

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

我国人民应该有一个远大的规划，要在几十年内，努力改变我国在经济上和科学文化上的落后状况，迅速达到世界上的先进水平。

《在最高国务会议上的讲话》

## 第十一章 记 录 仪

记录仪也叫做自动电子电位差计，在气体色谱仪中是一种显示单元，它把来自鉴定器（或放大器）的信号进行显示和记录。国产的记录仪的型号很多，但常用的是XWC系列和EWC系列。

XWC系列与EWC系列记录仪的电路原理基本上相同，仅XWC系列是采用晶体管的仪表，体积较小和重量较轻，是新型仪表；而EWC系列为电子管式的旧型仪表，由于稳定性好，目前仍广泛应用。此外，早期生产的EWC系列需要用干电池作为测量桥路的电源，并且仪表内部装有标准电池，用以定时校正桥路的电压；后来生产的EWC系列和XWC系列由于改用稳压电源，不需使用干电池，也就没有再用标准电池校正桥路电压的必要。

记录仪的量程分为1毫伏、2毫伏、4毫伏、5毫伏、10毫伏、20毫伏、50毫伏和100毫伏几种。全行程时间有1秒、25秒或5秒的。记录纸移动的速度由同步电动机带动变速齿轮组，在同一台记录仪内有几种速度可以供使用者按需要选用。

气体色谱用的记录仪的全行程时间通常不应大于1秒，否则小峰不易显示，当然也就无从记录。对于热池鉴定器由于它的桥路系统的输出通常直接馈给记录仪，因而要求使用量程小的记录仪，以提高灵敏度；而氢火焰离子化鉴定器的输出由于经过微电流放大器馈给记录仪，因此对记录仪的量程无特殊要求，各种量程的记录仪

原则上都能使用，用量程较大的记录仪，基线的外观可以较好。在热导池鉴定器和氢火焰离子化鉴定器两用的气体色谱仪中一般为了照顾热导池鉴定器的灵敏度，并兼顾氢火焰离子化鉴定器，采用中等量程的记录仪，例如：北京分析仪器厂出品的 SP 2305 型气体色谱仪用 10 毫伏记录仪；天津北海仪器厂出品的 SP 4 型气体色谱仪用 4 毫伏记录仪。必须指出：各种型号的记录仪对信号源的阻抗都有一定的要求，例如：XWC-A/B 型要求  $< 1\text{K}\Omega$ ；EWC-01 型要求  $> 100\Omega$ ，但最大不得超过  $300\Omega$  以及 EWC-200 型要求  $< 1\text{K}\Omega$  等。如果信号源的内阻过高将使记录笔的死区变大，灵敏度降低，以致影响测量的精度。

记录仪的工作原理：记录仪的电子控制部分是由测量桥路、放大器、可逆电动机和传动机构等组成的。如图 11-1 所示，当输入的信号电压与测量桥路中的 X、Y 两点间的电压大小相等和极性相同时，测量桥路输出到放大器的电压为零，这时可逆电动机不动，即记录笔可停止在某

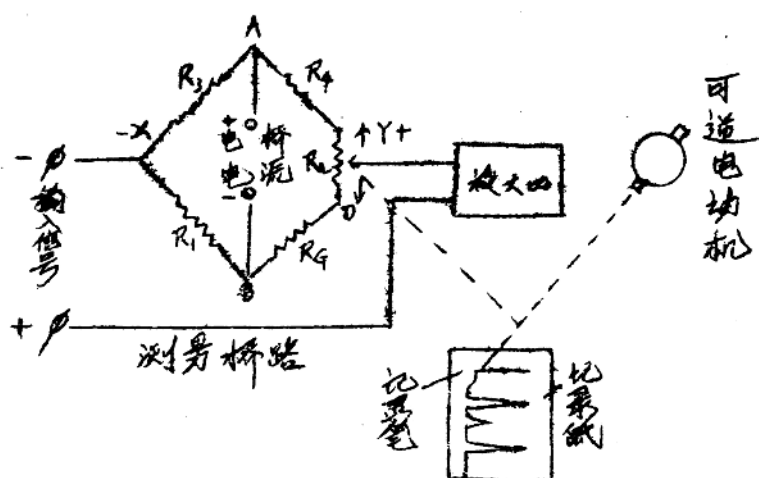


图 11-1 记录仪的工作原理

一位置（通常无信号输入时，记录笔应该停在零点）。当输入的信号电压改变时，以上的平衡破除，即放大器有正信号或负信号输入，此信号由放大器放大后，驱动可逆电动机顺转或逆转，与此同时由传动机构同步地使与记录笔联动的电位器  $R_H$  的动点向 C 端或 D 端移动，直到 X、Y 两点间的电压与输入的信号电压大小相等和极性相同时为止。在这过程中如果输入的信号电压不断改变，则记录笔也就随之连续地移动和进行记录。以下对电子控制部分的结构加以讨论。

I. 测量桥路：如图 11—2 所示，测量桥路由以下各电阻组成的。根据仪表的设计，规定桥路的电源电压是 1 伏，右支路的电流（ $I_1$ ）为 4 毫安，左支路的电流（ $I_2$ ）为 2 毫安。

$R_2$  —— 左支路工作电阻。

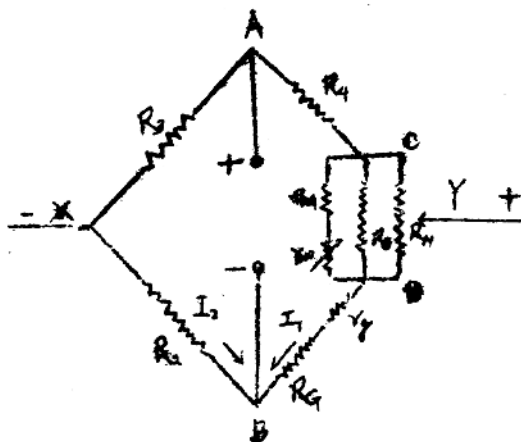


图 11—2 测量桥路

$R_L$  —— 左支路限流电阻，当  $R_L$  的数值选定后， $R_L$  的数值要能保证  $I_L$  为 2 毫安。

$R_H$  —— 滑线电阻，它是测量桥路中的重要元件，对仪表的精度和刻度特性都有重要的作用，因此在使用时要注意维护。

$R_B$  —— 工艺电阻，由于  $R_H$  的阻值要求为某一固定数值（例如  $90\Omega$ ），但制造上很难完全准确，为此用  $R_B$  与  $R_H$  并联，使并联后的阻值达到  $R_H$  的要求数值。

$R_M$  —— 决定仪表量程的电阻，阻值由仪表的量程决定。

$r_m$  —— 工艺电阻，使  $R_M$  达到要求的数值。

$R_G$  —— 决定仪表刻度起始点的电阻，阻值由量程决定。

$r_g$  —— 工艺电阻，使  $R_G$  达到要求的数值。

$R_L$  —— 限流电阻，使  $I_L$  为 4 毫安

$R_{BH}$  —— 代表  $R_B$  与  $R_H$  并联后的阻值。

$R_{CD}$  —— 代表  $R_B$ 、 $R_H$  与  $R_M + r_m$  并联后的阻值。

例：仪表的量程为 10 毫伏。

因滑线电阻  $R_H$  的两端需要留有 5%（有时取 3%）的余量，即记录笔在量程内运行时不是滑到两极端：

所以：
$$E_{CD} = 10 \times (1 + 2 \times 5\%) = 11 \text{ 毫伏}$$

$$R_{CD} = \frac{E_{CD}}{I_L} = \frac{11}{4} = 2.75 \Omega$$

因为：

$$\frac{1}{R_{CD}} = \frac{1}{R_{BH}} + \frac{1}{R_M + r_m}$$

设:  $R_{BH} = 90 \Omega$ ,  $r_m = 0.5 \Omega$

所以: 
$$R_M = \frac{R_{BH} R_{CD}}{R_{BH} + R_{CD}} - r_m = \frac{90 \times 2.75}{90 + 2.75} - 0.5$$
  

$$= 2.34 \Omega$$

当记录笔指零毫伏时, 桥路无输出 (即达到平衡状态)。此时  
 $x$ 、 $y$  两点的电位相等:

所以:  $(R_G + r_g) I_1 + 10 \times 5\% = R_2 I_2$

设:  $R_2 = 4 \Omega$ ,  $r_g = 0.5 \Omega$

则: 
$$R_G = \frac{R_2 I_2 - 0.5}{I_1} - r_g = \frac{4 \times 2 - 0.5}{4} - 0.5$$
  

$$= 1.38 \Omega$$

同理: 
$$R_4 = \frac{E_{AB}}{I_1} - R_G - r_g - R_{CD}$$
  

$$= \frac{1000}{4} - 1.38 - 0.5 - 2.75 = 245.4 \Omega$$

所以: 
$$R_3 = \frac{E_{AB}}{I_1} - R_2 = \frac{1000}{2} - 4 = 496 \Omega$$

1



•

行标定；以后由于传动记录纸移动用的某一个齿轮上有一个凸点，经过一定的时间（通常为45分钟），此凸点可以自动地使标定电路的开关接通，自动进行标定。

**桥路的稳压电源。** 新型的记录仪取消了桥路供电用的干电池，而代以稳压电源。由于它的结构简单和性能稳定，因而克服了使用干电池时需要经常进行标定，和在一定时间内更换电池的缺点。稳压电源的电路原理如图11-4所示，由记录仪的电源变压器次级的一个专用线圈供给 $2 \times 35$ 伏的交流电压，经二极管 $D_1$ 和 $D_2$ 作全波整流和用电容器 $C_1$ 滤波后，由限流电阻 $R_1$ 和硅稳压管 $D_{W1}$

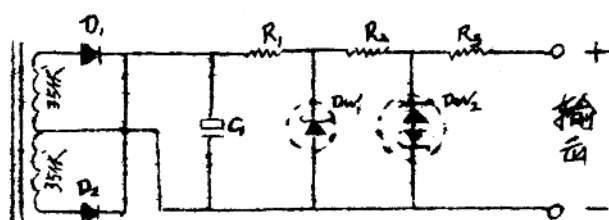


图 11-4 桥路的稳压电源

进行第一级稳压。而后再由限流电阻  $R_1$  和标准硅稳压管  $DW_1$  再进行第二级稳压。最后经限流电阻  $R_2$  输送到桥路。此装置可供的 5 毫安的恒定电流，它不受电源电压变化和温度变化的影响，当电源电压 (220 V, 交流) 变化  $\pm 10\%$  时，输出电流变化  $\leq 0.05\%$ ，温度在  $0-60^\circ\text{C}$  间每变化  $10^\circ\text{C}$  时，输出电流的变化  $\leq 0.03\%$ 。

II. 放大器：放大器是由变流级、电压放大级、相敏功率放大级和电源供给组成的。

---

\*也叫做自补偿硅稳压管或精密稳压管。稳压管具有一定的温度系数，即温度每变化  $1^\circ\text{C}$  时，反向击穿电压变化的百分数。通常稳压大于 5 伏的稳压管具有正的温度系数，而稳压小于 5 伏的稳压管的温度系数却是负的。由于稳压管的反向击穿电压一般大于 5 伏，所以温度系数大都是正的；然而它们的正向电压降的温度系数却都是负的。因此将一个这种正温度系数的稳压管与另一个这种负温度系数接近（二者均取绝对值）的稳压管串连起来（即一个反接，另一只正接），就可对温度系数进行补偿，使反向击穿电压基本上不受温度变化的影响。生产上利用平面管的工艺方法，将两个稳压管做在同一块硅片上，就可以达到这种目的。标准稳压管例如 2DW<sub>T</sub>。

1. 变流极： 变流级是放大器的前置部分，它的任务是把输入到放大器的直流信号转换成 50 周/秒的交流信号。然后馈给电压放大级进行放大。为了使测量系统能够达到平衡，要求变流级所输出的交流信号的相位与直流输入的极性相对应，即当直流输入信号的方向改变时，交流输出信号的相位也随之改变，方向相反的两个直流输入信号，其所对应的交流输出信号的相位相差  $180^\circ$ 。

如图 11—5 所示，交流级由振动变流器（俗名振子，A）

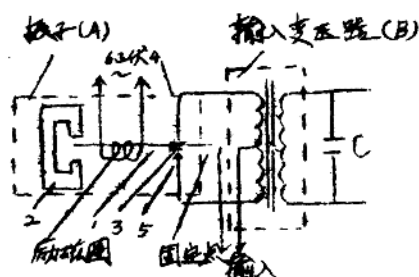


图 11—5 变流级的电路

和输入变压器 (B) 组成。振子中有一个穿过励磁线圈的簧片 (1)，它的一端伸在 C 形的永久磁铁 (2) 的 S 极与 N 极之间，另一端是固定的。在与固定端有一定距离地方的两面都有触点 (3)，与它相对应的两个固定触点 (4) 和 (5) 分别接到输入变压器的初级线圈的两端。

当由电源变压器的次级专用线圈向励磁线圈供电时，簧片一端的衔铁被磁化，产生交变的 S 极和 N 极，它与永久磁铁相互作用，

使簧片按照电源的频率（50周/秒），每秒来回振动50次。当簧片振动时，簧片上的触点也就来回与输入变压器的两端进行交替地接通，使簧片上的触点（接输入电路的一端）与输入变压器的初级线圈的中心分头（接输入电路的另一端）之间的直流电流也间断地由上触点（4）或经下触点（5）流入输入变压器的初级，结果输入变压器的次级就产生与输入的直流电压相对应的50周/秒交流电压。其变流过程如下：

为了便于说明，将输入变压器的初级线圈简化成由两个电阻串联的电路，两个电阻串联的地方相当于初级线圈的中心抽头。按照

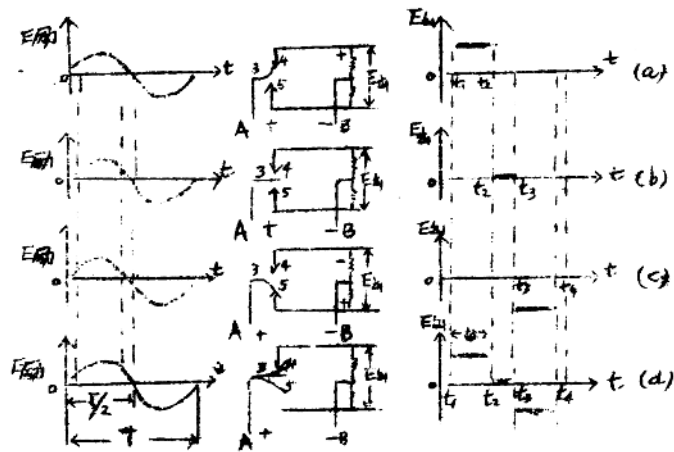


图 11-6 变流原理图

图 11-6 中所假设的方向，在变流级的输入端输入一个直流电流，则在输出端得到一个交流电压。

如图 11—6 所示，左边是 50 周/秒的励磁电压的波形，把一个周期 ( $T$ ) 分成三段：中间是简化了的交流电路，右边是相应的输出电压。

(a) 在  $t_1 - t_2$  时，簧片 (3) 向上，与触点 (4) 接通，电流由变压器初级的上半部线圈流到中心抽头 B，输出电压的极性是上端为正，波形如图 (a) 所示。

(b) 在  $t_2 - t_3$  时簧片 (3) 在中间位置，电路不通，输出电压等于零，波形如图 (b) 所示。

(c) 在  $t_3 - t_4$  时簧片 (3) 向下，与触点 (5) 接通，电流由变压器初级的下半部线圈流到中心抽头 B，输出电压的极性是下端为正，波形如图 (c) 所示。

把以上三个阶段合在一起，在整个周期内的输出电压的波形如图 (d) 所示。由于输入电流在  $t_1 - t_2$  和  $t_3 - t_4$  两段时间内通过绕组的方向相反，所以方波是一上一下。如果输入电流的极性改变，即 A 为“-”，B 是“+”，则输出电压的相位也作相应的改变。

实际上簧片振动时，触点是突然闭合或突然开放，因而输入变压器初级线圈中的电流也就由零突然增大和由某数值突然下降到零。与此同时，输出变压器的次级也就感应出方向相反的两个电压。由于簧片每秒钟振动 50 次，所以次级感应出的也是 50 周/秒的交流电压，但波形不是一个正弦波，而是含有较大的 50 周量和其他高次谐波分量。由于放大器只需要 50 周/秒的信号，因此在输出变压器的次级上并联一个适当容量的电容器 (C)，使它与输出变压器的次级线圈组成对 50 周/秒谐振的回路，以使 50 周/秒的交流

电压有最大的输出，而其他高次谐波的分量则被电容器旁路掉。

电子管放大器和晶体管放大器中的变流级的原理相同。振子的结构基本上相同，但也有不同之处：

(a) 电子管放大器采用“常闭”式<sup>\*</sup>，晶体管放大器则采用“常开”式。前者的接触率<sup>†</sup> 50—60%，后者为 40—50%。实践证明，“常开”比“常闭”式的干扰要大 20% 左右。虽然如此，但由于晶体管放大器的前面配有 R—C 滤波器，因此需要提高放大器的输入阻抗，而常开式的输入阻抗正是大于常闭式的输入阻抗，所以晶体管放大器采用常开式振子。

<sup>\*</sup> 振子中的簧片不工作时，簧片上的触点不与两边的固定触点接触的，叫做常开式振子；反之，接触的叫作常闭式振子。

<sup>†</sup> 在一个周期中簧片上的触点分别与两边触点接触时间的百分数，叫作接触率 ( $\varphi$ )，如图 11—7：

$$\text{常开式} \quad \varphi_{\text{开}} = \frac{t_A}{T} \times 100\%$$

$$\text{或} \quad \varphi_{\text{开}} = \frac{t_B}{T} \times 100\%$$

$$\text{常闭式} \quad \varphi_{\text{闭}} = \frac{2(t_2 + t_3) + t_A}{T} \times 100\%$$

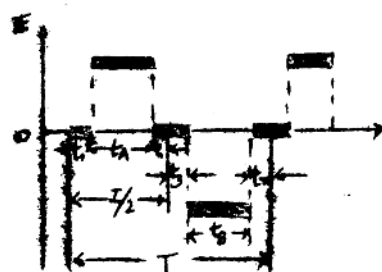


图 11—7 振子的接触率

或

$$\varphi_{\text{闭}} = \frac{2(\tau_1 + \tau_2) + \tau_B}{T} \times 100\%$$

此外，由于振子是机械振荡式的变流器，长期使用后难免簧片疲劳和变形，以及触点磨损等故障，因此发展的趋势是用场效应晶体管组成无触点的变流级。

(b) 电子管放大器的输入变压器有电压放大作用（即初次级的圈数比  $< 1$ ），而晶体管放大器的输入变压器无电压放大作用（即初次级的圈数比  $= 1$ ）。

(c) 电子管放大器的输入变压器单独构成一个部件，而晶体管放大器是把输入变压器和第一个晶体管与电容器合装在一个屏蔽罩里。

(d) 电子管放大器的输入变压器通常采用单层的磁屏蔽和单层的静电屏蔽，而晶体管放大器的输入变压器都采用双层的磁屏蔽和双层的静电屏蔽。

振子的输入变压器所组成的电路有时也叫做放大器的前置级，它的作用是把输入的直流信号调制为 50 周/秒的交流信号，因此也有人把振子叫做“调制器”或“斩波器”。

2 电压放大级：记录仪所用的放大器的输入端的电压灵敏度在微伏级，而推动功率放大级至少需要 0.4 伏的电压（电子管式放大器），因此电压放大级需要担负将电压放大几万倍的任务，为此

电压放大级至少需要三级，对于量程低的仪表要增加到四级。

A 电子管放大器：基本电路如图 11-8 所示，它是一般的

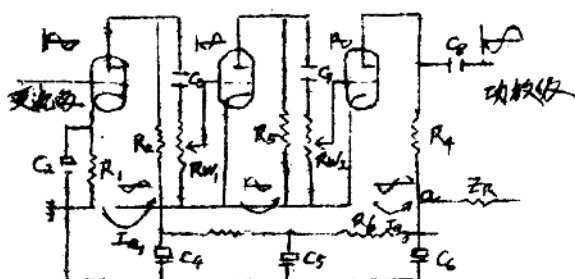


图 11-8 电子管电压放大级的原理图

阻容耦合放大器，即前一级放大后的信号通过耦合电容加到后一级电子管的栅级上，再进行放大。图中：

$R_1$  —— 自偏压电阻；它与  $C_1$  配合，组成第一级自给栅偏压电路。

$R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  —— 第一级、第二级和第三级电压放大的板极负载电阻。

$R_{W1}$ 、 $R_{W2}$  —— 第二级和第三级的栅级电阻，采用电位器，可以调节输入栅级电压的大小，因而调整放大器的放大倍数。这两个电位器装在记录仪的内部，叫做“灵敏度调节器”，但有的仪器只用一个。

$R_5$ 、 $R_6$  —— 整流电路的滤波电阻；它们与  $C_4$ 、 $C_5$  和  $C_6$  配合，组成的滤波电路除了具有平滑滤波的作用外，还有去极间耦合，

防止放大器发生自激的作用。

$C_2$  —— 电子管的阴极旁路电容器。

$C_3$ 、 $C_7$ 、 $C_8$  —— 级间耦合电容器。

$C_4$ 、 $C_5$ 、 $C_6$  —— 滤波电容器。

\*如图 11-8，以  $Z_R$  代表电源的内部阻抗，如果没有  $R_3$ 、 $R_6$ 、 $C_4$ 、 $C_5$  和  $C_6$ ，则三个电子管的板流 ( $I$ ) 都要通过  $Z_R$ ，特别是  $I_{a_3}$  要比  $I_{a_2}$  和  $I_{a_1}$  大，于是在  $Z_R$  上产生的电压降也相对地增大。

由于电子管的栅级输入的交流信号与板极输出信号的相位是相反的，因此第三级的输出信号与第一级输出的信号是同相的。为此， $I_{a_3}$  在  $Z_R$  上所产生的电压降势必要从图中的 a 点，经  $R_3$  和  $C_3$  返回到第二级的输入端。这种输出电压返回到输入部分的现象叫做反馈。由于上述反馈电压的相位与输入端的信号的相位相同，叫做正反馈（反馈到第三级的输入端，由于相位相反，叫做负反馈）。在放大器开始工作后，这种正反馈的过程连续不断地进行，就是在放大器没有信号输入时，正反馈也不停止，于是记录笔就来回摆动不停。因此发生这种现象是由于放大器发生极间耦合，产生了自激振荡。

现在使用了  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $C_4$ 、 $C_5$  和  $C_6$  后，电阻可以阻止输出端的相互交连，更重要的是，由于电容器的容量很大，它们可以把板流中的交流成分旁路掉，而不再经过  $Z_R$ ，避免发生正反馈，从而消除了自激振荡的产生。