

信息与电子学科百本精品教材工程

新编电气与电子信息类本科规划教材

在线分析仪器

于洋 编著

<http://www.phei.com.cn>



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

新编电气与电子信息类本科规划教材

在线分析仪器

于 洋 编著

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书是在面向 21 世纪教学与课程体系全面改革的进程中编写的新一轮教材。本书系统地介绍在线分析仪器检测理论及其在工业上的应用。全书共分 9 章,其核心是各种常用在线分析仪器检测原理和应用,对在线分析仪器的最新发展方向——网络化分析仪器也给予特别介绍。内容包括:电化学式、热学与磁学式、光学式和射线式在线分析仪器,色谱与质谱检测系统,在线物性分析仪器,计算机化、虚拟仪器化、现场总线式和网络化在线分析仪器等。自动取样和试样预处理系统是在线分析仪器区别于实验室分析仪器的主要特征,单独作为一章进行研究,通过具体例子的讲解以探寻一般规律。

本书可作为普通高等院校测控技术与仪器、电子信息工程、化学工程、环境工程、生产过程自动化、应用化学、工业分析等专业本科生教材和研究生参考用书,也可作为分析仪器行业工程师的参考书。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

在线分析仪器/于洋编著. —北京:电子工业出版社,2006. 1

新编电气与电子信息类本科规划教材

ISBN 7-121-02168-4

I. 在… II. 于… III. 分析仪器—高等学校—教材 IV. TH83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 156089 号

责任编辑:凌毅

印刷:北京牛山世兴印刷厂

出版发行:电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

经销:各地新华书店

开本:787×1092 1/16 印张:16.25 字数:416 千字

印次:2006 年 1 月第 1 次印刷

印数:4000 册 定价:23.50 元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系。联系电话:(010)68279077。质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn,盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

前 言

在线分析仪器是分析仪器与在线检测仪器的有效结合,是用来在线测量物质成分信息的仪表,广泛应用于石油、化工、冶金、食品、环境监测、医药等各个领域,对国民经济的发展和产品质量的提高起着非常重要的作用。本书是根据全国高等院校测控技术与仪器专业规范的要求,为本科测控技术与仪器专业和相关专业编写的。内容包括电化学式、热学与磁学式、光学式、射线式在线分析仪器、色谱与质谱检测系统,在线物性分析仪器、计算机化在线分析仪器、网络化在线分析仪器、现场总线式在线分析仪器、虚拟仪器化在线分析仪器等在线分析仪器的检测原理和应用,同时介绍在线分析仪器必备的自动取样和试样预处理装置,适用于测控技术与仪器、电子信息工程、化学工程、环境工程、生产过程自动化、应用化学、工业分析等专业的本科教学。

本书具有以下特点:

(1)本书从工程应用的角度,以工业上在线应用的分析仪器为主线,阐述了工业流程常用分析仪器的检测原理、性能,并介绍了各种原理的最新在线分析仪器的应用。

(2)本书特别介绍了网络化在线分析仪器、现场总线式在线分析仪器、虚拟仪器化在线分析仪器等,这些代表了在线分析仪器的最新发展前沿。

全书授课学时建议为48学时,具体安排如下:第1章,2学时;第2章,6学时;第3章,6学时;第4章,4学时;第5章,6学时;第6章,6学时;第7章,8学时;第8章,4学时;第9章,6学时。

全书共分9章,由于洋老师编著,河北工业大学张思祥老师参与编写了第2.1~2.3节。沈阳工业大学苑玮琦教授仔细审阅了全书,提出了宝贵的修改意见,东北大学张宏勋教授给出了宝贵的指导意见,在此向他们表示衷心的感谢。研究生张茜、许娟为本书的校对、绘图做了很多工作,在此表示感谢。

在编写本书的过程中,参考了许多优秀著作和文章,在此向收录于参考文献中的各位作者表示真诚的谢意。

由于编者水平有限,错误或不当之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编者

2005年12月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 在线分析仪器的的发展	1
1.1.1 在线分析仪器的的发展概况	1
1.1.2 分析仪器的的发展趋势	2
1.2 在线分析仪器的的组成	5
1.3 在线分析仪器的的分类及应用	6
1.4 在线分析仪器的的性能指标	8
思考题 1	10
第 2 章 自动取样和试样预处理系统	11
2.1 概述.....	11
2.1.1 自动取样和试样预处理系统的组成	12
2.1.2 自动取样和试样预处理系统的分类	13
2.1.3 自动取样和试样预处理系统的性能指标	14
2.2 组件.....	15
2.2.1 采样探头	15
2.2.2 样品输送管线	19
2.2.3 样品过滤器	22
2.2.4 样品冷凝器	25
2.2.5 采样泵	29
2.3 试样的检测与控制调节.....	31
2.3.1 试样的流量测量与控制调节	32
2.3.2 试样的压力控制	36
2.3.3 试样的温度测量	38
2.4 典型自动取样和预处理系统举例.....	40
2.4.1 气体试样自动取样和预处理系统	40
2.4.2 液体试样自动取样和预处理系统	42
2.4.3 固体试样自动取样和预处理系统	43
思考题 2	44
第 3 章 电化学式在线分析仪器	45
3.1 概述.....	45
3.2 电化学式检测器.....	45
3.2.1 电极电位检测器	46
3.2.2 工业酸度计	51
3.2.3 电导检测器	53
3.2.4 电导浓度计	57

3.2.5 浓差电动势检测器	60
3.2.6 氧化锆氧量计	61
3.2.7 电位滴定系统	64
3.3 电化学式在线分析仪器举例	66
3.3.1 工业在线 pH 计	66
3.3.2 工业电导率分析仪	67
3.3.3 氧化锆氧分析器	68
思考题 3	69
第 4 章 热学与磁学式在线分析仪器	71
4.1 概述	71
4.2 热导检测器	71
4.2.1 气体热导率	72
4.2.2 热导检测原理	73
4.2.3 热导检测器	74
4.2.4 热导式分析仪器的应用	77
4.3 热磁检测器	78
4.3.1 气体的磁化率	78
4.3.2 气体磁化率与温度的关系	80
4.3.3 磁场对磁介质的作用力	80
4.3.4 热磁检测器结构	80
4.3.5 热磁检测器应用	83
4.3.6 磁力检测器	84
4.4 热学与磁学式在线分析仪器举例	87
4.4.1 热导式分析仪器	87
4.4.2 磁压力式氧分析器	88
4.4.3 磁机械式氧分析器	88
4.4.4 热磁式氧分析器	89
思考题 4	90
第 5 章 光学式在线分析仪器	91
5.1 概述	91
5.1.1 电磁波谱的波段划分	91
5.1.2 物质吸收光辐射的选择性	92
5.1.3 光的衰减定律:朗伯—比耳定律	93
5.2 吸收光谱检测系统的组成	94
5.2.1 光源	95
5.2.2 色散元件	95
5.2.3 试样池	98
5.2.4 光的探测元件	98
5.3 红外线气体分析器	101
5.3.1 红外线气体分析器分类	102

5.3.2	红外线气体分析器组成	105
5.3.3	常用数据处理方法	107
5.3.4	目前存在的问题	108
5.3.5	红外气体分析器发展方向	109
5.4	可见光分光光度计	109
5.5	光学式在线分析仪器举例	112
5.5.1	红外气体分析仪器	112
5.5.2	分光光度计	113
	思考题 5	114
第 6 章	色谱与质谱检测系统	115
6.1	气相色谱检测系统	115
6.1.1	气相色谱分离器的结构	116
6.1.2	气相色谱分析	117
6.1.3	气相色谱的色谱图及常用术语	119
6.1.4	气相色谱的定性与定量分析	120
6.1.5	气相色谱分析用的检测器	122
6.1.6	气相色谱仪的组成及应用	124
6.2	质谱检测系统	126
6.2.1	磁场对运动电荷的作用	127
6.2.2	质谱检测系统组成	127
6.2.3	质谱定量分析	133
6.2.4	在线质谱仪	134
6.3	色谱-质谱联用技术	135
6.3.1	气相色谱-质谱联用	135
6.3.2	液相色谱-质谱联用	136
6.4	在线应用	136
6.4.1	过程气相色谱仪	136
6.4.2	通用工业在线质谱仪	137
6.4.3	气相色谱-质谱联用仪	138
	思考题 6	138
第 7 章	射线式在线分析仪器	139
7.1	概述	139
7.2	X 射线荧光光谱检测系统	139
7.2.1	X 射线的产生	139
7.2.2	X 射线荧光	142
7.2.3	X 射线与物质的相互作用	143
7.2.4	X 射线被物质吸收规律	145
7.2.5	X 射线荧光光谱仪的组成	146
7.2.6	X 射线荧光光谱检测系统	152
7.3	核辐射检测系统	155

7.3.1	放射性核素核衰变	155
7.3.2	γ 射线与物质的相互作用	159
7.3.3	中子与物质的相互作用	160
7.3.4	核辐射检测系统组成	161
7.3.5	辐射的剂量与安全防护	166
7.4	微波测湿系统	169
7.4.1	微波的特点	169
7.4.2	微波测湿的理论基础	170
7.4.3	微波测湿方法	171
7.4.4	微波测湿系统组成	173
7.5	射线式在线分析仪器应用	178
7.5.1	X射线荧光矿物质检测系统	178
7.5.2	X射线荧光水泥生料检测系统	181
7.5.3	γ 射线矿浆密度计	183
7.5.4	液态烃含硫量分析仪	185
7.5.5	中子水分仪	186
7.5.6	微波水分检测系统	188
思考题 7		189
第 8 章 在线物性分析仪器		190
8.1	快速失重式水分在线检测系统	190
8.1.1	水分测量	190
8.1.2	快速失重法	191
8.1.3	极限失重温度的确定	191
8.1.4	快速失重式水分检测系统	193
8.1.5	在线粉粒物料水分仪	194
8.2	湿度测量	195
8.2.1	概述	195
8.2.2	湿度传感器分析	197
8.2.3	湿度计	200
8.2.4	湿度测量发展	202
思考题 8		205
第 9 章 在线分析仪器的现代化技术		206
9.1	概述	206
9.2	计算机化在线分析仪器	207
9.2.1	计算机化在线分析仪器组成	207
9.2.2	计算机化在线分析仪器采样通道	207
9.2.3	计算机化在线分析仪器控制通道	210
9.2.4	计算机化在线分析仪器实例	212
9.3	虚拟仪器化在线分析仪器	214
9.3.1	虚拟仪器的基本概念	214

9.3.2	虚拟仪器的组成	214
9.3.3	虚拟仪器的优势	215
9.3.4	虚拟仪器的开发	216
9.3.5	虚拟仪器化在线分析仪器的应用	218
9.4	现场总线式在线分析仪器	221
9.4.1	网络数据通信技术	221
9.4.2	现场总线定义和类型	224
9.4.3	现场总线与传统 DCS 的比较	226
9.4.4	现场总线式在线分析仪器	230
9.5	网络化在线分析仪器	235
9.5.1	网络化仪器概述	235
9.5.2	网络化仪器结构	236
9.5.3	网络化在线分析仪器应用	240
	思考题 9	245
	参考文献	246

第 1 章 概 述

科学仪器是人们感觉器官的延伸,是人们认识世界获取信息的重要工具,在当今人类向宏观宇宙和微观分子、原子甚至“亚基本粒子”世界进军的过程中,科学仪器更是不可缺少的工具,它是许多重要而宝贵的信息的源头。

分析仪器是科学仪器的重要组成部分,它所测量或所获取的主要是物质的质和量的信息。它以一切可能的(化学的、物理的、生物医学的、数学的等)方法和技术,利用一切可以利用的物质属性,对一切需要加以表征、鉴别或测定的物质组分(包括无机和有机组分)及其形态、状态(以及能态)、结构、分布(时、空)等进行表征、鉴别和测定,以求得对样品所代表的问题有一个基本的了解。这是当今分析科学也是分析仪器发展所面临的任务。

钱学森院士曾深刻地指出:“新技术革命的关键技术是信息技术。信息技术由测量技术、计算机技术、通信技术三部分组成。测量技术是关键和基础。”分析仪器作为最重要的测量技术,自然是信息技术的重要组成部分。分析仪器工业因此也是实实在在的高技术信息产业。和其他信息产业一样,在 21 世纪里,分析仪器也将迎来一个欣欣向荣的新局面。

在线分析仪器(On-line Analytical Instrument)是将分析仪器的检测器或整机置于生产流程线上,并与被测对象直接或间接接触的实时分析模式,是在生产流程上自动地测量物质的成分和性质的仪器仪表。它是分析仪器的一类,也是在线检测仪表的一个分支,是伴随着生产过程自动化而出现的。在线分析是实现生产系统动态控制的必要手段,也是生产过程自动化的理想手段。

1.1 在线分析仪器的的发展

在线分析仪器是伴随着生产过程自动化的发展而出现的。从国际上看,大约 20 世纪 30 年代,在线分析仪器就直接用于工业生产流程上。20 世纪 30 年代,德国和英国开始把分析仪器用于工业生产过程。美国和苏联大约在 20 世纪 40 年代开始发展分析仪器。日本则较晚,在第二次世界大战后,20 世纪 50 年代初期才开始发展分析仪器。目前分析仪器在世界上处于领先地位的是美国,其次是日本,再次是欧洲的一些国家。

我国从 1958 年开始发展分析仪器,当时在北京、上海、南京等地建立了几个分析仪器制造厂。目前我国已能生产各类分析仪器。

分析仪器最早应用于钢铁工业、化学工业和石油工业。目前在线分析仪器已广泛应用于工业生产的各个部门。

1.1.1 在线分析仪器的的发展概况

在我国,回顾 20 世纪六七十年代,为配合中、小化肥企业的发展,许多在线分析仪器如磁氧分析仪、热导式分析仪、电化学式分析仪、红外分析仪等得到了开发应用。20 世纪 80 年代,为配合石油化学工业、炼油工业的发展及环境治理、测量控制的需要,开发了工业在线气相色谱仪、紫外光分析仪、工业 pH 计、工业黏度计等。20 世纪 90 年代,随着我国经济、技术的迅

速发展,瞄准 20 世纪 80 年代末国际先进水平的仪器性能指标,对工业质谱计、高温高精度工业 pH 计、微量氧分析仪、微量水分测定仪、智能型工业色谱仪进行了研究开发。此外,还结合工业生产的需要,相继开发出应用范围较广的生产单元,如提高锅炉燃烧效率、减少环境污染的主体配套分析控制系统、水泥窑炉分析控制系统等。由此也创造了专用防爆分析小屋,类似不同形式的分析小屋已逐步移植到其他生产系统和生产单元。但是,我国产品无论在技术性能和仪器功能、自动化水平,还是在品种数量上,都远远落后于技术先进国家;而仪器的智能化、模块化还处在襁褓之中。有些仪器如近红外分析仪、工业质谱计和以微细加工技术为先导的新型化学传感器组成的分析仪器、毒气可燃气体分析仪等还不多见,不少老产品的技术更新进程比较缓慢。

在线分析仪器是现代工业生产中不可缺少的一部分,并且起着“指导者”和“把关者”的作用。为保证质量和生产安全,各种工业生产,特别是连续自动化生产都离不开关键环节的质量监控,这是众所周知的事实。根据美国国家标准化技术研究所(NIST)的统计,美国在 20 世纪 90 年代初每年用于质量控制分析的费用已达 500×10^8 美元,每天要进行 2.5×10^8 次分析。严格的分析检测使美国大多数产品的质量都稳定在国际一流水平上,为美国在国际经济竞争中占据优势地位奠定了牢固的基础。美国商业部的评估报告也指出,占工业总产值 4% 的仪器工业,实际上影响着美国至少 66% 的国民生产总值。

统计数据表明,1995 年至 1999 年,全球分析仪器的年平均销售额为 217 亿美元,同期中国年均销售额仅为 20 亿元人民币;2001 年全球分析检测仪器销售额高达 239 亿美元,中国也仅为 9 亿美元左右,占全球总销售额的 3.8%,中国约 73% 的分析测试仪器需要进口,在一些高档精密仪器领域这个比例更高。我国产品技术水平相当于 20 世纪 90 年代初中期国际水平,具体表现在技术系统性差、集成度不够、持续创新能力不强等方面。高端大型仪器几乎全部依赖进口。

从 2000 年到 2004 年,全球分析仪器行业的销售额一直以 11% 左右的速度增长,而生命科学领域的蓬勃发展又让色谱、光谱等传统分析仪器恢复了活力。2004 年美国分析仪器销售额突破 40 亿美元,而欧盟分析仪器出口在经历了 2003 年暂时的低迷之后,2004 年又重新开始出现正增长。2003 年全球分析仪器厂商销售排行榜中位列前 4 位的均是来自美国的仪器公司(前 4 位厂商依次为:ABI、热电、安捷伦、PerkinElmer)。

在国产仪器出口方面,2004 年的出口额首次突破了 3 亿美元,但这一数字中包括了安捷伦、岛津等跨国公司中国工厂制造的产品出口,纯国产分析仪器的出口还是非常少的,因此,绝不能盲目乐观。在仪器进口方面,从 1998 年到 2004 年,进口仪器的增长率一直保持在 35% ~ 40% 的高速度,2004 年突破 10 亿美元。而国产仪器 2004 年在国内市场的销售总额大约为 10 亿人民币,只有进口仪器的 1/8 ~ 1/10。

1.1.2 分析仪器的发展趋势

1. 国外分析仪器的趋势

分析仪器正向智能化方向发展,发展趋势的主要表现为:基于微电子技术和计算机技术的应用实现分析仪器的自动化;通过计算机控制器和数字模型进行数据采集、运算、统计、分析、处理,提高分析仪器数据处理能力;数字图像处理系统实现了分析仪器数字图像处理功能的发展;分析仪器的联用技术向测试速度超高速化、分析试样超微量化、分析仪器超小型化的方向发展。

(1)世界分析仪器事业持续快速发展

从技术发展角度来看,世纪之交的世界分析仪器技术可以说正在经历一场革命性的变化,传统的光学、热学、电化学、色谱、波谱类分析技术都已从经典的化学精密机械电子学结构、实验室内人工操作应用模式,转化为光、机、电、算(计算机)一体化、自动化的结构,并正向更名副其实的智能系统发展(带有自诊断、自控、自调、自行判断决策等高智能功能),多台仪器、多个实验室结合的综合分析管理系统 LIMS(Laboratory Information Management System)已经推广应用;仪器计算机内装上调制解调器可以上网、制造厂商可与全球用户或用户之间实现信息交流(例如,厂商对用户正在使用的仪器进行远距离诊断、指导正确使用或提出维修指导,各同类仪器用户或相同分析工作用户直接进行数据交换、情报共享等)已经不再是研究开发的方向,普遍应用已指日可待。

从世界分析仪器销售增势来看,在农业、能源、信息、环境、材料、生物、医学等领域快速发展的全球需求刺激下,加上分析仪器技术发展推动的分析仪器更新换代周期不断缩短,使多年来世界分析仪器市场销售额保持 10%左右甚至更高的年增长率,这说明分析仪器行业能不断更新保持旺盛的生命力。

(2)世界分析仪器技术更新快、高科技含量增长迅猛

为适应现代高科技研究和产业的迅猛发展,作为信息时代信息获取——处理——传输链的源头技术,分析仪器技术的发展是必然的。没有新的分析方法、分析技术和相应的全新分析仪器,就不能更高、更全面、更灵敏、更可靠、更方便地获取研究、生产、社会、环境等领域中全方位的分析检测信息,21 世纪的信息时代就无从谈起。这也是分析仪器新技术、新元器件、新产品会不断涌现、高科技含量越来越高的缘由。从另一个角度来说,也是世界科技产业、人类社会发大形势的要求促进出来的,是分析仪器技术适应大形势发展的结果。

(3)分析技术和分析仪器的应用日益拓展

在 20 世纪 90 年代以前,经典的分析技术和分析仪器主要是为现代产业大生产服务的,主要为了适应分析、监控工农业生产、保证产品质量、保障大生产流程安全高效的要求而发展、提高的;当今分析技术和分析仪器的“用武之地”已经大大拓展,最引人注目的是在生物、环保、医学等有关人的生存、发展领域的应用日新月异,现代高科技在军事方面的发展也促进了分析技术和分析仪器的应用拓展(例如,生物武器、化学武器战争中灵敏、准确的现场毒物检测、生命保障任务也大大扩大了分析仪器的应用领域)。

今后,分析仪器性能及功能发展趋势将主要表现在以下 3 个方面:

- ①灵敏度和选择性的提高;
- ②分析仪器向微型化、智能化、网络化、专用化方向发展;
- ③现场的(原位的)、实时在线的分析检测仪器将越来越受到重视。

2. 国内分析仪器的的发展

“十五”期间,中国分析仪器行业的发展重点围绕科研、生产、人类环境三大领域需求,以基础工业和支柱产业的产品质量控制及环保、防病治病等领域需要的分析仪器和技术含量高的中档产品为主。重点开发的产品包括在线检测与质量控制仪器、人类健康与环境检测仪器、军队用各种侦检战争毒剂分析仪器等。

“科学仪器研制与开发”是“十五”国家科技攻关重大项目。依照“面向重点需求,组织优势科技,努力自主创新,加速赶超国际,力争市场席地”的指导思想,主攻分析测试仪器发展中的

关键、共性技术,在光谱、色谱、电化学、软件支撑系统 4 个方面着重解决仪器的技术创新能力不足等问题,提升我国科学仪器发展的技术水平,增强科研自我装备的能力。

“十五”前 3 年(2001—2003 年)该项目共设置 6 个课题。

(1) 色谱仪及专用部件的研制与开发

主要攻克高精度高压恒流输液器、各类检测器、色谱-质谱联用等技术,解决目前国内急需的中医药、环境、生化样品等复杂体系中化学组分的分离与痕量检测,减少环境污染,带动国产色谱仪技术水平的提高。进行全自动色谱技术的研究与开发、新型色谱检测器和分离技术的研究与开发。

(2) 光谱分析仪器的研究与开发

突破全谱解析技术、智能光谱成像技术,为短寿命成分的瞬态光谱分析、反应动力学、分子动态学、纳米材料及环境污染检测的研究提供技术支撑;为现代生物学、生命科学、医学和临床工作提供细胞、分子、离子层次的形貌和成分分析检测提供现代化手段。进行光谱全谱技术的研究与开发,光谱成像技术、X 射线衍射仪的研究与开发。

(3) 核磁共振成像仪的研制与开发

攻克井下耐高温高压核磁共振磁体、探头和测井解释软件等关键技术,以有效地分辨地层中的水、气、油;为地质构造、地下渗流、地下水资源分布等研究提供有效的手段。

(4) 电化学分析仪器的研制与开发

开发具有我国自主知识产权的新型电化学传感器、检测仪及与光谱等联用技术。

(5) 科学仪器通用软件平台的研制与开发

研制测控数据开发平台及相应的基本控制软件驱动模块和硬件组建。

(6) 科学仪器支撑装置和系统的研制与开发

研究与分析仪器相配套的设备及样品预处理装置,以提高分析结果的可靠性。

“十五”后两年(2004—2005 年),按照“九五起好步、十五打基础、十一五大发展”的科学仪器发展总体部署,结合食品安全、农业、公共安全、医药卫生、反恐、疾病预防控制体系建设、环境、生命科学对分析测试仪器的重点需求,该项目设置了 5 个课题:

- ①液相色谱仪及检测器的研制与开发,由中国科学院大连化学物理研究所负责;
- ②红外和激光拉曼光谱分析仪器的研制与开发,由武汉大学、中国农业大学负责;
- ③质谱联用仪器的研制与开发,由国家标准物质研究中心负责;
- ④样品自动化前处理仪器设备的研制与开发,由国家地质实验测试中心负责;

⑤分析仪器产业化应用示范,由北京普析通用仪器有限公司、江苏江分电化学仪器有限公司、北京纳克分析仪器有限公司、长春光机医疗仪器有限公司共同负责研究。重点攻克分析仪器的共性、关键技术及工程化技术,以实现提升我国科学仪器产品的竞争力,增强科研自我装备能力,为我国科技和经济社会发展提供强有力的支持。

21 世纪分析仪器的将向在线分析倾斜,并向综合、联用、信息网络化发展,同时更趋微型化和智能化。而中国日益发展的医药、生化、环保等产业,为现代化的分析仪器创造了巨大的市场空间。

近年来利用计算机硬件和软件技术成果,实现柔性仪器,甚至虚拟仪器(Virtual Instrument)已经成为可能。起源于电子测量仪器的虚拟仪器概念今后也一定会在分析仪器的设计中得到广泛应用。

在模块化硬件基础上,采用专用或公用开发平台,配上专门设计的“柔性”软件系统构成的

虚拟仪器,具有一种或几种传统仪器的基本功能,容许用户根据变化的使用要求随时定义,通过适当匹配、搭建和变形捕捉新的应用需求。虚拟仪器不具有明确的仪器品种、外形、结构和用途,用户可以按要求改变其软、硬件结构甚至外形,以达到所需的功能和性能指标。当然,基于技术、经济等一系列实际问题,每种虚拟仪器不可能是万能的。

虚拟仪器概念是对传统科学仪器设计、制造、应用概念的挑战,其优点是可以灵活变化,功能更强,适应性更大,便于技术升级,总成本低。目前虚拟仪器技术在分析检测仪器领域还处于开始阶段,在技术、经济方面还有一系列难点,尤其是设计、研发、应用人员还需要有一个更新观念、学习和接受的过程。但是从发展的观点看,我们必须重视这一前沿技术。

分析仪器的飞速发展将带动在线分析仪器的技术更新并带来更广阔的应用领域。

1.2 在线分析仪器的组成

对于大型在线分析仪器来说,一般包括6个部分,组成框图如图1-1所示。

(1)自动取样装置

其任务是快速把被分析试样取到仪表主机处。

(2)试样预处理系统

其任务是对气体和液体试样进行过滤、稳压、冷却、干燥、定容、稀释、分离等操作,对固体试样进行切割、研磨、粉碎、缩分、加工成形等操作。

(3)检测器

其任务是根据某种物理或化学原理把被测的成分信息转换成电信息。

(4)信息处理系统

其任务是对检测器给出的微弱电信息进行放大、模数转换、数学运算、线性补偿等信息处理工作。

(5)显示器

其任务是用模拟表头、各种数字显示器或屏幕显示器显示出被测成分量的数值。

(6)整机自动控制系统

其任务是控制各个部分自动而协调地工作,每次测量时自动调零、校准,有故障时显示报警或自动处理故障。

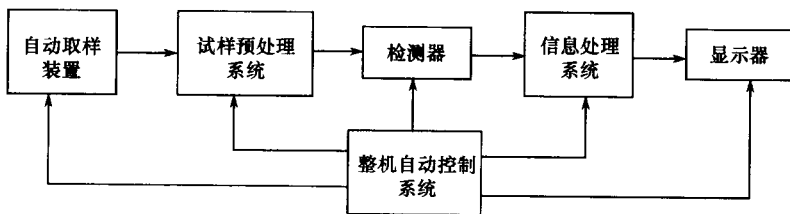


图 1-1 在线分析仪器的组成方框图

信息处理系统和显示器、整机自动处理系统总称为仪器的电气部分,一般由电子线路和微机组组成。本书重点介绍检测器及其原理、自动取样及试样预处理系统和分析仪器在工业上的应用及典型在线分析仪器。

在线分析仪器与实验室分析仪器相比较,它具有3个特点。

①取样来自工艺流程,状态复杂需进行预处理,因此在线分析仪器必须具有自动取样和试

样预处理系统；

②数据处理自动进行，显示或输出给调节器或计算机，操作从取样到数据处理全部自动进行，在线分析仪器必须是完全自动化的；

③在线分析仪器的精度可以低些，但是长时间使用，其稳定性必须好。

从第一项要求出发，为了发展在线分析仪器，必须加强自动取样和试样预处理系统的研制工作。这项研究工作十分辛苦，同时又往往不被人们所重视。

例如，由于化学工艺过程的不同和所处的环境及原料不规范的差异，即使同类型工业流程也往往由于原料、环境（尘埃、腐蚀、气候）等需要有特定的系统与装置，这也是在线分析仪器能否快速、准确、长期稳定、可靠工作的关键。它的专用性与通用单元组合的要求，促成发展了专门设计生产各式各样预处理装置的新兴产业。如美国的 Sentry 公司便应运而生，他们有许多化工与仪表专家，能设计包括核电站、燃煤电站、石油化工、造纸、轻纺等工业的预处理装置，并包括与用户联合搞前期试验、安装调校、培训和定期检修维护等工作。

满足第二项要求，使在线分析仪器完全自动化，主要是靠计算机的应用。在线分析仪器里应用的大型分析软件、数据处理、专家系统等，是离不开计算机的。

满足第三项要求，需考虑影响在线分析仪器精度的原因。

如选择不同机理的成分检测元件，除了最小灵敏限的考虑外，最严重的是共生杂质产生的信号干扰。例如，在各种化学反应过程中，无论是气体或液体状态，都有主流体与共生的非主流体存在，非主流体也可称之为杂质，它们也必然会产生相关的信号。于是在许多在线分析仪器的设计中，如光学式的红外气体分析仪，便需要采用双光路和增加参比气室或者滤波器等等来消除其影响。

任何过程都对仪器的长期使用可靠性提出严格的要求。一般情况下，连续作业时间不得少于 8000 小时，也就是说，这是保证主要生产装置最小的停机检修间隔。当然在极端不得已的条件下，也可以采用双机连锁的热后备措施，但在投资与维护上就会产生问题。其次，为保证仪器的准确度，信号的定期循环标定也是必要的手段，但是又要增添一套自动标定系统。为适应现场环境变化的要求，十多年前开始流行的分析仪器已普遍地受到认可。而微处理器和计算机技术相结合所构成的自诊断与自适应系统及其软件，已成为现代化在线分析仪器的开发热点，并取得了显著的成效。

根据第三项要求，应从实验室里选择分析原理与方法比较成熟可靠而且性能又稳定的分析仪器，有步骤地发展在线分析仪器。可从两方面入手，一方面解决它所需要的自动取样和试样预处理问题，另一方面要提高主机的自动化程度，使其达到全自动化。

1.3 在线分析仪器的分类及应用

在线分析仪器一般可按测量原理分为 8 类：

- ①电化式，如电导式、电解式、酸度计、离子浓度计等；
- ②热学式，如热导式、热磁式气体分析器等；
- ③磁学式，如磁式氧分析器等；
- ④光学、电子光学及离子光学式，如红外、紫外、可见光等吸收式光学分析仪及质谱仪等；
- ⑤射线式或辐射式，如 X 射线分析仪、 γ 射线分析仪、同位素分析仪、微波分析仪等；
- ⑥色谱仪，如气相色谱仪、液相色谱仪等；

⑦物性分析仪,如水分计、黏度计、密度计、湿度计、尘量计等;

⑧其他,如半导体气敏传感器等。

在线分析仪器主要用于流程工业,如连铸连轧钢厂、转炉、乙烯生产线、合成氨、大型发电机组、水泥旋转窑、环境监测等。目前在线分析仪器已成为过程自动化必不可少的手段。

在线分析仪器在工业流程中,对物化过程中的物质成分或物理状态进行连续检测。在线分析仪器不但在改进产品质量和降低成本上得到认可,而且在以下几方面也做出了非凡的贡献:使管理人员能直接掌握流程中出现的异常并及时调整过程条件;便于在放能(散热、冷却)与吸能环节间改进流程工艺,减少能量消耗;提高生产率;能及时检出泄漏;能及时知悉物流中的浓度、成品的纯度;长期运行可靠性强,维修周期可以逾一年;同步地多参数检测……。在线分析仪器的应用保证了产品的质量,降低了原材料的消耗,减轻了工人的体力劳动,提高了劳动效率,促进了生产的发展。现在不少生产过程离开在线分析仪器就无法进行。

图 1-2 所示为在线分析仪器在合成氨生产流程上应用的示意图。合成氨工业是化学工业中的重要组成部分,在国民经济中发挥着巨大作用。新中国成立 50 多年来,我国合成氨工业获得飞跃发展,氨产量已跃居世界第一位,在生产技术、设备制造、科学研究等方面都取得丰硕成果。

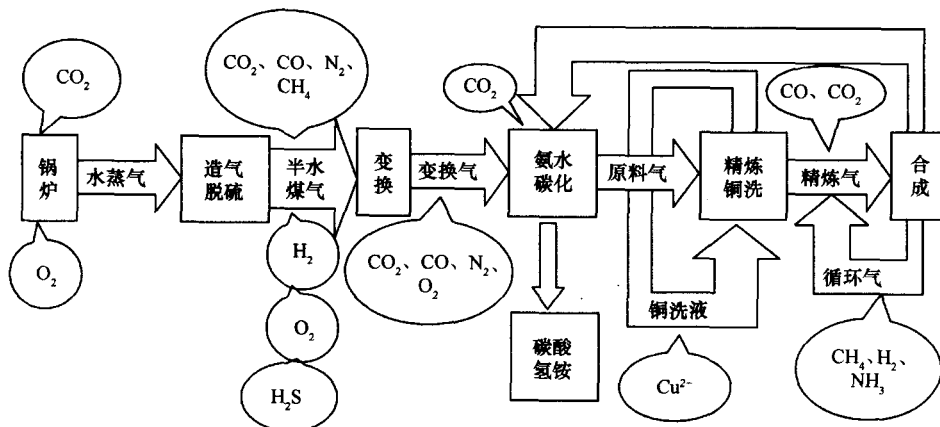


图 1-2 在线分析仪器在合成氨生产流程上应用示意图

合成氨的生产是利用空气、水和煤或焦炭为原料,在高温高压及催化剂的作用下进行的。合成氨生产的主要产品是碳酸氢铵和氨水。它的生产流程包括造气脱硫、变换、氨水碳化、精炼铜洗和合成等过程。合成氨催化剂取得并保持良好活性是合成氨高产低耗的关键。合成塔内原料气中杂质 CO 、 CO_2 对催化剂有严重毒害作用, CO_2 还可能和氨生成碳酸铵堵塞设备管道。

在线分析仪器(图中椭圆内为注释)在各工序的作用如下:用 CO_2 分析器与 O_2 分析器对锅炉燃烧效率进行监测;用气相色谱仪、 H_2 分析器、 O_2 分析器和 H_2S 分析器分析半水煤气的成分,其中 O_2 分析器可监测和防止爆炸, H_2S 分析器可监测和防止设备腐蚀和催化剂中毒,用气相色谱仪分析变换气的成分,可监测变换效率。在碳化工序中,用 CO_2 分析器对碳化质量进行监测。用 Cu^{2+} 分析器分析铜洗液中 Cu^{2+} 的浓度,可监测气体净化效率。用微量 CO 、 CO_2 分析器分析精炼气中的 CO 和 CO_2 ,可监测防止催化剂中毒,是检验精炼气质量,保证合成氨正常生产的重要一环。用气相色谱仪分析循环气的成分,可监测合成效率。这里所用的在线分

析仪器除 Cu^{2+} 分析器是液体分析器外,其他都是气体分析器。合成氨生产成套系统的部分仪器选型见表 1-1。

表 1-1 合成氨成套系统的部分仪器选型表

检测点	测量组分	选用量程	分析仪器选型	
			原装进口	引进技术生产
半水煤气	O_2	0~1%或 0~3%	Magnos16	CY-101
中变出口	CO	0~5%	Uras14	GXH-104Ex(GXH-101,GXH-102,GXH-103)
低变出口	CO	0~1%	Uras14	GXH-104Ex(GXH-101,GXH-102,GXH-103)
脱碳出口	CO_2	0~2%	Uras14	GXH-104Ex(GXH-101,GXH-102,GXH-103)
精炼气	$\text{CO}+\text{CO}_2$	0~50 $\mu\text{L/L}$	Uras14	GXH-102
合成循环气	H_2	40%~70%	Caldos15	RQD-101

表中所列原装进口仪器为 ABB 在线分析仪表,它的一个中央电子单元最多可带 3 个分析模块,最多可同时分析 6 个组分。分析模块可与中央电子单元安装在同一地点,也可独立于中央电子单元安装在其他地点,两者通过内部总线进行通信,通信距离可达 500m。其中, Uras14 为红外线分析模块、Magnos16 为氧分析模块、Caldos15 为热导分析模块。引进技术生产的仪器为重庆川仪九厂引进德国哈特曼·布劳恩(H&B)公司先进制造技术生产的在线分析仪器。其中,RQD-101 为热导式气体分析器,CY-101 为磁压力式氧分析器,GXH-104Ex 为隔爆型红外线气体分析器(GXH-101、GXH-102、GXH-103 为红外线气体分析器)。从川仪九厂为合成氨生产系统成套仪器的配备可见,合成氨生产离开在线分析仪器是很难进行的。合成氨的生产对成套系统的检测准确性、防爆安全性和长期应用可靠性都有严格的要求。

1.4 在线分析仪器的性能指标

在线分析仪器是用来检测生产工艺流程中经常变化的各种成分量的仪器。它的性能指标应面向生产的需要而定。

1. 测量范围

测量范围主要指被测组分占全部试样量的百分数,且规定仪器能检测的上、下限范围之差叫量程。测量范围主要有量程和最小检测量指标。

(1) 量程

指仪器测量范围上、下限之差。如果测量范围是 10%~30%,则量程为 20%。一般规定:含量为 1%以上为常量范围,1%以下为微量范围。进一步细分,0.01%以下为痕量范围。

工业生产流程为在线分析仪器提供的试样量较多,属于常量范围。

(2) 最小检测量

最小检测是指仪器能准确检测出被测组分的最小含量,它主要取决于仪器的噪声。噪声是指仪器输入成分量为零时,仪器显示仪表指示值围绕零点抖动的程度。当把噪声归算为被测成分量时,最小检测量常取噪声的 2~5 倍。一般噪声用显示仪表的输入量表示,用实验求得。