

# 气体分析器 和物质性质测量仪表

《气体分析器和物质性质测量仪表》编写组

QI TI FENXI QI HE WU ZHI  
XING ZHI CELIANG YIBIAO

上海科学技术出版社

## 内 容 简 介

本书介绍了热导式、热磁式、光学式、气相色谱、电导式分析器的作用、原理、结构和某些部分的调校。对各种自动测量的湿度计、密度计的作用原理和 pH 计的原理及应用也作一定的介绍。

### 气体分析器和物质性质测量仪表

《气体分析器和物质性质测量仪表》编写组

(原上海人民版)

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 10.25 字数 271,000

1980 年 1 月新 1 版 1980 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—9,000

书号: 15119·2042 定价: 0.99 元

## 前 言

工业自动化仪表正在日新月异地发展,在国民经济各部门日益得到了广泛的应用,化工、炼油等工业生产中也正逐步实现生产过程自动化。为了更迅速地推广应用化工测量及调节仪表,提高生产的自动化水平,1972年4月原燃化部召开的自控建设会议决定,由现化工部自控中心站组织编写《气体分析器和物质性质测量仪表》。

《气体分析器和物质性质测量仪表》编写组执笔者为:兰州化工自动化研究所沈维达、上海化工学院才裕孚、天津大学向婉成、韩建勋。最后由华东石油学院范玉久校阅整理。

本书可供化工、炼油生产部门从事仪表及自动化工作者阅读,同时也可作为大专院校化工、炼油自动化专业学生的参考用书。

《气体分析器和物质性质测量仪表》编写组

一九七九年三月

# 目 录

## 第一章 概 论

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 一、分析部分(即发送器部分) ..... | (2) |
| 二、放大器部分 .....        | (2) |
| 三、指示及记录装置 .....      | (3) |
| 四、取样与预处理装置 .....     | (3) |
| 五、恒温控制器 .....        | (3) |
| 六、电源稳定装置 .....       | (3) |

## 第二章 热导式气体分析器 的原理及其应用

|                            |      |
|----------------------------|------|
| 第一节 混合气体的导热系数与其组成的关系 ..... | (4)  |
| 第二节 导热系数的测量 .....          | (6)  |
| 第三节 测量桥路 .....             | (8)  |
| 第四节 发送器的结构问题 .....         | (10) |
| 第五节 仪表的调校与标定 .....         | (11) |
| 一、单桥线路系统 .....             | (11) |
| 二、双桥线路系统 .....             | (13) |

## 第三章 热磁式氧分析器

|                        |      |
|------------------------|------|
| 第一节 气体的磁性质 .....       | (14) |
| 第二节 热磁式氧分析器的工作原理 ..... | (15) |
| 第三节 仪器结构 .....         | (16) |
| 一、环形垂直通道发送器 .....      | (17) |
| 二、外对流式发送器 .....        | (18) |
| 三、补偿式发送器 .....         | (19) |
| 第四节 仪表的调校 .....        | (21) |
| 一、压力影响的修正 .....        | (21) |
| 二、发送器的调校 .....         | (21) |
| 三、刻度标定检查 .....         | (22) |

## 第四章 光学式分析器

|                          |      |
|--------------------------|------|
| 第一节 概述 .....             | (23) |
| 一、光的本质及物理量 .....         | (23) |
| 二、电磁波谱 .....             | (24) |
| 三、能级、物质与辐射的作用 .....      | (25) |
| 四、朗伯-贝尔定律 .....          | (25) |
| 第二节 红外线气体分析器 .....       | (26) |
| 一、红外线的特征、红外线分析器的应用 ..... | (26) |
| 二、红外线气体分析器的分类及组成 .....   | (27) |
| 三、红外线气体分析器的主要部件 .....    | (28) |

|                      |      |
|----------------------|------|
| 四、仪器结构 .....         | (34) |
| 五、薄膜电容接收器的特性 .....   | (37) |
| 六、气室长度的选择 .....      | (39) |
| 七、干涉滤光片 .....        | (40) |
| 八、电子线路 .....         | (40) |
| 九、取样系统 .....         | (43) |
| 十、调校 .....           | (44) |
| 第三节 工业光电比色计 .....    | (44) |
| 一、基本原理及应用 .....      | (44) |
| 二、基本部件 .....         | (46) |
| 三、仪器结构 .....         | (48) |
| 第四节 紫外线分析器 .....     | (49) |
| 一、紫外吸收分析的特点及应用 ..... | (49) |
| 二、主要部件 .....         | (51) |

## 第五章 气相色谱分析仪

|                             |      |
|-----------------------------|------|
| 第一节 概述 .....                | (53) |
| 第二节 仪器的组成 .....             | (54) |
| 一、载气 .....                  | (54) |
| 二、流量控制器 .....               | (54) |
| 三、进样装置 .....                | (55) |
| 四、色谱柱 .....                 | (55) |
| 五、恒温箱 .....                 | (55) |
| 六、检测器 .....                 | (55) |
| 七、电子部件 .....                | (56) |
| 第三节 基本理论 .....              | (56) |
| 一、保留时间 .....                | (57) |
| 二、保留容积 .....                | (58) |
| 三、分布等温线 .....               | (58) |
| 四、分辨率 .....                 | (59) |
| 五、理论板 .....                 | (59) |
| 六、万特姆特(Van Deemter)公式 ..... | (60) |
| 第四节 色谱柱 .....               | (61) |
| 一、柱形及材料 .....               | (61) |
| 二、柱管直径及长度 .....             | (61) |
| 三、担体及固定液 .....              | (61) |
| 四、吸附剂 .....                 | (63) |
| 五、填充技术 .....                | (64) |
| 第五节 操作条件对色谱柱分离效能的影响 .....   | (64) |
| 一、载气的性质 .....               | (65) |
| 二、温度 .....                  | (65) |

|             |      |
|-------------|------|
| 三、载气流量      | (66) |
| 四、载气压力      | (66) |
| 五、进样        | (67) |
| 第六节 检测器     | (67) |
| 一、对检测器的一般要求 | (68) |
| 二、灵敏度定义     | (68) |
| 三、热导检测器     | (69) |
| 四、氢火焰电离检测器  | (71) |
| 五、电子捕获检测器   | (73) |
| 第七节 恒温箱     | (75) |
| 一、基本要求      | (75) |
| 二、恒温箱结构     | (75) |
| 三、恒温控制      | (75) |
| 第八节 气路      | (77) |
| 一、取样阀       | (77) |
| 二、流量控制器     | (78) |
| 三、热导池的连接    | (78) |
| 四、单柱色谱仪     | (78) |
| 五、单路双柱      | (79) |
| 六、预切反冲      | (79) |
| 七、多路取样切换    | (80) |
| 第九节 程序控制器   | (80) |
| 第十节 定性分析    | (81) |
| 一、加入纯样品组分   | (81) |
| 二、保留容积作图法   | (81) |
| 第十一节 定量分析   | (81) |
| 一、内标法       | (82) |
| 二、面积归一化法    | (82) |
| 三、谱峰面积测定    | (82) |

## 第六章 电导式成分分析器

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 第一节 基本原理            | (83)  |
| 一、电解质溶液的导电性能        | (83)  |
| 二、电导与溶液浓度的关系        | (84)  |
| 三、溶液电导的测量方法         | (86)  |
| 四、电导式浓度计的刻度及电极常数的确定 | (88)  |
| 第二节 电导池的结构和温度的影响    | (89)  |
| 一、电极的极化             | (89)  |
| 二、电极系统中的电容影响        | (90)  |
| 三、温度的影响             | (91)  |
| 第三节 DD-5 型电导式硫酸浓度计  | (92)  |
| 一、发送器(变送器)          | (92)  |
| 二、二次仪表              | (94)  |
| 三、电导发送器与二次仪表的连接     | (95)  |
| 四、仪器的调校和使用          | (97)  |
| 第四节 DDD-32A 型工业电导仪  | (98)  |
| 一、电导发送器             | (99)  |
| 二、转换器的组成及其工作原理      | (101) |

|                    |       |
|--------------------|-------|
| 三、仪器的调校            | (104) |
| 第五节 电磁浓度计          | (106) |
| 一、作用原理             | (106) |
| 二、电磁浓度计发送器的结构及技术参数 | (108) |
| 三、精度分析             | (110) |
| 四、发送器的安装           | (112) |

## 第七章 湿度的自动测量

|             |       |
|-------------|-------|
| 第一节 概述      | (113) |
| 第二节 计量单位    | (113) |
| 第三节 毛发湿度计   | (115) |
| 第四节 干湿球湿度计  | (115) |
| 第五节 露点湿度计   | (116) |
| 第六节 电阻式湿度计  | (117) |
| 第七节 电解式湿度计  | (118) |
| 一、基本原理      | (118) |
| 二、电解池的结构及制造 | (119) |
| 三、电解池的脱水    | (119) |
| 四、液体中水分的测量  | (120) |
| 五、测量系统及校正方法 | (120) |
| 第八节 电容式湿度计  | (122) |
| 第九节 差热式湿度计  | (122) |
| 一、基本原理      | (122) |
| 二、仪器结构      | (123) |

## 第八章 pH 计的原理及其应用

|                    |       |
|--------------------|-------|
| 第一节 电极电位           | (125) |
| 第二节 原电池            | (126) |
| 第三节 pH 值与原电池电动势的关系 | (127) |
| 第四节 电极结构及电极电位      | (128) |
| 一、参比电极             | (128) |
| 二、工作电极             | (130) |
| 第五节 工业酸度计          | (134) |
| 一、测量仪器的输入阻抗及其零漂    | (134) |
| 二、PHG-11 型工业酸度计    | (138) |
| 三、PHG-21A 型工业酸度计   | (145) |

## 第九章 密度的自动测量

|               |       |
|---------------|-------|
| 第一节 基本概念      | (151) |
| 第二节 浮筒式密度计    | (151) |
| 一、漂浮浮筒式密度计    | (151) |
| 二、沉浸浮筒式密度计    | (153) |
| 第三节 吹气式密度计    | (154) |
| 第四节 重力式密度计    | (154) |
| 第五节 放射性同位素密度计 | (155) |
| 一、放射性同位素      | (156) |
| 二、核辐射         | (156) |
| 三、仪器的基本结构     | (157) |

## 第一章 概 论

成分分析器在生产及科学研究中具有广泛的用途, 可用来鉴定、测量物质的组成或特性, 并可用来研究物质的结构, 是仪器仪表工业的一个重要组成部分。

成分分析器包括有物质组成的定性和定量分析仪器, 能直接指示物质的成分及含量。如从广义的角度来说, 成分分析器也包括密度、粘度、酸度、沸点等物质性状的测量仪器。

成分分析器所涉及的物理原理、化学原理和被测对象之广, 是其它种类仪器所不可比拟的。从原则上说, 混合物中各组分的任何物理性质的差别都可作为分析的基础。下表所列为目前曾被用于成分分析的一些物理特性。

| 物 理 特 性              | 测 定 方 法                                                                                       |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 机 械 性 质              | 质量(或重量)<br>体积                                                                                 |
| 力 学 性 质              | 密度(或比重)<br>表面张力<br>粘度<br>介质中的声速(超声速)                                                          |
| 与 辐 射 能<br>的 作 用 性 质 | 辐射能的吸收(X射线、紫外线、可见光、红外线)<br>浊度<br>发射光谱<br>偏振光的偏转面旋转<br>折射率<br>荧光及磷光<br>X射线及电子衍射<br>核磁共振及电子顺磁共振 |
| 电 学 性 质              | 霍尔效应<br>极谱<br>电导<br>介电常数<br>磁感应率                                                              |
| 其 它                  | 放射性<br>质谱<br>去极化<br>库仑法<br>色谱<br>凝点与沸点<br>反应热<br>热导率                                          |

上表是依据作用的物理性质的一种分类方法。此外,也可根据测量对象或被测特性对成分分析器进行分类。如湿度计、气体分析器、液体分析器、密度计、pH计、辛烷值测定仪等。

成分分析仪器有实验室用仪器与工业自动分析仪器两种基本型式。本分册着重讨论后者。目前,工业自动分析器有两类,一类是测定混合物质中某一组分的含量或物性参数。如磁性氧分析器、pH计、湿度计等;另一类是分析混合物质中多组分的几种或全部组分的各别含量,如气相色谱仪等。

近来,在连续化的工业生产中,用手工分析方法已愈来愈不能适应要求,工业自动分析器已开始被广泛地应用于石油、化工、冶金等工业部门。工业自动分析器的应用,能提高分析速度,及时反映出中间或最终产品的质量情况。而且,在化工、石油等生产中,产品的好坏往往表现在对化学成分及一定的物理特性(如酸度、密度等)上。如完全根据温度、压力、流量等参数进行操作,因受到原料成分、触媒活性等未控制因素的影响,操作往往达不到理想情况。如把工业自动分析器的测量结果作为自动控制的信号,也就是根据成分分析信号进行操作,则能使操作控制在最佳的参数上。

工业自动分析器除在化工、石油等部门的生产中应用外,还在环境污染等方面用以监督、报警有害物质的浓度上限;在半导体材料生产及其它一些生产中用以控制微量杂质的含量;在生理科学研究中用以监督呼吸器官或其它器官的功能;以及用于内燃机排气分析,以研究其效率等;此外在国防及空间技术上也有很多用途。

目前,分析仪器还是一门年轻的工业,其品种尚不完善,有待于进一步的发展。近十年来,化工、石油、冶金和其它工业及科学技术发展,自动分析器投入自动控制系统日益增多。

工业自动分析器主要组成部分有:

### 一、分析部分 (即发送器部分)

它是仪器的核心部分,其中包括检测敏感元件。

绝大多数仪器分析部分的作用,是将被测介质的组分浓度变化或物性变化转变成某种电学量的变化。这种变化,通过一定测量电路转变为电流或电压信号输出。例如,热导式分析器中热敏元件的温度取决于被测混合气体的导热率,而导热率的变化,又决定于混合气体中某组分的含量。因此,当该组分含量变化时,就改变了热敏元件的温度,使其电阻值变化。此变化经测量电桥,转变成电信号输出。

### 二、放大器部分

分析部分给出的电信号往往是很微弱的,放大器就是将微弱的信号加以放大,以供指示、记录或调节。有些分析器的放大器是二次仪表的一个组成部分,不另设专门的放大器。

### 三、指示及记录装置

大多用电流表及电子电位差计。目前也有用小型数据处理装置。例如将色谱分析仪给出的不连续信号经过运算转变为模拟量或数字量。数字指示型二次仪表也日趋增多。

### 四、取样与预处理装置

自动分析器的特点之一是自动取样。所谓取样装置就是将被测样品自动地、连续地通过分析部分(发送器)。它主要包括流量稳定及指示器、减压阀、预处理装置等。同一台仪器作多流路分析时,需有自动多路切换装置。预处理装置包括冷却器、机械杂质及化学杂质过滤器、转化器、干燥器等。

由于工艺流程及被测介质物理状况的多样性,取样及预处理装置的采用,必须根据具体对象来选择。不同测量对象,所需装置的复杂程度可能差别很大。总之,样品的净化及干燥(水分为被测对象者除外)是一般分析器所要求的。脏污的样品,会给测量带来干扰,甚至损坏分析仪器。

### 五、恒温控制器

一些分析器(如色谱仪、红外分析器及热导分析器等)的分析部分,对环境温度变化具有敏感性,需用恒温控制器使其温度稳定。在某些场合,还应在测量线路中采取补偿措施。控制器多数用电子控制器,根据要求不同,其控制精度亦不同。

### 六、电源稳定装置

很多分析器的稳定性与电源电压的稳定性有关。稳压装置除有分析器内部的电子直流稳压电源外,在某些场合尚需用交流稳压器。

## 第二章 热导式气体分析器的原理及其应用

热导式气体分析器,是一种应用较广的物理式气体分析器,品种较多,能用来分析气体混合物中某一组分(称待测组分)的含量。由于这种分析器的原理简单,易于工程实现,所以这一方法也被引用到色谱分析仪器中。

这一分析器是基于气体成分的变化引起导热系数变化这一物理特性,导致热丝电阻值的变化,从而间接得知气体成分的一种仪器。

### 第一节 混合气体的导热系数与其组成的关系

在热传导过程中,不同的固体,其热传导的速率不同。同样,不同气体,其热传导的速率也不同。在热力学中,用导热系数的大小来表示此性质。传热快的导热系数大。常见气体的导热系数见表 2-1。

表 2-1 各种气体 0°C 时的导热系数( $\lambda_0$ )、相对导热系数( $\frac{\lambda_0}{\lambda_k}$ )及导热系数的温度系数( $\beta$ )

| 气 体 名 称                                          | 空 气    | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | CO     | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> |
|--------------------------------------------------|--------|----------------|----------------|--------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $\lambda_0 \times 10^{-5}$ 卡/厘米·秒度               | 5.83   | 5.81           | 5.89           | 5.63   | 3.50            | 41.60          | 2.40            | 5.20            |
| $\frac{\lambda_0}{\lambda_k} (^{\circ}\text{C})$ | 1.00   | 0.996          | 1.013          | 0.96   | 0.605           | 7.15           | 0.35            | 0.89            |
| $\beta/\text{度} (0 \sim 100^{\circ}\text{C})$    | 0.0028 | 0.0028         | 0.0028         | 0.0028 | 0.0048          | 0.0027         | —               | 0.0048          |

注:表中  $\lambda_k$  为空气的导热系数。

对于彼此之间无相互作用的多种组分的混合气体,它的导热系数可近似地认为是各组分导热系数的算术平均值:

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i C_i \quad (2-1)$$

式中:  $\lambda$ ——混合气体的导热系数;

$C_i$ ——混合气体中第  $i$  组分的百分含量;

$\lambda_i$ ——混合气体中第  $i$  组分的导热系数。

设待测组分为  $i=1$ , 并当

$$\lambda_2 \approx \lambda_3 \approx \lambda_4 \approx \dots \quad (2-2)$$

由于

$$C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + \dots = 1$$

所以式(2-1)简化为:

$$\lambda \approx \lambda_1 C_1 + \lambda_2 (C_2 + C_3 + C_4 + \dots) \approx \lambda_1 C_1 + \lambda_2 (1 - C_1) = \lambda_2 + (\lambda_1 - \lambda_2) C_1 \quad (2-3)$$

显然,待测组分含量  $C_1$  变化,导致导热系数  $\lambda$  变化,必须满足下式:

$$\frac{d\lambda}{dC_1} \neq 0$$

即

$$\frac{d\lambda}{dC_1} = \lambda_1 - \lambda_2 \neq 0 \quad (2-4)$$

所以,借助导热系数随待测组分变化这一特性,来分析该组分的必要条件是式(2-2)与式(2-4)应能成立,其物理涵义为:(1)其余各组分的导热系数必须相同或十分接近;(2)待测组分的导热系数,对比其余组分的导热系数,要有显著差别;差别愈大,则测量愈灵敏,或谓之灵敏度 $\left(\frac{d\lambda}{dC_1}\right)$ 愈大。

如合成氨的氮、氢混合气中,有  $H_2$ 、 $N_2$  与  $NH_3$  等,待测组分为  $H_2$  时,就容易满足上述条件,即

$$\lambda_{H_2} \gg \lambda_{N_2}, \quad \lambda_{H_2} \gg \lambda_{NH_3}, \quad \text{且} \quad \lambda_{N_2} \approx \lambda_{NH_3}$$

如果不具备上述必要条件,可以对混合气体进行预处理(又称净化),使它符合上述必要条件。例如,燃烧后的烟道气,其中有  $CO_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $SO_2$ 、 $H_2$  及水蒸汽等,先除去水蒸汽、 $SO_2$  和  $H_2$  以便剩下导热系数相近的  $N_2$ 、 $O_2$  和  $CO$ 。这样,  $CO_2$  作为待测组分就能符合上述必要条件容易测量。

另外,气体的导热系数与温度有关,工程上常将它们之间的关系用下式表示:

$$\lambda_t = \lambda_0(1 + \beta t) \quad (2-5)$$

式中:  $\lambda_t$ —— $t^\circ C$  时的导热系数;

$\lambda_0$ —— $0^\circ C$  时的导热系数;

$\beta$ ——导热系数的温度系数。

导热系数与测量条件也有关系,如  $CO_2$  与空气的混合气体,在  $0^\circ C$  时,  $\frac{\lambda_{CO_2}}{\lambda_k} = 0.605$ ;  $100^\circ C$  时为 0.7,但到  $325^\circ C$  时为 1,此时无法测出  $CO_2$  含量。 $CO_2$  分析器适用的温度一般不超过  $100 \sim 120^\circ C$ 。从混合气体导热系数  $\lambda$  与待测组分含量  $C_1$  的关系来看,对测量条件的要求,主要是保证温度在一定范围内。

通过混合气体导热系数来测量某组分含量的方法,对气体的特性和温度测量条件的要求是:

- (1)  $\lambda_2 \approx \lambda_3 \approx \lambda_4 \approx \dots$ ;
- (2)  $\lambda_1 - \lambda_2 \neq 0$ , 且差值愈大,愈灵敏;
- (3) 混合气体应有恒定的温度。

热导式气体分析器的应用见表 2-2。

表 2-2 热导式气体分析器的应用

| 名 称                      | 主要背景气体         | 生 产 过 程 |
|--------------------------|----------------|---------|
| $H_2$ 分析器 50~90%<br>0~5% | $N_2$<br>空气    | 合 成 氨   |
| $CO_2$ 分析器 0~20%         | $N_2$ 、 $CO$ 等 | 氢爆炸下限控制 |
| $SO_2$ 分析器 0~15%         | 空气             | 烟 道 气   |
|                          |                | 硫 酸 生 产 |

## 第二节 导热系数的测量

气体的导热系数值极小,直接测量比较困难,工业仪表多是把导热系数的测量,转变为随其变化的热敏元件的电阻值的测量。

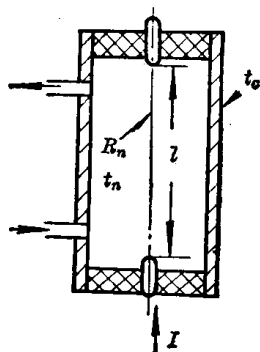


图 2-1 热导式气体分析器发送器示意

图 2-1 为一热导式气体分析器发送器的气室,其中悬一电阻丝,作为热敏元件,  $0^{\circ}\text{C}$  时的电阻值为  $R_0$ , 通电流  $I$  后, 电阻丝产生热量并向四周散热, 由于气体流量(流速)很小, 气体带走的热量可忽略。热量主要是通过气体传向气室器壁。设器壁温度  $t_0$  恒定(一般都设置有恒温装置), 电阻丝达到热平衡时的温度为  $t_n$ , 电阻丝通以恒定电流  $I$ 。如果混合气体的导热系数  $\lambda$  愈大, 其散热条件愈好, 热平衡时的温度  $t_n$  也愈低, 电阻值  $R$  愈小。反之,  $\lambda$  小,  $t_n$  高, 电阻值大。从而实现了通过电阻变化测量出导热系数。

电阻丝热量的散热方式有以下几种:

- (1) 气体的热传导;
- (2) 气体的对流散热;
- (3) 电阻丝的热辐射;
- (4) 电阻丝轴向连接体的热传导。

热导式分析器中, 为突出气体导热系数在传热过程中的作用, 要求发送器的结构、电阻丝的材料、质量、气体的流量等, 应保证散热主要是通过气体的热传导方式。对工业热导分析器, 一般来说, 所用电阻丝的长和直径比  $\left(\frac{l}{d}\right)$  在 2000~3000 倍以上, 第四种散热方式可忽略不计; 由于  $t_n$  与  $t_0$  相差不大于  $200^{\circ}\text{C}$ , 第三种散热也可忽略。发送器的气室直径约为 4~7 毫米, 器壁与电阻丝很贴近, 保证气体流量稳定在很小, 可以减小第二种散热数值及其波动的影响。

发送器内电阻丝的散热主要是气体的热传导形式, 电阻丝的散热方程为:

$$Q_1 = \frac{\lambda 2\pi l (t_n - t_0)}{\ln \frac{r_0}{r_n}} \quad (2-6)$$

电阻丝的发热量为:

$$Q_2 = 0.24 I^2 R \quad (2-7)$$

由于电阻丝为一热敏元件, 所以

$$R = R_0 (1 + \alpha t_n) \quad (2-8)$$

式中:  $Q$ ——单位时间内热量;

$\lambda$ ——气体在平均温度  $\left[\approx \frac{1}{2} (t_0 + t_n)\right]$  下之导热系数;

$l$ ——电阻丝长度;

$t_n$ ——热平衡时电阻丝的温度;

$t_0$ ——气室器壁温度;

$r_o$ ——气室半径;

$r_n$ ——电阻丝半径;

$R, R_0$ ——电阻丝在  $t_n^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$  的电阻值。

热平衡时式(2-6)与式(2-7)相等, 则

$$0.24I^2R = \frac{\lambda 2\pi l}{\ln \frac{r_o}{r_n}} (t_n - t_o) \quad (2-9)$$

或

$$t_n = t_o + \frac{0.24 \ln \frac{r_o}{r_n}}{\lambda 2\pi l} I^2 R \quad (2-10)$$

将式(2-10)代入式(2-8)得:

$$R = R_0 \left[ 1 + \alpha \left( t_o + 0.24 \frac{\ln \frac{r_o}{r_n}}{2\pi l} \cdot \frac{I^2 R}{\lambda} \right) \right]$$

令仪器常数:  $k = \frac{1}{0.24} \frac{2\pi l}{\ln \frac{r_o}{r_n}}$ , 则上式可写为:

$$\begin{aligned} R &= R_0 \left[ 1 + \alpha \left( t_o + \frac{I^2 R}{k \cdot \lambda} \right) \right] \\ &= R_0 (1 + \alpha t_o) + \frac{R_0 \cdot \alpha \cdot I^2 R}{k} \cdot \frac{1}{\lambda} \\ &\approx R_0 (1 + \alpha t_o) + \frac{\alpha I^2 R_0^2}{k} \cdot \frac{1}{\lambda} \end{aligned} \quad (2-11)$$

式(2-11)说明, 电阻丝阻值  $R$  与混合气体的导热系数  $\lambda$  存在对应关系, 且当  $R_0, \alpha, t_o, I$  为常数时, 它们之间为单值函数关系, 其灵敏度  $\left( \frac{dR}{d\lambda} \right)$ , 由式(2-11)的第二项导得, 显然,  $\frac{\alpha I^2 R_0^2}{k}$  数值愈大, 灵敏度愈大。但是, 各参数均有一适宜值。例如,  $R_0$  数值除主要考虑灵敏度以外, 尚应考虑气室几何尺寸和发散功率的限制, 而不宜太大。又如, 电流  $I$  大虽灵敏度增加, 但发散功率也增大, 所以也有一适宜值。而  $k$  则主要是从气体热传导的散热方式来考虑的。

工业上经过实践, 一般取  $\alpha$  与  $\rho$  ( $\rho$  为电阻丝之电阻率) 的数值愈大愈好, 故多采用铂丝或钨丝,  $l$  为 50~60 毫米,  $r_n$  为 0.01~0.03 毫米,  $r_o$  为 4~7 毫米, 阻值在 15 欧姆左右,  $k$  在 2000 以上,  $I$  在 100 毫安左右,  $t_o$  为  $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 。各种金属的电阻率见表 2-3。

表 2-3 各种金属的电阻率

| 金 属 名 称                                                    | 银    | 铜    | 铝    | 钨    | 镍    | 铂    | 锑    | 铋   |
|------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 电阻率( $20^\circ\text{C}$ )                                  | 1.62 | 1.72 | 2.82 | 5.75 | 7.24 | 9.78 | 41.7 | 120 |
| 电阻温度系数<br>( $60^\circ\text{C}$ ) $\times 10^{-3}/\text{度}$ | 3.61 | 3.93 | 4.21 | 4.54 | 4.91 | 6.34 | 2    | 4   |

钨丝通常做成螺旋形, 铂丝通常做成直线形。

有的厂所用的电阻元件是用直径为 0.02 毫米, 长 50 毫米的铂丝折成 U 形, 丝上套有直径 0.2 毫米的玻璃毛细管, 然后再套以直径 2.5 毫米的毛细管并加以密封 (防铂丝被腐蚀)。整个电阻元件, 其外形尺寸相当于粗火柴棒大小。

### 第三节 测量桥路

测量发送器的电阻值, 可采用分压法间接测量见图 2-2, 而工业上都是采用电桥法见图

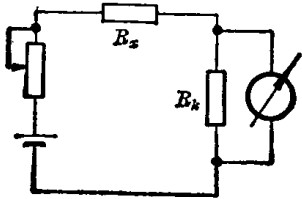


图 2-2 分压法

2-3。电桥法方便地调整仪器的零点及其量程。在不平衡电桥中, 对应待测电阻  $R_x$  的下限是电桥电气平衡状态, 对应  $R_x$  的上限, 输出最大不平衡信号。平衡电桥中, 在  $R_x$  为下限值时, 可调电阻  $R_k$  具某一值, 在  $R_x$  的上限值时, 则可调电阻  $R_k$  具另一值。

在热导式分析器的气室中, 电阻丝的变化  $\Delta R_x$  可以是有效信号  $\Delta \lambda$  (或  $\Delta C$ ) 所引起, 也可以是其它因素 ( $\Delta t_0$ 、 $\Delta \alpha$ 、 $\Delta I$  等) 所引起。图 2-3 中, 除  $R_x$  外, 余臂均为固定电阻, 此种电桥形式, 无法鉴别有效信号  $\Delta R$  和干扰信号  $\Delta R_f$  所引起的输出信号 ( $\Delta U$  或  $\Delta I$ )。为此, 对图 2-3 所示的电桥形式要加修改, 才适用于热导式分析仪器。

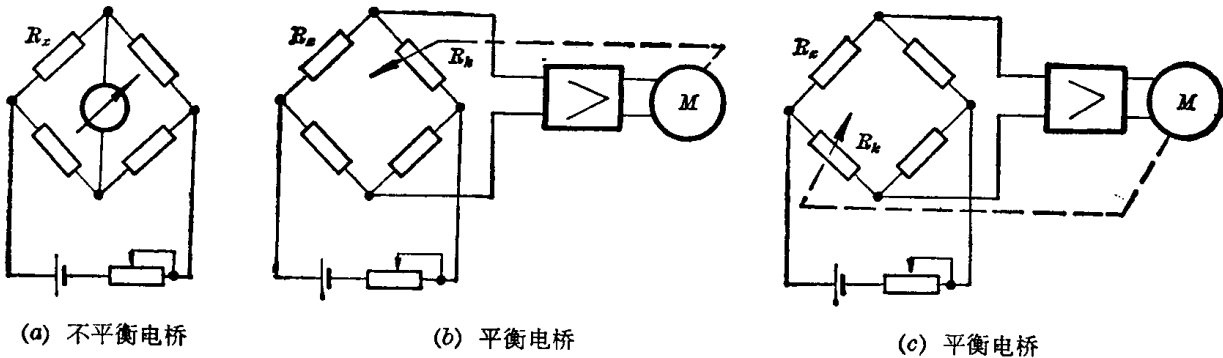


图 2-3 电桥法

从式(2-11)可知, 在电阻丝和气室几何尺寸选定时,  $R = R(\lambda, t_0, \alpha, I)$ , 因阻值变化  $\Delta R$  应为:

$$\Delta R = \frac{\partial R}{\partial \lambda} \Delta \lambda + \frac{\partial R}{\partial t_0} \Delta t_0 + \frac{\partial R}{\partial \alpha} \Delta \alpha + \frac{\partial R}{\partial I} \Delta I \quad (2-12)$$

因为  $\lambda = \lambda(C)$ , 所以

$$\Delta R = \frac{\partial R}{\partial C} \Delta C + \frac{\partial R}{\partial t_0} \Delta t_0 + \frac{\partial R}{\partial \alpha} \Delta \alpha + \frac{\partial R}{\partial I} \Delta I = \Delta R_0 + \Delta R_f \quad (2-13)$$

式中:  $\Delta R_0 = \frac{\partial R}{\partial C} \Delta C$ ——有效信号;

$\Delta R_f = \frac{\partial R}{\partial t_0} \Delta t_0 + \frac{\partial R}{\partial \alpha} \Delta \alpha + \frac{\partial R}{\partial I} \Delta I$ ——干扰信号。

干扰信号  $\Delta R_f$  是难于全部消除的, 往往伴随有效信号  $\Delta R$  而存在。

克服干扰信号的影响有两方面: 一方面是采取恒温措施、选用质量稳定的电阻丝及设法

使电流恒定,即尽量削弱干扰信号幅度;另一方面,电桥设置参比臂,使干扰信号  $\Delta R_i$  同时出现于两臂,使电桥输出不反映  $\Delta R_i$  见图 2-4a。

为了提高电桥的灵敏度,可将图 2-4a 中二固定电阻换为气室(一为测量臂气室,一为参比臂气室),如图 2-4b 所示。此种电桥的灵敏度几乎为图 2-4a 的两倍。

图 2-4b 中,在制造时,尽量使电阻丝对称,并按  $R_{x1} \cdot R_{x2} = R_{k1} \cdot R_{k2}$  选配。由于加工和安装等关系,四臂(在测量臂通下限含量气体时)难于绝对相等,为此,设有调零电阻  $R_0$ ,其值能达到调零目的为宜,不宜过大见图 2-4c。

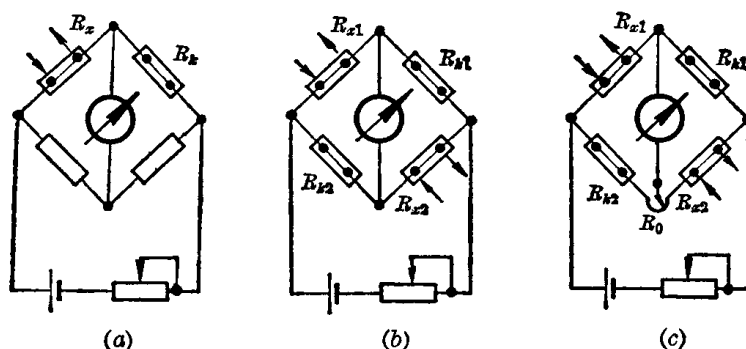


图 2-4 设有参比臂(气室)的电桥

应该指出的是:

(1) 由于测量臂气室气体流动,而参比臂气体封死,所以测量臂气室气体流量引起的干扰在参比臂并非同时出现,使电桥有输出信号,因而这类干扰应尽量克服抑制于最小量。为此,最好设有气流稳定的措施。

(2) 桥臂电阻随待测量而变化时,桥臂电流失掉原恒定不变的条件,式(2-13)中  $\Delta I$  影响加大,并且测量臂与参比臂所出现的影响不等,所以具有补偿式的测量方法要比这种偏差指示式的精度为高。对于中小企业,宜于采用价廉的毫伏计,即偏差指示式。此时为保证精度,应严格遵守毫伏计测量线路上线路电阻的规定值。

电桥的供电,可以是恒压电源,也可以是恒流电源。恒压电源能使非线性函数关系得到改善,故一般采用恒压电源。

工业仪表,其标定是用上下限含量的标准气样(混合气气样)直接标定电桥的输出电压。当然,在标定时必须保持仪表在规定的测量条件(如电源、电压、频率的波动和周围温度、湿度条件及气样流量条件等)下进行。

图 2-4 所示的桥臂气室,工业上一般称为热导池,由于加工工艺难保证热导池气室的对称性,电源的波动、恒温不够理想(或无恒温)、非补偿式测量方法等等,使得干扰难于对称地出现,这时桥路中就会出现这类干扰引起的输出。为了进一步削弱它们的影响,可采用图 2-5a 所示的双电桥(一为测量电桥,一为参比电桥)测量线路。两个电桥反相串接,同时出现在两电桥中的这类干扰相互抵消,提高了精度。

图 2-5a 的参比电桥的对角桥臂,一组充以上限含量气体,一组充以下限含量气体,电桥输出为恒值。

将图 2-5a 中的参比电桥输出,跨接在一滑线电阻上,可方便地实现无电流测量,即补偿法测量见图 2-5b。图 2-5c 则为同类型式的交流供电电桥。

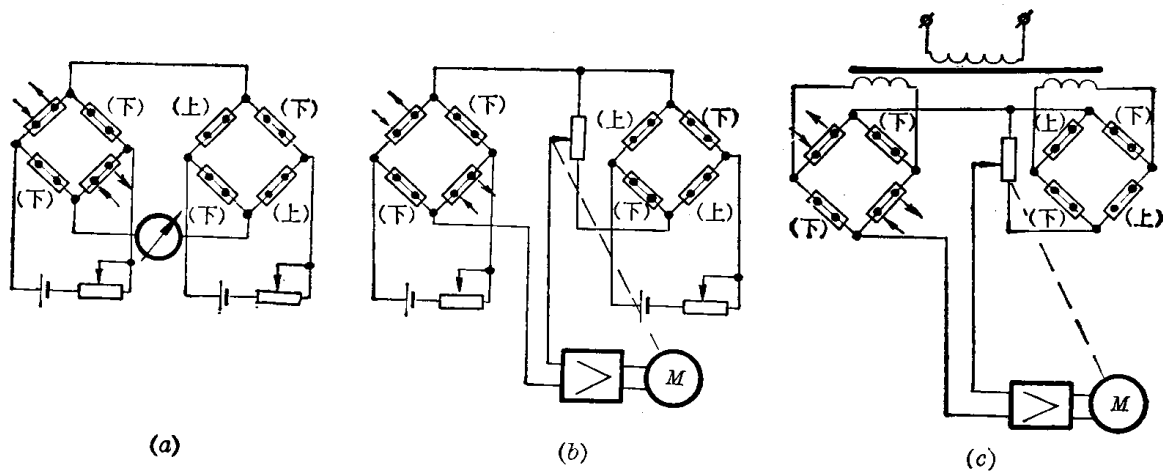


图 2-5 双桥测量线路

双桥线路比单桥线路虽可进一步削弱干扰  $\left( \Delta R_f = \frac{\partial R}{\partial t_0} \Delta t_0 + \frac{\partial R}{\partial \alpha} \Delta \alpha + \frac{\partial R}{\partial I} \Delta I \right)$  的影响, 但并不能克服非同时出现在两桥的干扰 (如  $\Delta R_f = \frac{\partial R}{\partial Q} \Delta Q$  流量所引起的干扰), 且有效信号的灵敏度也无增加。

#### 第四节 发送器的结构问题

保证热导式发送器的传热主要是热传导这一方式, 实际的发送器不可能如图 2-1 所示的那样简单。因为图 2-1 的结构存在严重的热对流现象, 加之气体直接通入气室, 容易形成强制热对流传热。其次, 从动态来讲, 要求测量滞后要小。上述两者, 往往是相矛盾的。

发送器的结构有对流、直通、扩散和对流扩散式等四种见图 2-6。

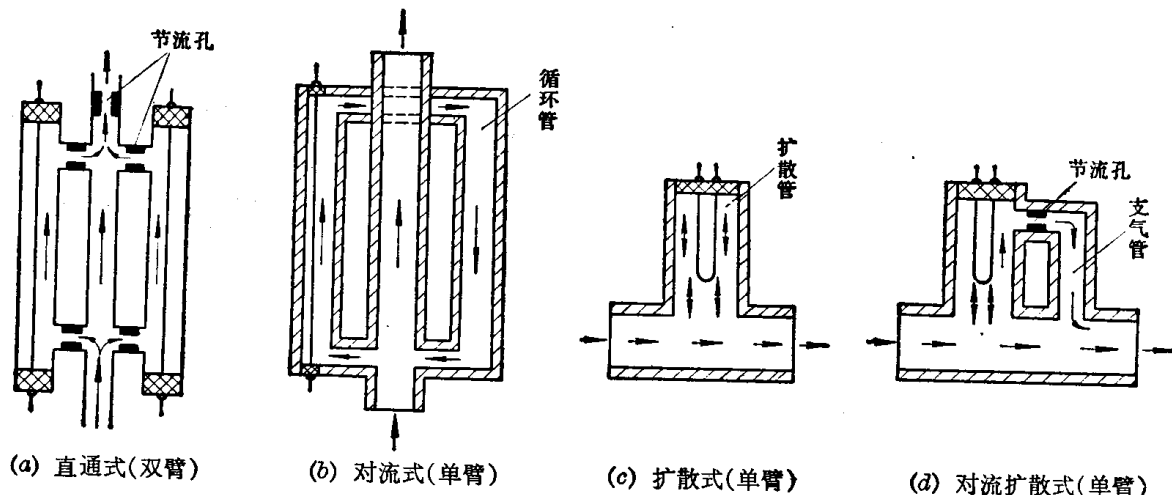


图 2-6 发送器的结构形式

(a) 直通式: 气室与主气路并列, 形成气体分流流过气室。主气路与分流气路都设有节流孔。这种结构反应迅速、滞后小, 但易受流量波动影响, 这种结构有应用。

(b) 对流式: 气室与主气路下端并联相通, 但并不分流, 气室与循环管形成一热对流回路。与图 2-6a 相比, 这种结构反应缓慢、滞后大, 但气体流量波动影响小, 这种结构应用较少。

(c) 扩散式: 靠气体扩散进入气室(扩散室)。反应较缓慢、滞后较大, 如气室尺寸小, 滞后可减小。气体流量波动影响较小, 有应用。

(d) 对流扩散式: 在扩散式结构的基础上加一支气管, 形成分流, 以减小滞后。它综合了对流与扩散式的优点, 所以应用最广。

成分分析系统见图 2-7 所示, 测量过程的滞后主要不取决于仪表本身的滞后, 而是由管道形成的滞后所决定。

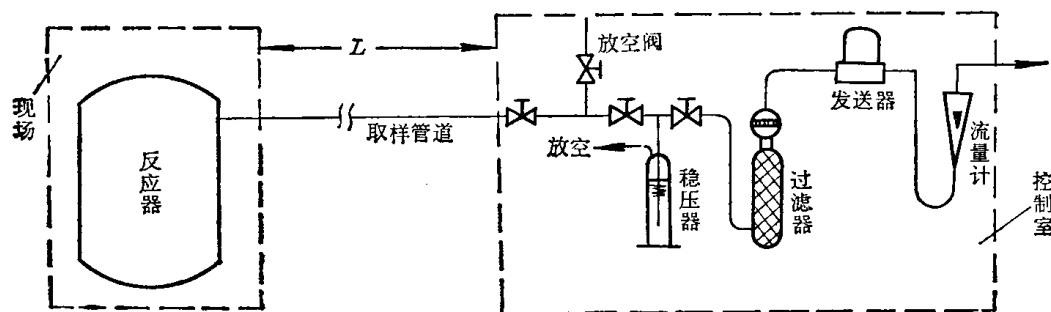


图 2-7 成分分析系统示意

设  $t_d$  为管道所形成的滞后时间, 则

$$t_d = \frac{L}{v}$$

式中:  $L$ ——取样管道长度;

$v$ ——取样管道内气体的流速。

由此引起的滞后时间可达 100~200 秒, 甚至更长。为了减小滞后时间, 一般在进入仪表测量系统之前加一放空阀见图 2-7, 以加大流速  $v$ 。但由于放空会导致气体物料损失, 所以在成分测量中, 如何设计与安装取样系统是很重要的。

## 第五节 仪表的调校与标定

仪表在出厂时虽已经过调校, 并用标准样气标定过, 但是由于运输震动、安装时引入线路电阻以及其它干扰, 用户常需重新调校。由于用户实际样气的背景气体与制造厂的标准样气的背景气体有差异, 所以最好用实际使用的气体对仪表刻度标定。仪表用久后, 也应重新调校与标定。

仪表产品品种多, 具体线路繁琐, 调校细节很多, 这里结合原理线路, 对调校方法与标定内容, 作一些原则性的介绍。

### 一、单桥线路系统

单桥测量线路的原理见图 2-8 所示。核心部分是发送器电桥部分, 此外还有电源部分和显示仪表部分。

显示仪表可以是自动电子电位差计或毫伏计。显示仪表的量程(即输入毫伏)范围是恒定的, 显示仪表的调校见温度仪表部分。

电源部分, 实际为一稳压电源, 桥路电流  $I$  是通过  $R_I$  上电压降来标定的。其调整是借助于上桥路电流调节器  $W_I$  来实现。

发送器部分由测量气室与参比气室的电桥四个臂、电桥调零电阻  $R_0$  和量程调节器  $W$  所组成。

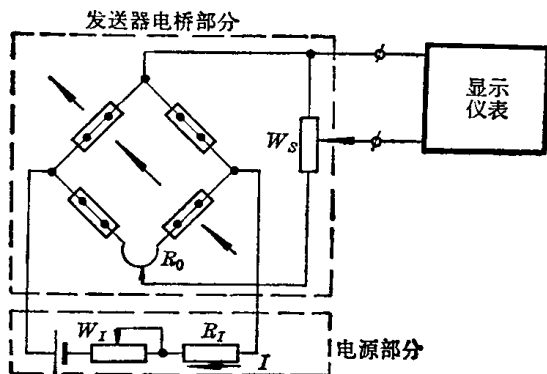


图 2-8 单桥测量线路原理

气体分析器与一般测量仪表一样, 调校主要内容是检查与调整“零点”和“终点”, 或称为“调零”与“调量程”。

首先应调整桥路总电流  $I$ 。通下限标准气于测量气室, 通过切换开关(图中未画出)将显示仪表切换到  $R_I$  上, 调整  $W_I$  使  $I$  达规定数值。

其次进行零位调节。通下限标准气于测量气室, 电桥应该平衡, 如稍有不平衡, 调  $R_0$  使电桥输出为零, 显示仪表指示于刻度下限处。

再次, 进行量程调节, 即调量程上限。通上限标准气于测量气室, 电桥呈不平衡状态, 调节  $W$ , 使显示仪表指示于刻度上限处。

在对仪表精度要求较高的场合, 应补充标定“量程中点”。

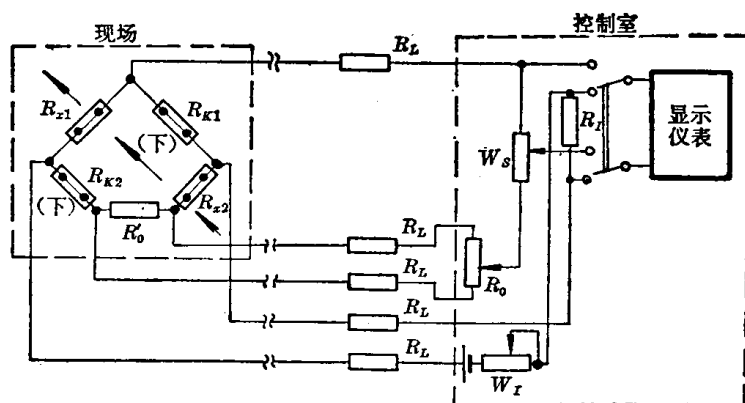


图 2-9 电桥调零原理

实际上, 为便于在远离电桥(发送器装在现场)的控制室中进行调零和标定桥路电流,  $R_0$  和  $W_I$  系置于显示仪表中, 其原理见图 2-9,  $R_L$  为线路等效电阻,  $R'_0$  为并联小电阻 ( $R'_0$  与  $R_0 + 2R_L$  并联后电阻值很小),  $R'_0 \ll R_0$ 、 $R'_0 \ll R_{k2}$ 、 $R'_0 \ll R_{x2}$ 。

另一种电桥调零方式, 见图 2-10 所示, 其中  $R_2 \gg R_{k1}$ 、 $R_1 \gg R_{x2}$ 。调节  $R_0$  使电桥平衡时:

$$\frac{R_{k2}}{\frac{R_{x2}[R_1 + (1-r)R_0]}{R_{x2} + R_1 + (1-r)R_0}} = \frac{R_{x1}}{\frac{R_{k1}(R_2 + rR_0)}{R_{k1} + R_2 + rR_0}}$$

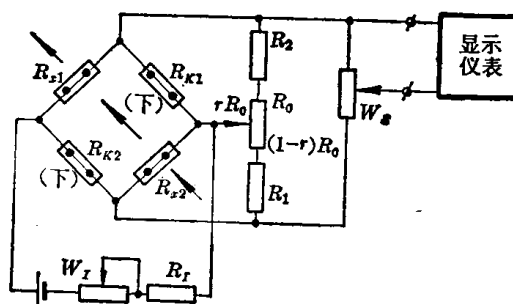


图 2-10 电桥调零原理

为便于在控制室中调校,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_0$  等实际也设置于改装后的显示仪表中。