V 的相位与 V_R 和 $V_{R'}$ 的相位如图 12-7 C 所示时, 由于 D_1 和 D_2 都不导通, 这时 A 端为正, B 端为负, 即输出到 BQ_3 的基极的电压仍为

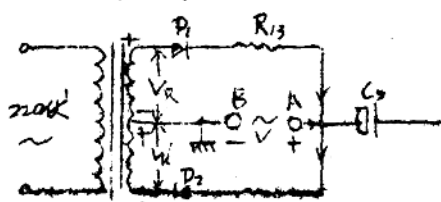
12~10



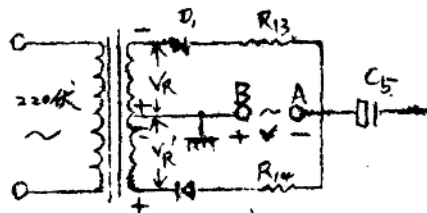
(B)



(C)



(D)



(E)

图 12-7 半波相敏检波器

正，因此 BG_3 还是不导通。

(D) V 的相位与 V_R 和 V_R' 的相位如图 12-7 D 所示时， V 与 V_R 和 V_R' 进行比较后，虽然电流从 B 流向 A，但仍是 A 端为正，B 端为负，即输出到 BG_3 的基极的电压为正， BG_3 不导通。

(E) V 的相位与 V_R 和 V_R' 的相位如图 12-7 E 所示时，由于 D_1 和 D_2 都不导通，这时 A 端为负，B 端为正，即输出到 BG_3 的基极的是负压，因此能使 BG_3 导通。

综上所述，由于 (B) 和 (C) 中的 V 是保温箱的温度高于给定温度时形成的，而 (D) 和 (E) 中的 V 却是保温箱的温度没有达到给定温度时所形成的，在 (E) 中的状态时 BG_3 导通，触发了弛张振荡器（见下节），结果使可控硅导通，于是保温箱处于升温状态，直到达到给定温度时，交流电桥无信号输出，回到 (A) 的状态。由于保温箱升温时交流电桥输出的信号电压只有半周能使 BG_3 导通，因此是半波检波。

检波后输出的脉动直流经 R_{13} 和 C_2 组成的阻容滤波器（图 12-4）加以平直，馈给 BG_3 的基极。 R_{13} 和 R_{14} 是作为参比电压的负载电阻，以及校正由于 D_1 和 D_2 的正向电阻不完全相同时，以致 V_R 和 V_R' 不相等（因 R_{13} 和 R_{14} 的阻值 $\gg D_1$ 和 D_2 的正向电阻）。

(4) 脉冲发生器：用具有一定幅度和足够持续（宽度）的脉冲作为可控硅的控制极的信号，是触发可控硅的最好的办法，这就叫做脉冲触发。

脉冲触发需要有脉冲发生器。用于触发可控硅的脉冲发生器，

最常用的是由单结晶体管组成的弛张振荡器。

(a) 单结晶体管：单结晶体管是一种新型的半导体负电阻器件，由于管内只有一个P—N结而得名；但管内有两个基极与P—N结配合进行工作，因此也叫做“双基极二极管”。单结晶体管如图12—8所示，它是把一个电阻率很高（ $\sim 120 \Omega/\text{厘米}$ ）的N型硅片和一块与硅片的膨胀系数相同的圆形陶瓷基片组合而成的。基片与硅片组合的一面有一个 ~ 0.25 毫米的缝隙，在这个缝隙的两侧镀金。把N型硅片横跨缝隙，置于这两个镀金面上。然后焊好。此焊接部分就形成了两个电阻结（欧姆接触点），就是两个基极。这两个基极具有不起整流作用的普通电阻的特性，叫做“内基极电阻”，阻值范围在2—15 $K\Omega$ 之间，它具有正的电阻温度系数（ $\sim 0.8\% / ^\circ C$ ）。

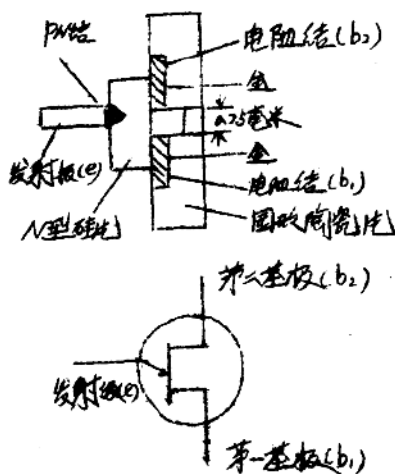
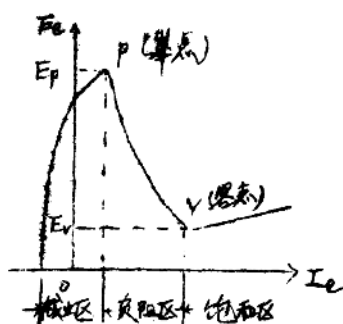


图12—8 单结晶体管的结构

在基极对面的硅片面上有一个P—N结，作为发射极(●)，它与两个基极的距离不等，距离发射极较远的基极叫做第一基极(b_1)，与发射极靠近的基极叫做第二基极(b_2)。

(b) 弛张振荡器：如图12—9 A所示，当合上开关K时，电

(A)



(B)

图 12-9 单结晶体管的工作

$$\eta = \frac{\text{•-}b_1 \text{ 之间的电压}}{b_1 - b_2 \text{ 之间的电压}}$$

所示 $\odot$ 极的 N 侧与 b_1 之间的电压 $= \eta E_{bb_1}$ ；并且在 $\odot$ 极的 N 侧为正， P 侧为负，使这个 $P-N$ 结处于反向偏置状态。要使这个被反向偏置的 $P-N$ 结导通，必须使 $E_b > \eta E_{bb_1}$ 。

与此同时，电源电压 (E) 加在 R_{1e} 和 C_e 上。通过 R_{1e} 对 C_e 充电，于是发射极电压 (E_e) 逐渐升高，使 $e-b_1$ 间的电压 (E_{eb_1}) 也相应升高，这时流过 $e-b_1$ 的电流 (I_{eb_1}) 也逐渐加大。当 E_e 略大于 ηE_{bb} 时 (因 $e-b_1$ 导通后，其间有正向电压降 (E_D)，所以这时的 $E_e = \eta E_{bb} + E_D$)， $e-b_1$ 间的电阻突然变小， E_e (C_e 上的充电电压) 就通过 $e-b_1-R$ 进行放电， I_e 突然增加，这时 $e-b_1$ 就由原来的闭锁状态，转为导通状态。放电后， E_e 下降，又转为截止状态。这样反复地进行充电和放电，在 R 的两端便得到一系列的脉冲电压 (图 12-10)

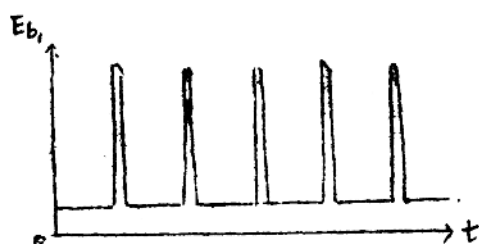


图 12-10 第一基极输出的脉冲电压的波形

从上面的分析来看，单结晶体管的发射极的特性曲线如图 12-9 B 所示： C_e 开始放电时，发射极上的电压叫做单结晶体管的峰点电压 (E_P)。当 $E_e < E_P$ 时， $e-b_1$ 间呈高电阻状态，单结晶体管处于截止状态，特性的这一段区域叫做“截止区”。

当 $E_e > E_P$ 时，单结晶体管就处于导通状态，这时发射极电流 (I_e) 就急剧增加，而电压 (E_e) 却下降，这就造成了单

晶体管的负电阻特性，直到 E_0 降到最低点，这点的电压叫做谷点电压 (E_V)。特性的这一段电流 (I_0) 增加，而电压 (E_0) 下降的区域叫做“负阻区”。

当 E_0 再升高，即 $E_0 > E_V$ 时， I_0 就按线性关系增大，就是特性曲线中的“饱和区”。

E_D 具有负的电压温度系数 (~ -2 毫伏/ $^{\circ}\text{C}$)， E_D 受温度影响改变时，会影响弛张振荡器的振荡频率 (即脉冲频率)。另一方面，内基极电阻 (R_{bb}) 具有正的电阻系数，利用 R_{10} 可使 E_{bb} 具有正的电压温度系数。

由于：

$$E_P = \eta E_{bb} + E_D$$

因此选用适当的 R_{10} ，可使 E_D 和 E_{bb} 受温度的影响互相抵销，使脉冲的频率不受温度变化的影响。 R_{10} 叫做单晶体管电路的温度补偿电阻。

(C) 单晶体管的代用：单晶体管也可以用一只普通的 PNP 型晶体三极管与另一只 NPN 型晶体三极管组合起来作为代用品。它们的性能很相似，电路也很简单。上海分析仪器厂出品的 SP 100 型气体色谱仪中的温度控制部分就是采用这种方法。

如图 12-11 所示，图中的符号都采用单晶体管弛张振荡器电路 (图 12-9) 中的符号，以便于相互对照，易于理解。

BG₁ 是 PNP 型锗三极管 (例如 3AX31B)，BG₂ 是 NPN 型硅三极管 (例如 3DG6D)。BG₁ 和 BG₂ 的基极与集电极彼此直

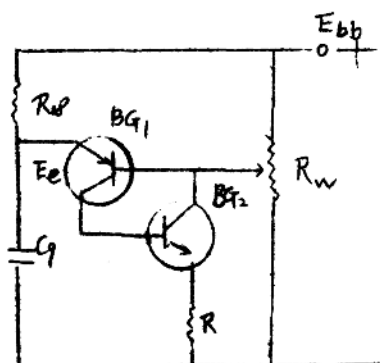


图 12-11 单晶体管的代用电路

接耦合。当 BG_1 的基极输入电流时，它的集电极就输出电流给 BG_2 的基极， BG_2 的集电极输出的电流又正回输到 BG_1 的基极，使它的集电极的输出更大，此过程反复进行，直到 BG_1 和 BG_2 全部导通，内阻变为极小时为止，这种过程很快完成。相反的过程是 BG_1 的基极电流降低时，也同样经过以上的正回输过程，很快使 BG_1 和 BG_2 都截止，内阻变成很高时为止。在电路的安排上要使 BG_1 的基极有电流，必须使它的发射极的电位正于基极， BG_2 的发射极的电位正到能使 BG_1 和 BG_2 导通的这一点的电位，就相当于单晶体管的峰点电压 (E_P)，而这点电位又是与它的基极在电位器 RW 上的位置 (转臂的位置) 有关，因此转臂停留的位置就相当于单晶体管的分压比 η 。 BG_1 和 BG_2 导通后内阻急剧降低的特性，就相当于单晶体管导通后的特性。

(5) 脉冲控制：如图 12-12， BG_2 用以控制单晶体管