

第六章 过程分析仪表

6.1 概述

- 分析仪表是对**物质的组成和性质**进行分析和测量、并**直接指示**物质的成分及含量的仪表。
- 分为两类：
 - ❖ **实验室用分析仪表**：由人工现场采样，然后由人工进行分析，其**分析结果较准确**；
 - ❖ **工业用自动分析仪表**：用于连续生产过程，能自动采样，自动分析，自动指示、记录、打印分析结果，也称为**在线分析仪表**。

一. 工业分析仪表的特点

- 仪表专用性强，品种多，批量小，价格高；
- 仪表结构复杂；
- 机械加工要求高，电子元件要求严格；
- 使用条件苛刻。

二. 工业分析仪表的主要应用场合

- **工艺监督**：在线分析仪表能迅速准确地分析出参与生产过程的有关物质的成分，以便进行及时的控制，达到最佳生产过程的条件，实现稳产、高效的目的。
- **安全生产**：在线分析仪表可进行有害性气体或可燃性气体的含量分析，以确保生产安全，防止事故发生。
- **节约能源**：在线分析仪表及时分析过程参数，了解加热系统的燃烧情况，对节能降耗可以起到一定的作用。
- **污染监测**：在线分析仪表对生产中排放物进行分析，能对环境污染进行监督和控制，使排放物中的有害成分不超过环保规定的数值。

三. 工业分析仪表的分类

- 电化学式分析仪表：如电导仪、氧化锆氧分析仪等。
-
- 热学式分析仪表：如热导式氢分析仪等。
- 磁学式分析仪表：如热磁式氧分析仪等。
- 光学式分析仪表：如红外线分析仪、分光光度计等。
-
- 色谱式分析仪表：如气相色谱仪、液相色谱仪等。
-
- 射线式分析仪表：如X射线分析仪、微波分析仪等。
-
- 物性测量仪表：如水分仪、密度计等。

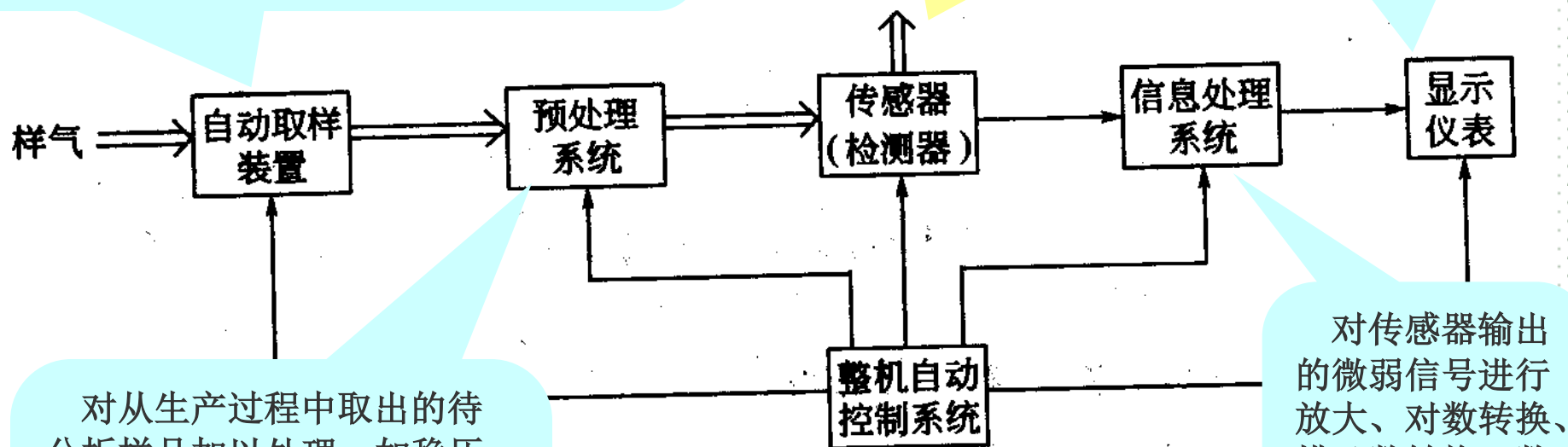
四. 工业分析仪器的组成

定时、定量地从被测对象中取出具有代表性的待分析样品，送至预处理系统。

根据不同的对象和不同分析仪表的要求，有不同的取样方式，如正压取样和负压取样。

将被分析物质的成分含量或物理性质转换成电信号，不同的分析仪表具有不同形式的传感器。

以指针位移量、数字量或屏幕图文等方式显示分析所获得的结果。



对从生产过程中取出的待分析样品加以处理，如稳压、升温、稳流、除尘、除水、清除样品中的干扰组分及对仪表有害的物质等。

包括各种化学或物理的处理设备。

控制仪表各部分自动而协调的工作，如周期地进行自动调零、校准、采样分析、显示等循环过程，以及消除或降低客观条件对测量的影响。

对传感器输出的微弱信号进行放大、对数转换、模/数转换、数学运算、线性补偿等处理，给出便于显示仪表显示的电信号。

烟气采样和预处理系统

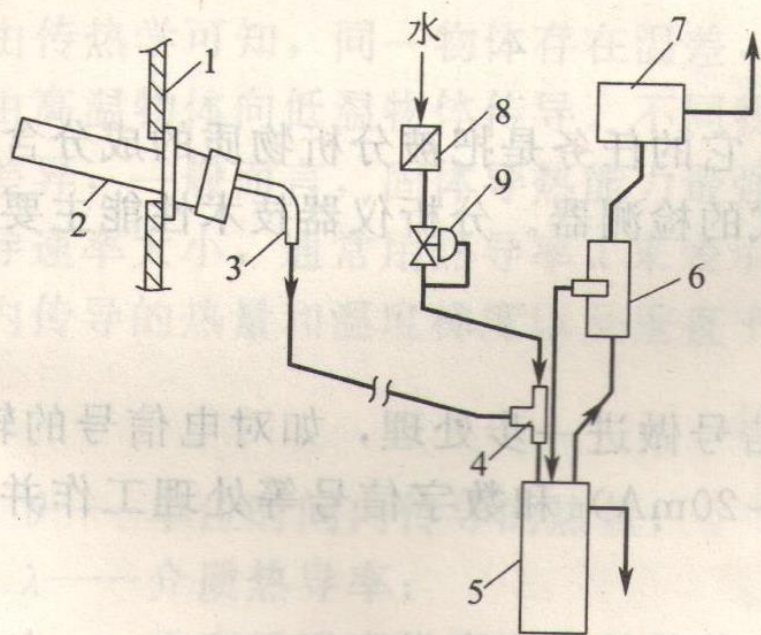


图 7-2 水抽吸取样和预处理系统示意

1—烟道壁；2—探头；3—取样管；4—水抽取器；
5—气水分离器；6—离水式过滤器；7—分
析器；8—过滤器；9—压力调节阀

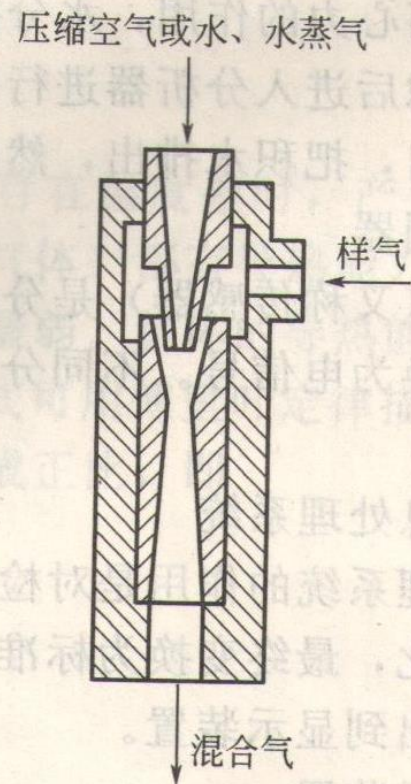


图 7-3 喷射泵的结构示意

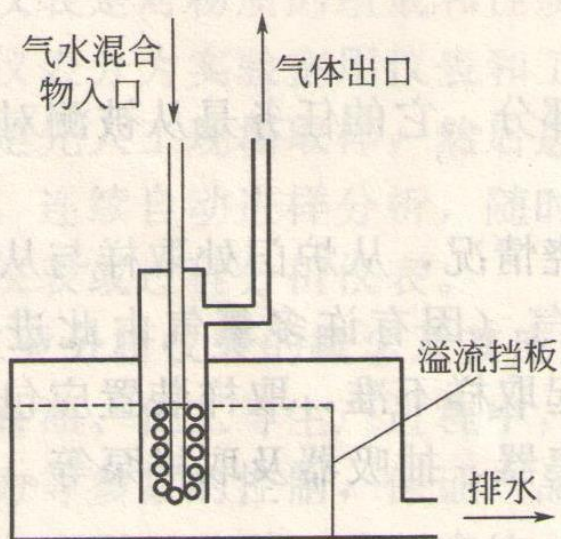


图 7-4 气水分离器的结构示意图

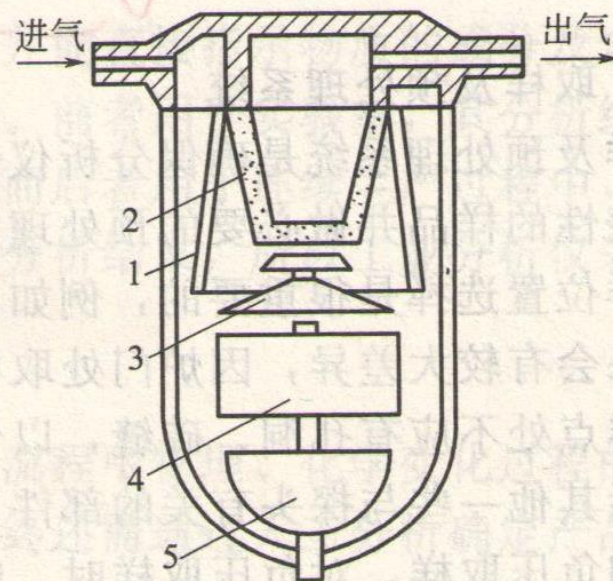


图 7-5 离心式过滤器的结构示意图

1—分离片；2—陶瓷过滤器；3—稳流器；4—浮子；5—膜片

五. 工业分析仪表的主要性能指标

- 精度（指仪表分析结果与人工化验分析结果之间的偏差）；
- 再现性（指同类产品仪表分析相同样品时，仪表输出信号的误差）；
- 灵敏度；
- 稳定性；
- 测量范围；
- 可靠性；
- 时间常数。

6.2 热导式气体分析仪

- 热导式气体分析仪是一种使用最早的物理式气体分析仪，用于**分析气体混合物中的某个组分的含量**。
- 具有结构简单、工作稳定、体积小等优点，在生产过程中得以广泛应用，主要用于**分析混合气体中某些气体的含量**。

如 N_2 , O_2 , CO , H_2 等

一 测量原理

- 由传热学可知，各种气体都具有一定的导热能力，但程度有所不同，通常用**导热率 λ** 来表示。导热系数 λ 愈大，导热性能愈好，其值的大小与物质的组分、结构、密度、温度、压力等有关。
- 物体单位时间内传导的热量与温度梯度以及垂直于热流方向的截面积成正比，即：

$$d\theta = -\lambda \cdot dA \cdot \frac{\partial t}{\partial x}$$

θ ——单位时间内传导的热量

λ ——介质的导热率

A ——垂直于温度梯度方向的传热面积

$\frac{\partial t}{\partial x}$ ——温度梯度

负号表示热量传递方向与温度梯度方向相反。

- 对于混合气体来说，**导热率 λ** 可以近似为各组分导热系数的加权平均值，即：

$$\lambda = \lambda_1 C_1 + \lambda_2 C_2 + \cdots + \lambda_n C_n = \sum_{i=1}^n \lambda_i C_i$$

λ ——混合气体的导热率

λ_i ——混合气体中第i组分的导热率

C_i ——混合气体中第i组分的体积百分含量

当某一组分的含量发生变化时，必然会引起混合气体的导热率的变化。因此，通过测量混合气体的导热率就能检测混合气体中某一组分（称为待测组分）的含量。

常见气体的相对导热率和温度系数

气体名称	相对导热率 (100℃时)	温度系数 (0~100℃)
空气	1.00	0.0028
氢	7.10	0.0027
氮	0.996	0.0028
氧	1.014	0.0028
氩	0.696	0.0030
氨	1.04	0.0048
一氧化碳	0.962	0.0028
二氧化碳	0.700	0.0048
二氧化硫	——	——
氯	0.370	——
甲烷	1.450	0.0048
水蒸气	0.775	——

二 导热原理的两个使用条件

1. 混合气体中除待测组分外，其余各组分的导热系数必须相同或十分接近（愈接近，测量精度愈高）；

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_2 \approx \lambda_3 \approx \cdots \approx \lambda_n \\ \lambda_1 \neq \lambda_2, \lambda_3, \cdots \lambda_n \\ \lambda = \lambda_1 C_1 + \lambda_2 C_2 + \cdots + \lambda_n C_n = \sum_{i=1}^n \lambda_i C_i \end{array} \right.$$

$$\lambda = \lambda_1 C_1 + \lambda_2 (1 - C_1) = \lambda_2 + (\lambda_1 - \lambda_2) C_1$$

2 待测组分的导热系数与其余各组分的导热系数要有明显的差别（差别愈大，测量愈灵敏）。

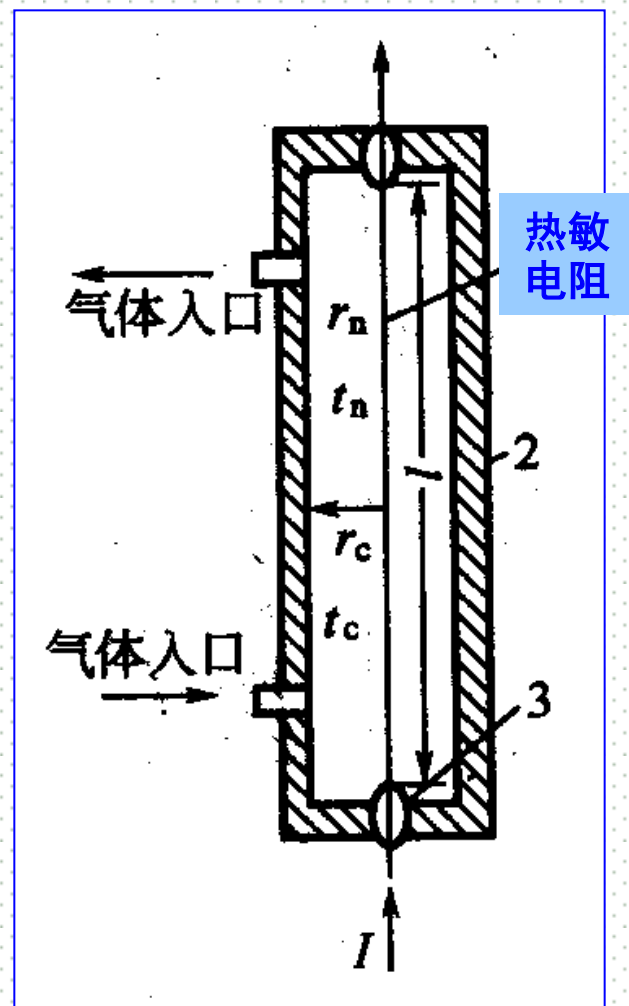
$$\lambda = \lambda_1 C_1 + \lambda_2 (1 - C_1) = \lambda_2 + \underline{(\lambda_1 - \lambda_2) C_1}$$

$$\frac{d\lambda}{dC_1} = \lambda_1 - \lambda_2$$

- 大多数工业混合气体是不满足使用条件的，因此必须对混合气体进行**预处理**（又称净化），使其符合测量条件，以保证测量结果的准确性。
- 另外，由于气体的热导率与温度有关，还要求取样气体的温度变化要小，或者**对取样气体采取恒温措施**，以提高测量结果的可靠性。

三 传感器

- 热导式气体分析仪的传感器将气体导热系数 λ 的变化**转换**成热敏电阻值 r 的变化，以便能通过**测量**热敏电阻值 r 来**分析出**待测组分的体积百分含量 C 。
- 在由金属制成的圆筒形腔体内悬挂作为热敏电阻的**铂丝**，通过两端的引线通以一定强度的电流 I ，产生热量并向四周散发。
- 被测气体从气室的下口流入，从上口流出，**流量被控制成恒定且很小**，从而可以忽略气体带走的热量。

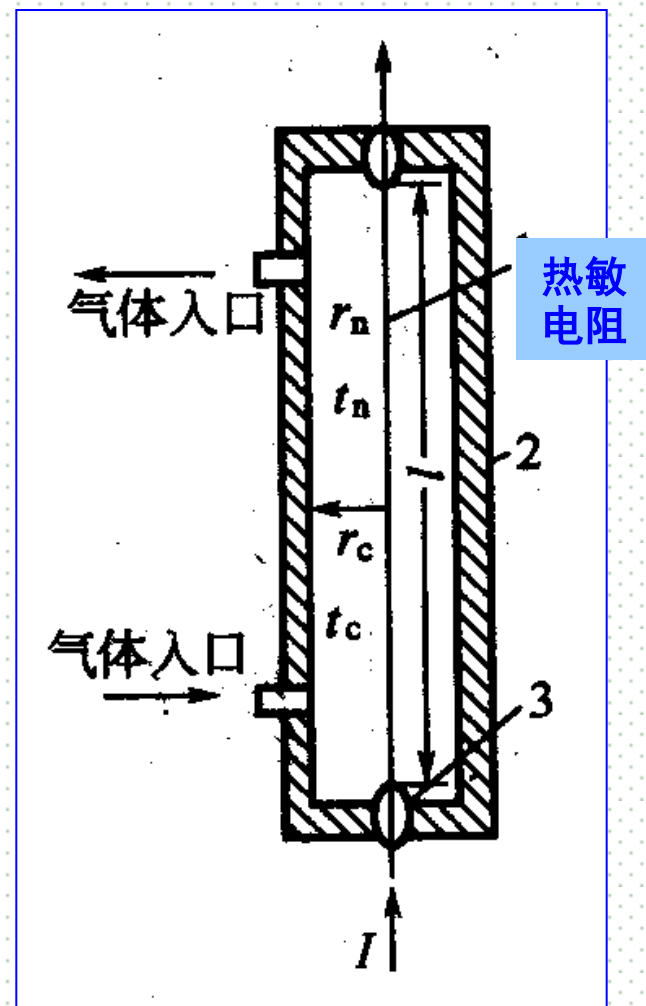


- 电阻元件产生的**热量通过气体传向热导池气壁**（气壁的温度是恒定的）。
- 当**电阻元件产生的热量与气体热传导散失的热量相等**，就达到热平衡，从而可以导出电阻值 R_n 和气体导热系数 λ 之间近似为单值的函数关系：

$$R_n = R_0(1 + \alpha \cdot t_c) + K \frac{I^2}{\lambda} R_0^2 \alpha$$

α —— 电阻温度系数
 t_c —— 热导池气室壁温度
 K —— 仪表常数
 I —— 流过热丝的电流
 R_0 —— 热丝在 0°C 时的电阻值

电阻丝的电阻与混合气体导热系数为单值函数关系。



$C \rightarrow \lambda \rightarrow R_n$

待测组分含量

气体总的导热系数

热敏电阻阻值

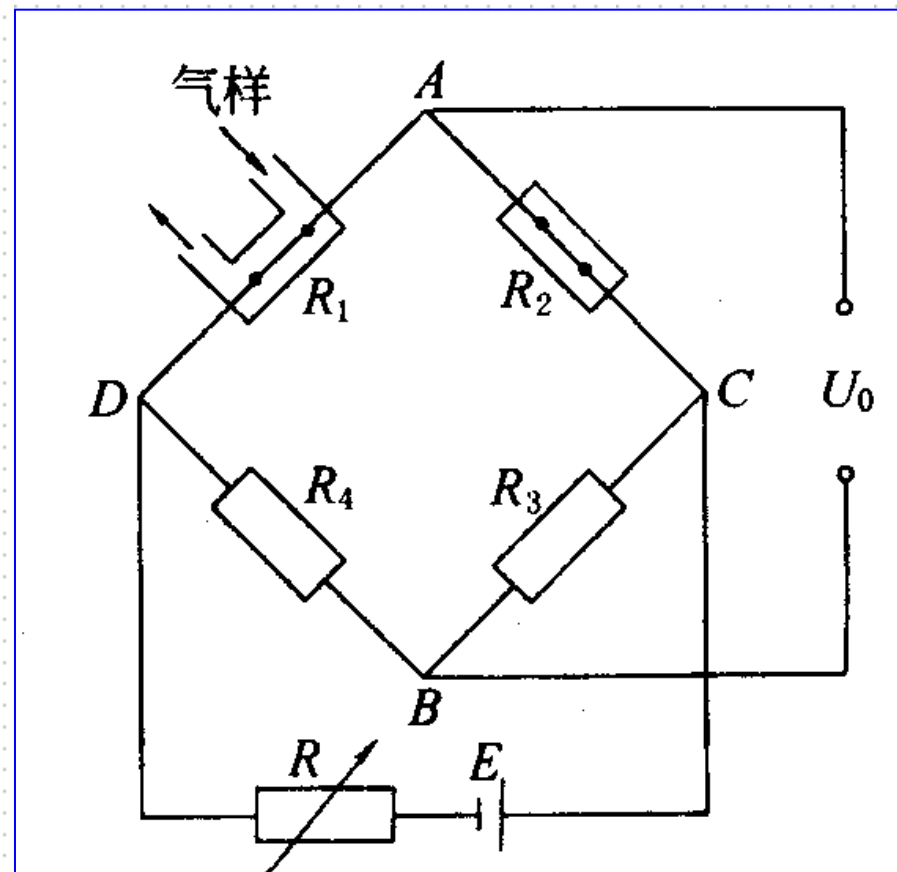
四 测量电路

$$R_n = R_0(1 + \alpha \cdot t_c) + K \frac{I^2}{\lambda} R_0^2 \alpha$$

热导池将待测组分含量的变化转换成电阻值的变化后，通常采用具有线路简单、灵敏度和精度较高等优点的**电桥法**来测量电阻值。

当**测量臂**通入待测气体组分含量与**参比臂**内封的气体组分含量相同时，桥路平衡，显示仪表指示值为零；

当**被测气体**的组分含量发生变化时， **R_1** 的值相应随之**改变**，电桥失去平衡，输出与待测气体组分有关的不平衡电压。



为提高测量的精度和灵敏度，还可以采用双臂电桥或双电桥测量电路。

6.3 氧分析仪

- 在燃烧过程和氧化反应过程中，测量和控制混合气体中的氧含量非常重要。
- 氧含量的分析方法：
 - ❖ 物理分析法（热磁式氧分析仪，磁力机械式氧分析仪）
 - ❖ 电化学法（氧化锆分析仪）

一 热磁式氧分析仪的测量原理

- 任何物质都具有一定的磁性，在外界磁场的作用下被磁化。
- 各种物质具有不同的磁化率，磁化率为正的物质称为顺磁性物质，在外界磁场中被吸引；磁化率为负的物质在外界磁场中被排斥。
- 热磁式氧分析仪就是利用氧的磁化特性来分析待测气体中的氧含量。

- 物质受磁化的程度可以用磁化强度来表示：

$$M = \kappa H$$

M — 磁化强度

H — 外磁场强度

κ — 物质的磁化率

物质的磁化率越大，受吸引或排斥的力也大。

常见气体的相对磁化率

气体名称	相对磁化率	气体名称	相对磁化率	气体名称	相对磁化率
氧	+100.0	氢	-0.11	二氧化碳	-0.57
一氧化氮	+36.2	氟	-0.22	氨	-0.57
空气	+21.1	氮	-0.40	氩	-0.59
二氧化氮	+6.16	水蒸气	-0.40	甲烷	-0.68
氦	-0.06	氯	-0.41		

可见氧为顺磁性物质，其磁化率与其他气体（一氧化氮、二氧化氮除外）相比要大得多，故可以通过测量**磁化率**来测量气体的**氧含量**。

- 磁化率的绝对值是很小的，难于直接测量，但气体的磁化率受温度的影响。由居里定律可以导出，顺磁性气体的磁化率与温度的关系为：

$$\kappa = \frac{CMp}{RT^2}$$

κ -- 气体磁化率

p -- 气体压力

T -- 气体温度

C -- 居里常数

M -- 气体相对分子量

R -- 理想气体常数

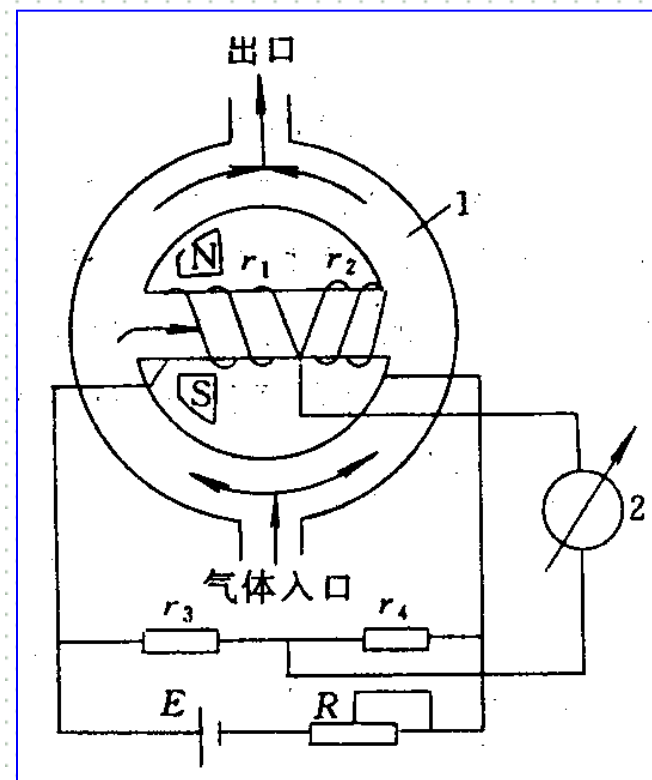
可见，顺磁性气体的磁化率与压力成正比，与热力学温度的平方成反比。

- 由于顺磁性气体的磁化率与热力学温度的平方成反比，当顺磁性气体在有温度梯度的不均匀磁场时，就会形成**磁风**（称为**热磁对流**）。
- **磁风的强弱**由混合气体中**含氧量**所决定。因此，就可以利用热磁对流原理来测量氧含量。

二 热磁式氧分析仪的检测器

- **检测器的作用**是将待测气体中氧含量的变化转换成热磁对流的变化，再转换成电阻的变化。
- 检测器的结构分为**内对流式**和**外对流式**两类。
- 在**内对流式**检测器中，待测气体不与检测器直接接触，而是通过内通道的管壁传热来影响检测元件的电阻值。
- 在**外对流式**检测器中，待测气体直接与检测元件进行热交换，从而影响检测元件的电阻值。

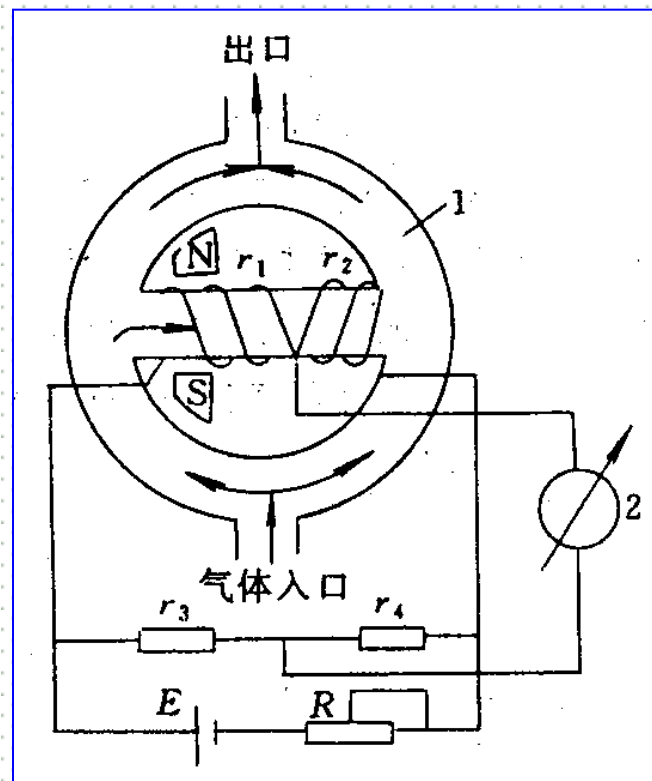
- 检测器是一个中间有水平通道的环形气室，在无外磁场存在时，两侧气流是对称的，中间水平管道中无气流流过。
- 在中间水平管道的外侧均匀绕以铂电阻丝，中间抽头将其分为两个相等的电阻 r_1 和 r_2 ，与另外两个电阻 r_3 和 r_4 组成测量电桥。在无外磁场存在时，该电桥处于平衡状态，输出电压为零。
- 在中间水平管道的左端外侧，由永久磁铁N-S产生一个稳定的强力非均匀磁场，则被测气体中的顺磁性气体被磁场吸引而流入中间水平管道内。



内对流式检测器的结构示意图

- 当电桥接通电源时，铂电阻 r_1 和 r_2 被加热，使通道内的温度升高。
- 在磁场的作用下，高磁化率的氧气被吸入水平通道。**通道内温度较高**，氧的磁化率急剧下降，受外磁场的吸引力减小；
- 通道的入口处冷氧气的磁化率较高，受外磁场的吸引力较大，会产生一个推力，不断把气体推向右侧，形成**磁风**，其速度与待测气体中的含氧量成正比。
- 磁风作用下，冷气体将通道中的热量带走。对 r_1 的冷却作用强于 r_2 ，使 r_2 的电阻值大于 r_1 ，**电桥输出不平衡电压**，其大小反映了待测气体中的含氧量。

$$K = \frac{CMp}{RT^2}$$



内对流式检测器的构示意图

三 热磁式氧分析仪的使用条件

- 因一氧化氮和二氧化氮的磁化率也不低，会使分析结果有很大误差。所以应该在不含有或者能去除一氧化氮和二氧化氮的场合使用。
- 因氢气的导热系数很高，对铂丝的散热有影响，从而干扰测量。所以样品气体中的氢气含量不能超过0.5%。
-
- 样品气体的温度直接影响铂丝的温度，对氧含量的测量有直接的影响。所以，样品气体的温度变化不能太大，且温度要降到仪表的工作范围。

6.4 pH值的自动检测

- pH计利用测定某种对氢离子浓度有敏感性的离子选择性电极所产生的电极电位来测定pH值。
- pH计具有使用简便、迅速，并能取得较高精度等特点，用于工业生产过程中水溶液的酸碱度（pH值）的自动、连续的检测及控制。

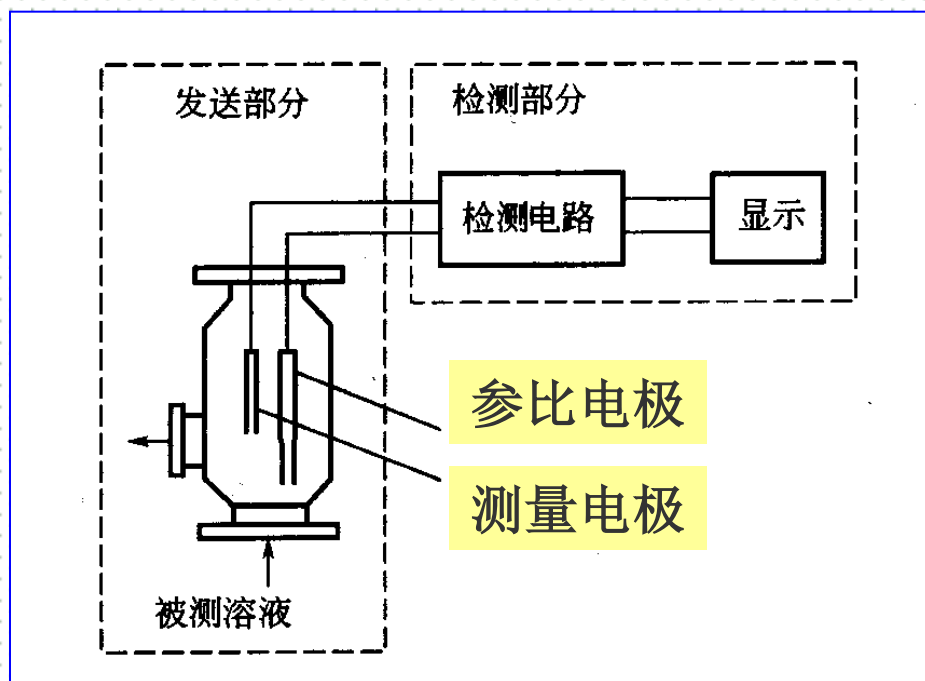
测量原理

- 纯水是一种弱电解质，可以电离成氢离子 H^+ 和氢氧根 OH^- ，且水中的氢离子和氢氧根的浓度相等（都为 $10^{-7} mol/L$ ），称为中性。
- 若在水中加入酸，氢离子的浓度增大；若在水中加入碱，则氢氧根的浓度增大。

- 酸、碱、盐溶液都用氢离子浓度来表示溶液的酸碱度。但由于氢离子浓度的绝对值很小，为方便表示，通常使用pH值。
- pH值与氢离子浓度 $[H^+]$ 及溶液酸碱性之间的关系见表

H^+	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
酸碱性	<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> ← 酸性增加 中性 碱性增加 → </div>													

- pH计中包括两个电极（**参比电极**和**指示电极**）。
- 当待测溶液流经时，两个电极和待测溶液就形成一个化学原电池。由于各个电极的电极电位不同，两电极之间就会产生电势。
- 该电势的大小将与待测溶液的氢离子浓度成正比，从而可以通过测量原电池的电势来测量溶液的pH值。



参比电极

- 参比电极是原电池中的基准电极，其电极电位恒定不变，作为另一电极的参照物，工业中常用的参比电极是**甘汞电极**。
- 内管的上部装有少量的汞，并插入导电的引线，汞的下面是糊状的甘汞，组成甘汞电极，产生电极电位；作为**盐桥**，外管装有饱和的KCl，并通过下端的多孔陶瓷塞渗透到溶液中，使甘汞电极能与被测溶液进行电的联系。
- 甘汞电极的电极电位表达式为：

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-]$$

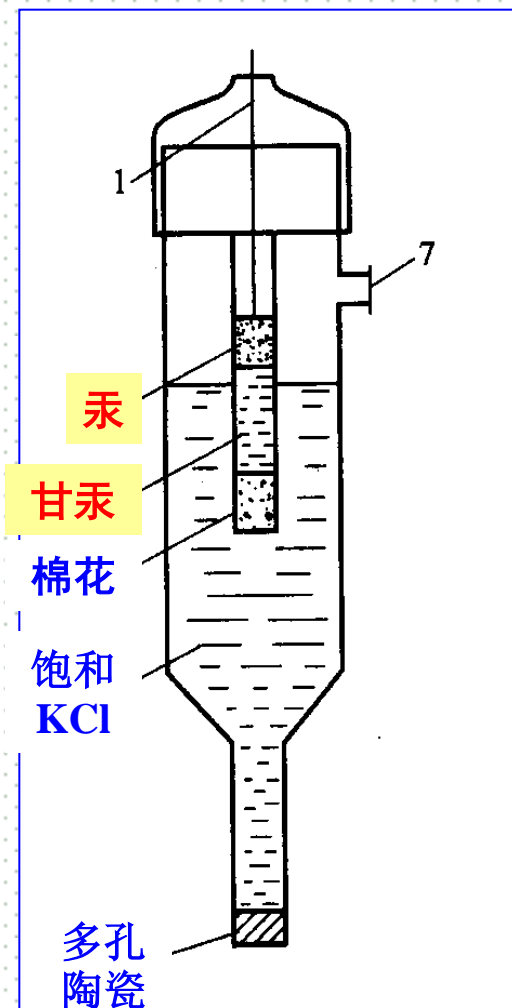
与氯离子
的浓度有关

E_0 -- 电极的标准电位

F -- 法拉第常数

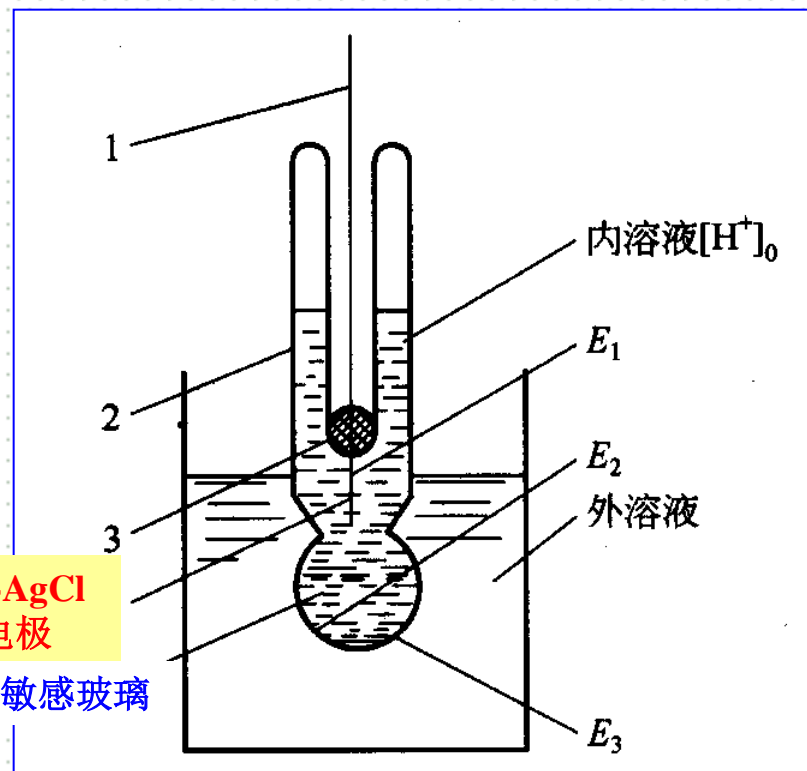
T -- 溶液的热力学温度

R -- 理想气体常数



指示电极

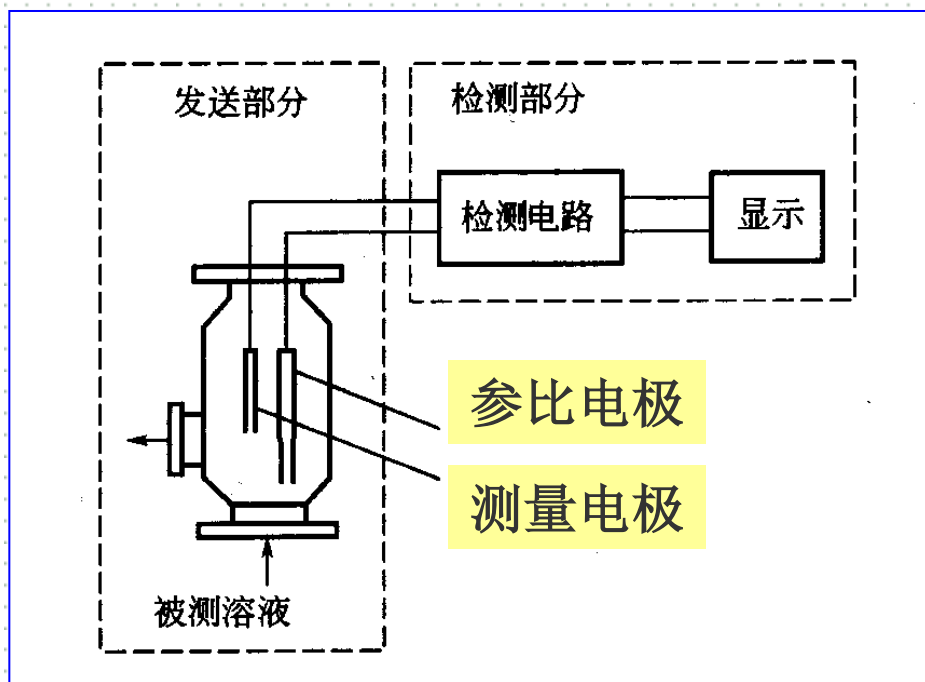
- 指示电极的电极电位是待测溶液pH值的函数，指示出待测溶液中氢离子浓度的变化情况。工业中常用的指示电极是**玻璃电极**。
- 玻璃电极包括银—氯化银组成的**内电极**和敏感玻璃泡做成的**外电极**，两电极通过具有恒定的pH值的缓冲溶液相连。
- 玻璃电极的电极电位表达式为：



$$E = E_1 + 2.303 \frac{RT}{F} (pH_x - pH_0)$$

被测溶液
pH值

内溶液
pH值



参比电极电位：

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-]$$

测量电极电位：

$$E = E_1 + 2.303 \frac{RT}{F} (pH_x - pH_0)$$

从图7-35中可以看出，当pH=2~10之间，输出的电动势与pH值之间有良好的线性关系。

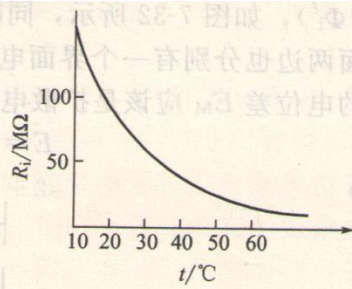


图 7-34 玻璃电极的电阻与温度的关系

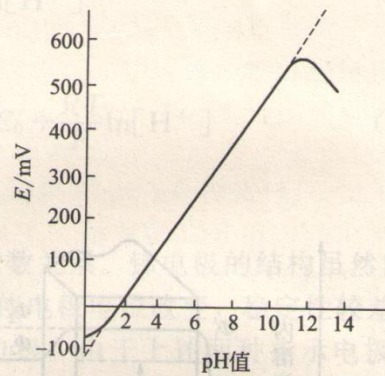


图 7-35 电动势与 pH 值的关系

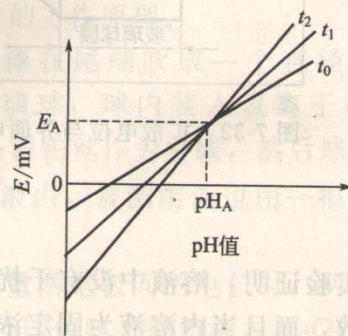


图 7-36 电动势随温度变化曲线

($t_2 > t_1 > t_0$)

从图中可以看出，当
pH=2~10之间，输出的电动势
与pH值之间有良好的线性关系。

6.5 成分、物性检测的静态特性

- 大多数成分、物性的检测部分都是采用非电量电测的方法，即根据各成分物理性质或化学性质的差异，将成分或物性变化转换为某种电量变化，然后用相应的电气仪表来测量和变送。
- 输入成分或物性与输出电信号的关系即为成分、物性检测元件的静态特性，成分、物性测量的关键也就在于信息的正确转换。
- 因此，要使输出信号与成分或物性之间保持预定关系，排除误差因素就十分重要。

有共性的若干种误差因素及排除措施

- 进发送器的气体试样必须符合洁净、干燥、常温和无腐蚀要求，所以气体试样要经过预处理，除去机械杂质、有害物质、腐蚀性物质、水分等。
 - ❖ 例如试样含有水滴，往往是产生误差的原因之一。
 - ❖ 对于高温介质还可以达到冷却作用。

- 背景气体（指待分析气体以外的其余气体）中如有干扰组分存在，将会影响分析结果的准确性，所以干扰组分应除去。
 - ❖ 例如用热导式方法分析烟道气中二氧化碳（ CO_2 ）含量，烟道气中的氢气（ H_2 ）成分是干扰气体，因为它与其余气体如一氧化碳（ CO ）、氮气（ N_2 ）、氧气（ O_2 ）等的导热系数不接近，相差很大，所以必须预先除去。

- 发送器的供电电压要稳定，供电电流要恒定。
 - ❖ 例如要使热导池中的铂丝平衡温度仅取决于气体成分，则加热电流必须恒定。
 - ❖ 在红外线气体成分分析中，镍铬丝发出的特定波长红外线与镍铬丝的加热电流有关。

- 发送器所处的周围环境温度变化会引起分析结果变化，所以周界温度必须保持恒定。
 - ❖ 以热导式气体分析为例，铂丝的散热条件除与成分有关外，与热导池的室壁温度即周界温度也有关系。
 - ❖ 可以采用装设恒温控制器的方法使室壁温度恒定。

- 进入发送器的气体流量要求稳定。
 - ❖ 例如热磁式氧分析中气体流量的变化将影响磁风的大小，从而影响测量结果。所以进发送器的气体要经过稳压和流量控制。

- 流体温度的影响。

- ❖ 例如用电导法测硫酸 (H_2SO_4) 浓度时，温度变化会引起电导率有较大的改变。为此，应设有温度补偿装置。

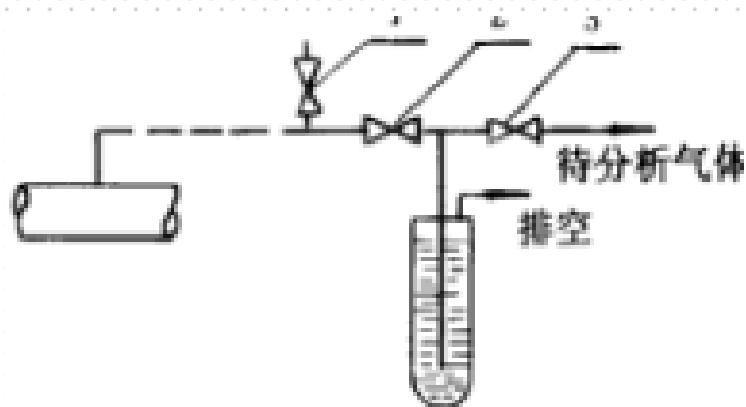
- 此外，取样点的选择也是影响测量结果的一个重要因素，取样点要具有代表性，能正确反映待分析组分的浓度。
 - ❖ 对于混有杂质、油污或水分的气体，取样点宜选在管道上部。
 - ❖ 若是带有气泡的液体，则取样点选在管道下部为宜。
- 总之，要使成分、物性的测量结果能很好地作为一个成分、物性控制系统的被控变量，根本问题在于发送器的可靠性和快速性。
- 此外，从上面分析可以看到影响成分、物性测量结果的各种因素很多，不像温度、压力等变量的测量，因此测量精度较低。

6.6 成分、物性检测的动态特性

- 成分、物性的测量是通过取样管，把一部分流体送往发送器。
 - ❖ 例如在热导式分析中送往热导池，在色谱分析中送往色谱柱等。这些发送器往往有恒温等要求，并须有较好的环境条件，所以一般是设在离现场较远的分析室内。如果流体取样管内的流速不高，纯滞后将是很显著的，如不采取措施，纯滞后时间可能要在十分钟以上。
- 这就是说，如构成控制系统，是根据十多分钟以前的情况来控制控制阀，显然很不及时，且容易振荡，最大偏差也很大。

常用的解决方法

- 加大取样管内流体的流速。进发送器的流体流量一般很小，因此采用大部分流体通过旁路放空的办法来增加流速，如图所示。



1—放大阀;2—减压阀;3—针阀

- 将发送器尽可能地靠近取样口，以缩短距离。当然，安装位置的环境条件仍必须满足要求且便于维护检修。

- 考虑改进控制回路的构成方式。

- ❖ 例如用成分控制器的输出作为另一个控制器（副控制器）的设定值，前者进行细调，而让大多数（包括较大的）干扰由副控制器来控制，这就是所谓串级控制系统。

■ 考虑改变控制规律。

- ❖ 在人工操作时，遇到纯滞后很大的过程，可以采取“看一步，调一部，停一停”的方式，在控制效果还没有显露出来之前，先等一小段时间，这样可避免被控变量大起大落，有利于控制过程的稳定。

END