

用 ИСП-51 型攝譜儀改裝的光譜 分析光電裝置的試制^{*†}

A. F. 克列斯基揚諾夫

(中華人民共和國冶金工業部蘇聯專家)

楊家墀

(中國科學院自動化研究所)

黃本立

(中國科學院應用化學研究所)

陳愈熾

(中國科學院光學精密機械儀器研究所)

暢 快

(中華人民共和國冶金工業部鋼鐵研究所)

常增實

(中國科學院原子能研究所)

李文沖

(中國科學院金屬研究所)

摘 要

本文敘述了一種發射光譜分析用的，裝在 ИСП-51 型攝譜儀上的積分式兩光路光電裝置及其電子線路，測定了它的儀器誤差，並用它來進行了一些測定黃銅中 Zn/Cu 比的初步試驗。

大家知道發射光譜分析一般比化學分析快得多，是爐前分析和大數量試樣分析的一個好工具，目前我國大多數的大、中、小廠都已採用了它。但是到目前為止，這些廠還都只是用攝譜法（用照相法測量譜綫強度）來進行光譜定量分析。在許多場合下，它的速度還嫌不夠快，準確度還嫌不夠高。大躍進以來，許多工廠都很自然地提出了用光電法代替攝譜法來進行光譜定量分析的合理要求。本文就是我們針對這樣的要求而作的初步嘗試的報告。

我們試制了一套用 ИСП-51 型三個玻璃稜鏡的攝譜儀改裝的兩道光電裝置。整套裝置由(1)光譜儀，(2)出射狹縫及光電接受器的光學-機械附件（以下簡稱“光機附件”），以及(3)自動程序控制及測量用的電子學部分等三個主要單元組成；其外形見圖 1。我們測定了這套裝置的儀器誤差，並用它來進行了一些測定黃銅中的 Zn/Cu 比值的初步實驗，以驗證其工作曲綫的綫性。

一. 光 譜 儀

我們選用了裝有 УФ-84 鏡筒 ($f=800\text{mm}$) 的 ИСП-51 型攝譜儀作為光譜儀部分，主要是因為(1)這套儀器有較大的色散率和相對孔徑，(2)可以用目視法選綫及調焦，和(3)

* 1959年1月28日收到。

† 本文曾於1958年11月間在北京舉行的全國光譜學會議中宣讀。

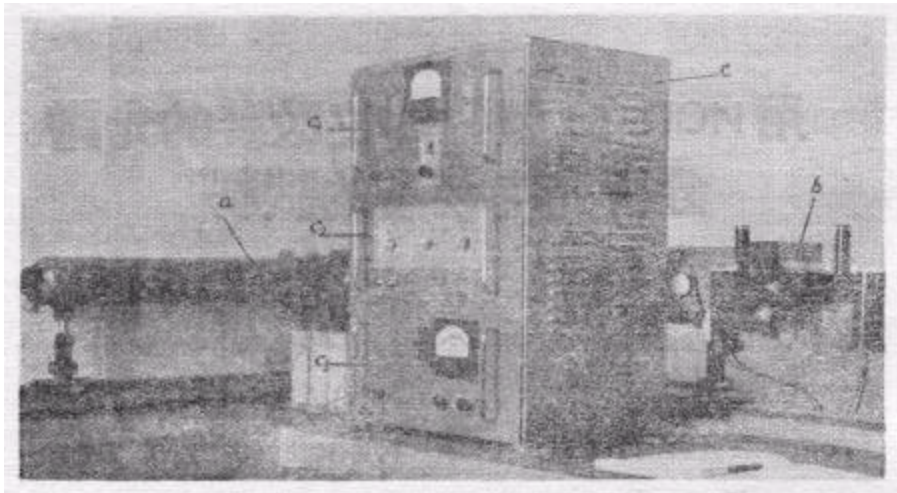


图1. 光电装置外形图

a—ИСП-51 型攝譜儀；b—光机附件；c—电子学部分：c₁—电源，c₂—程序控制系統（其中一部分繼电器裝在c₃內），c₃—測量系統；T—測量系統中的电秒表

改裝及“还原”比較容易，可完全不損坏原来的仪器。

二. “光机附件”

只要擰下6个螺釘，把VΦ-84 鏡筒的整个暗箱部分卸下，就可將光机附件接上去。附件的示意图見图2，外形图見图3。附件有两个出射狭縫1及2，寬度可由0調至2 mm，每一分度为0.01mm。狭縫1及2的位置均可沿图中箭头所示方向作粗調及微調，粗調用手移，微調用微动螺絲。兩狭縫間的最小等效距离約为1 cm。如果要选用相

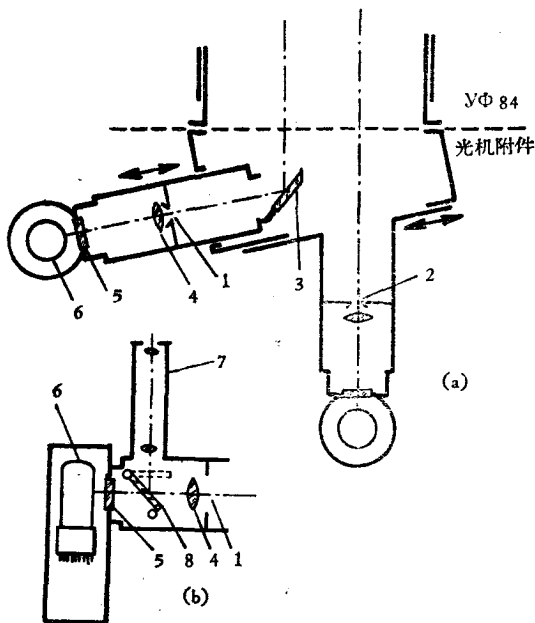


图2. 光机附件示意图

(a)頂視圖；(b)側視圖(部分)

1、2—出射狭縫；3—反射鏡；4—聚光鏡；5—毛玻璃；6—光电倍增管；7—观察显微镜；8—观察反射鏡

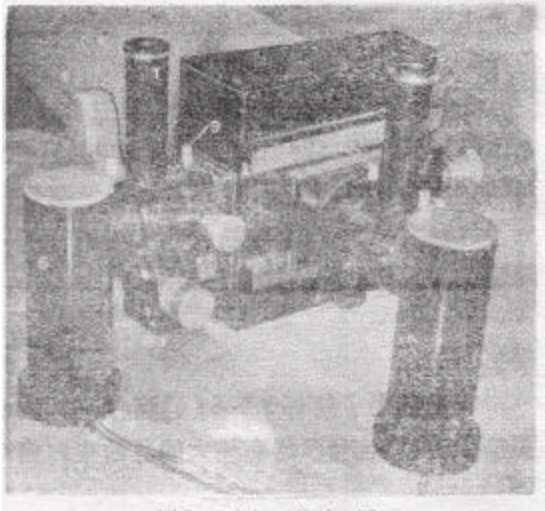


图3. 光机附件外觀圖

6、7—圖2；8—“限高光閘”

距小于 1 cm 的兩根譜綫，則可將反射鏡 8 換成半透明的（調換手續簡單），這樣兩個狹縫甚至可以同時引出同一根譜綫，利用低倍顯微鏡 7 及反射鏡 8，可用目視法進行選綫及調焦。選綫時可將緊靠出射狹縫的“限高光閘”9（圖 3）抽出，即可通過該狹縫刀口上下兩端以外的空處觀察到較長的一段光譜，工作時再將光閘插入。另一辦法就是將出射狹縫開大至 2 mm 左右，工作時再將它收小至工作寬度。要使出射狹縫引出不同波長的光綫時，除可利用它的粗調及微調機構外，還可利用 ИСП-51 原有的轉動稜鏡系統的機構。調焦可利用 УФ-84 原有的調焦機構及出射狹縫 2 的縱向移動機構。聚光鏡 4 將 ИСП-51 的准光透鏡成象于光電受器的光陰極上^[1]。光電受器 6 用 RCA 1P21 型小型光電倍增管。毛玻璃 5 的作用是進一步保證倍增管的光陰極在任何情況下都得到均勻的照明^[2]。

三. 电子学部分

电子学部分包括电源、程序控制系統及測量系統。电源部分中的高压（8-1.6KV）及低压（250 V）稳压电源是根据常用的帶有負反饋的“串联-并联”电子管稳压电路制成的。整个电源部分的交流輸入电源先經稳压。程序控制系統的方框图見圖 4，图中 t_1, t_2, t_3 均为單穩态定时电路（“flip-flop”）， $t_{g1} \dots t_{g4}$ 均为双穩态触发电路（Eccles-Jordan，正脈冲触发）。測量系統采用 Saunderson-Carpenter^[3, 4] 电路，个别地方稍加更改，Крестьянинов 等^[5] 曾用之作矿石中 Li 的測定，效果良好。

1) 程序控制系統——这系統的詳細电路見圖 5。它的工作程序如下：

i) 將起動开关 S_0 扳到“起”处， t_1 即被触发至不穩状态，同时 t_{g1} 也被触发至第二穩

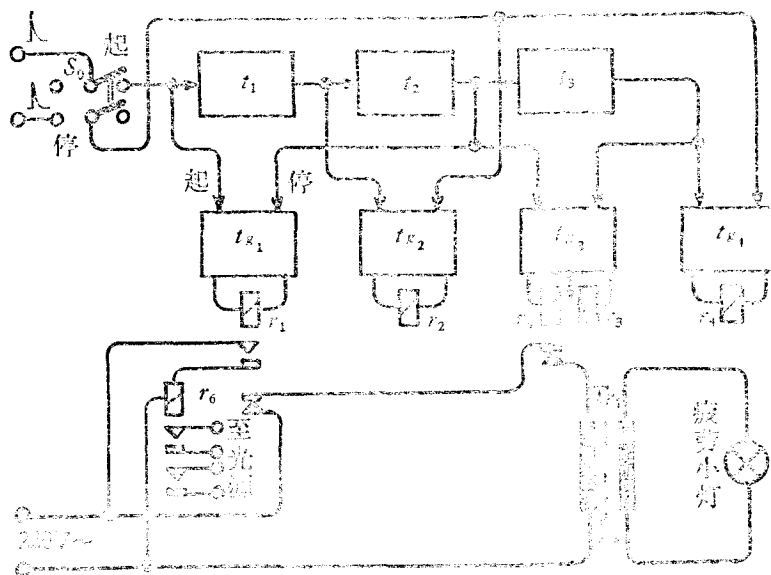


圖 4. 程序控制系統方框圖

t_1, t_2, t_3 —定时电路： t_1 —預燒， t_2 —曝光， t_3 —暗電流补偿； $t_{g1} \dots t_{g4}$ —触发电路； $r_1 \dots r_4$ —PHH 型电磁继电器（ r_2, r_3, r_4 的触点见图 7）； r_5 —220V 交流继电器。T 1—220/6+6V 变压器。

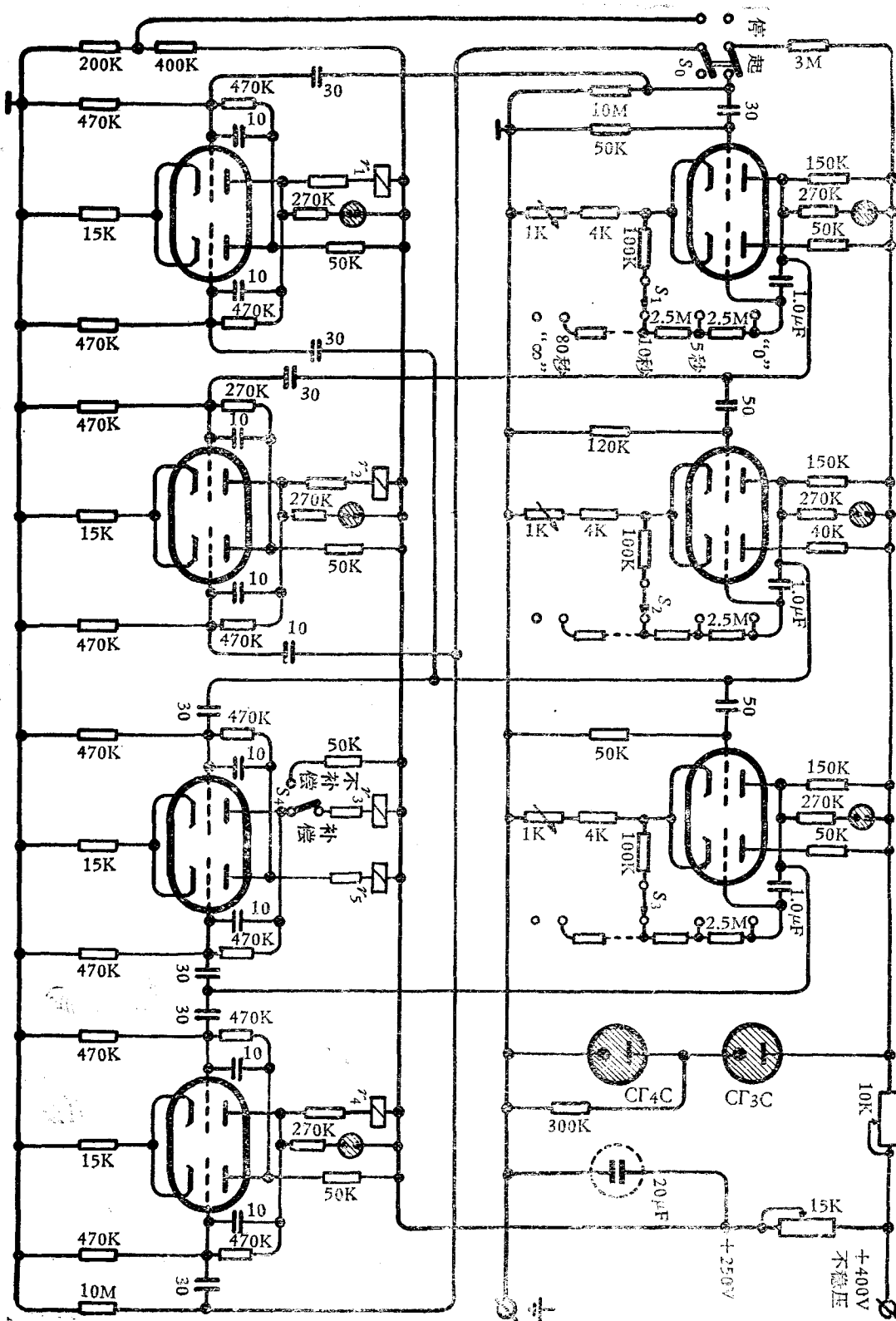


图5. 控制系统电路图

图中各双三极管均为6H1II.

0 与 r_1, \dots, r_n 串联的电阻的阻值等于 50K 减去与之串联的继电器的直流电阻

态,使繼电器 r_1 动作,將“疲劳小灯”灭掉,同时通过 r_6 开动光源(疲劳小灯是用来在兩次曝光之間照耀光电倍增管,使之一直保持一定的疲劳状态)。

ii) 經過一段預先用 S_1 (图 5) 选好的預燒時間后, t_1 回至稳态时, t_2 及 t_{2a} 即被其触发,繼电器 r_2 动作,將光电倍增管接到相应的积分电容器 C_a 及 C_b 上去(见图 7)使之被光电流充电,这就是所謂“曝光”。

iii) 在曝光時間(由图 5 中 S_2 选定)完了后, t_2 恢复稳态时, t_3 及 t_{3a} 被触发,同时 t_{3b} 也被触发使之回到第一稳态。 t_{3c} 使 r_1 停止工作,因而使 r_6 及光源也停止工作,并使 r_{1b} 接通。 t_{3d} 使 r_3 工作,并使平时(t_2 在第一稳态时)就工作着的 r_5 停止工作(即 r_{5a} 断路),因而使疲劳小灯不致因 r_{1b} 接通而被点亮。 r_3 此时使两个积分电容各自將正負兩极对調地反接到光电倍增管上去,用暗电流“充电”,此时的所謂“充电”实则是从原来曝光时积分下来的电荷中放掉(减去)由暗电流所充进去的电荷,从而达到暗电流补偿的目的。暗电流可以“100%”地补偿(即將 t_3 的时间选成与曝光時間相等),亦可只补偿一部分(即补偿時間比曝光時間短),或完全不补偿(將 S_3 扳至“0”处或將 S_4 扳至“不补偿”处)。

iv) 暗电流补偿完了后, t_3 恢复稳态时, t_{4a} 被触发回至第一稳态, t_{4b} 被触发至第二稳态。此时积分电容 C_a 及 C_b 照 Carpenter^[6] 提出的那样被接到測量系統上去(图 6),开始測量。此时电秒表 T 开始走动。与此同时,疲劳小灯因 r_{5a} 通路而重新点亮。

v) 測量完毕(即 C_b 通过 R 放电至其电压降至与 C_a 电压相等,此时电秒表 T 即停止)后,將起動开关 S_0 扳回“停”处, t_{5a} 、 t_{5b} 被触发回第一稳态。此时全部系統回复原狀,即可进行下一次工作。

整个过程除 i) 及 v) 中需要手扳动一下 S_0 外,其余程序全部自动进行。

程序控制系統中的 $t_{6a} \cdots t_{6c}$, 在整个电学部分每接入电源时,可能不全处于适当的某一个稳态,必須先开动 S_0 讓整个控制系統先“空轉”一次,將 $t_{6a} \cdots t_{6c}$ “排列好”,然后才开始正式工作。

2) 測量系統——如上所述,这一部分基本上是根据 Saunderson-Carpenter^[2, 6] 的电路,所以我們只簡單地对若干問題說明一下,其余的不再贅述。工作原理見^[2, 6]。

这系統的电路见图 7。 V_1 及 V_2 都要在低栅流状态下工作。我們使用一个 0 点在中央的微安計代替了^[2] 中的“电眼”指示管,这样我們不但可以調整工作点,并且还可以在不用其他仪表的情况下檢查直流放大器飄移的大小,从而選擇飄移最小的工作条件。为了保护极化繼电器 r_p 的触点,在电秒表 T 的供电方面采用了消弧裝置(未划入图 7)。繼电器 r_2, r_3, r_4 的各个触点間的絕緣电阻应不小于 10^9 欧。由于我們在試制时找不到較好的繼电器,只得采用 PPH 型电话繼电器,將触点組(連簧片帶絕緣体)拆下,用乙醚洗淨其絕緣部分,烤干后在表面涂上聚苯乙烯,然后使用。各繼电器的触点接通,断路的先后一般要进行个别調整,例如,在我們的情况下,触点 r_{4a} (图 7) 的断路要在 r_{4c} 动作之后等等。

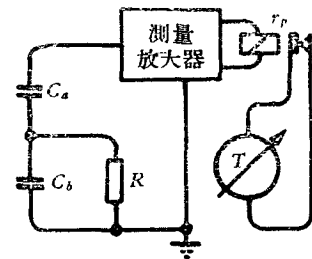


图 6. 測量时的积分电容器及放电电阻接綫簡图

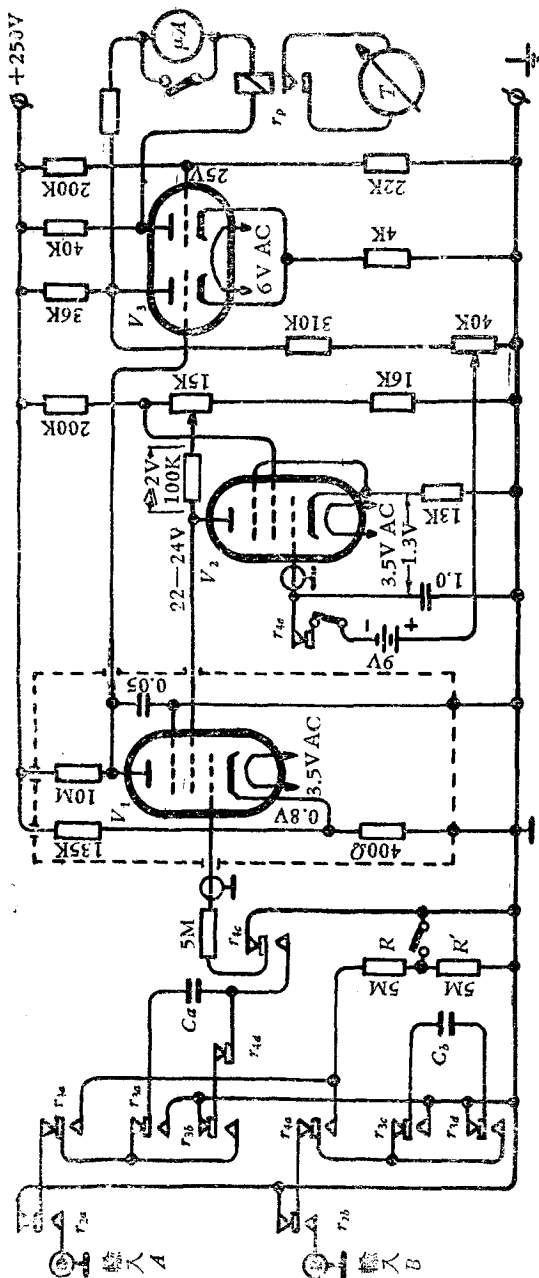


图 7. 測量系統電路圖

輸入 A—分析綫光电流輸入，輸入 B—分析綫光电流輸入， C_a —分析綫积分电容， C_b —内标綫积分电容； C_a 及 C_b 都是以聚苯乙烯作介电質，都有 $0.1\mu F$ 及 $1.0\mu F$ 两种可調換的电容量， R 及 R' —放电电阻，工作时可单独用 R 或同时用 $R+R'$ ， V_1 —6H12K， V_2 —6J7， V_3 —6J7， V_3 —6H12， μA —500~0~+500 μA ， T —电秒表，民主德国EAW厂Z-2型

四. 仪器誤差

我們从下列三方面去檢查这套裝置的工作情况和工作时本身可能引进的誤差。

1) 用測量系統測量电压比时，放电時間与电压比的对数之間的綫性关系——用于电池及标准电阻箱(作为分压器用)积分电容 C_a 及 C_b 充电， C_b 的电压 V_b 固定，改变 C_a 的电压 V_a ，以获得不同的 V_b/V_a 值，然后用測量系統測量 C_b 通过放电电阻 R 放电至 $V_b=V_a$ 时所需的时间 t (由电秒表 T 指出)，以观察所得結果是否与理論式^[3]

$$t = 2.3RC_b \lg(V_b/V_a) \quad (1)^{1)}$$

相符合。所得結果见图 8。由图中可以看到，在 $R=5M$ 及 $10M (\pm 5\%)$ 以及 $C_a=C_b=1\mu F (\pm 1\%)$ 时，所得的曲綫都能很好地与(1)式相合，即使在 t 長至 30 秒时也是这样；可見放大器的飄移及有关部分的漏电程度都很小。

2) 电压測量誤差——用于电池將 C_a 及 C_b 充电，再用測量系統来測量 V_b/V_a 。根据在 5 小时內作出的 120 次測量結果所得的相对均方偏差为

0.104%；根据我們用交流电弧作光源作出的黄銅中定微量鉄的初步工作曲綫的斜率，算出这个均方偏差相当于 $\pm 0.143\%$ 的以含量表示的相对均方偏差。

3) 用稳定光源时的測光誤差——以一个用稳定交流电压供电的、位置固定的 12V 鎢絲灯泡作为光源，測量波長各別为 5105 及 4383 Å 的两个單色光的强度比。根据在 7 个多小时內作出的 252 次測量結果及上述定鉄的初步曲綫的斜率，算出以含量表示的

1) [3]中(1)式觀为 $t = RC_b \lg V_b/V_a$ 。

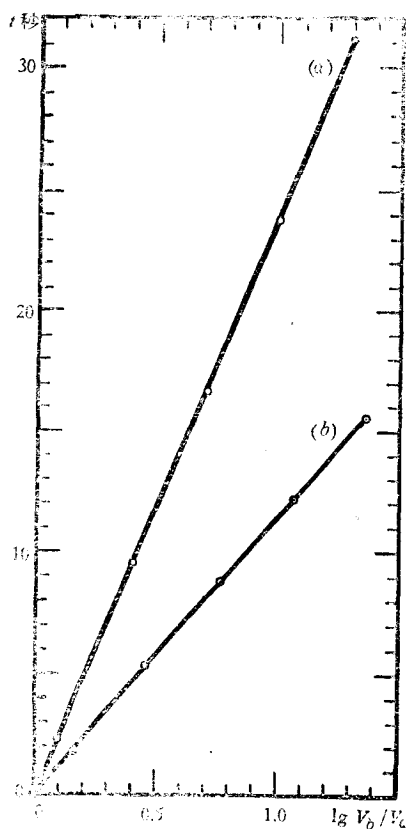


图 8. 放电时间与电压比之间的关系— $t=2.3RC_b \lg(V_b/V_a)$ 的曲线
(a) $R=10M$; (b) $R=5M$

均方偏差约为 $\pm 0.47\%$ 。这个均方偏差即为整套光电装置本身在工作时可能引进的误差。与摄谱法中的感光板及测光的误差^[5]相比，我们这套装置的误差只有前者的一半大小。

五. 光谱分析的初步试验

我们曾用这套装置进行过黄铜中定 Zn/Cu 比值的初步试验，主要是为了检查一下工作曲线的线性。

用一套有分析数据的生产试样作为“标准”试样 (Zn 含量为 10—40%)。用聚光镜 ПС-192 (其光阑开至最大) 将光源成象于入射狭缝，再用紧靠入射狭缝前面的聚光镜 УФ-157 将 ПС-192 成象于 ИСН-51 的准光镜上^[7]。主要的实验条件见表 1，所得的初步工作曲线见图 9。

由图 9 可以看到，工作曲线的线性还是很好的。根据这条曲线，我们又算出了 33 个测定结果对曲线的相对平均偏差是 $\pm 3.0\%$ 。由于时间关系，测定次数不多，并且也没有经过系统地选择工作条件，这个偏差值只能作为一个粗略的概念提供给我们参考。

表 1 测定黄铜中 Zn/Cu 比的主要实验条件

光源:	FF-20 费氏电火花发生器交流稳压器供电。 $C=9000pF$; $L=0.08mH$; $V=10600V$.
电极:	上下极均为试样， $\varnothing 7mm$ ；顶端磨成 90° 左右的圆锥形，尖端稍磨钝，极距 2 mm.
入射狭缝:	10μ .
分析线对:	Cu I 5218.202(6.19eV) (内标); Zn I 4810.534(6.68eV).
出射狭缝:	0.15mm.
曝光	—— 每个试样第一次曝光、预烧 2 分，曝光 10 秒，以后不重磨，接着作第二、三……次曝光、预烧 30 秒，曝光 10 秒，不用暗电流补偿。 $C_a=C_b=1\mu F$, $R=5M$.

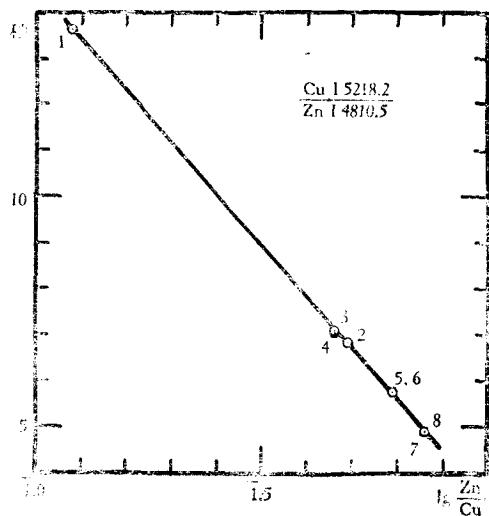


图 9. 测定黄铜中 Zn/Cu 比的初步实验中所得的工作曲线

六. 現存的缺点

初步发现这套装置还有一些缺点: 1) 出射狭缝没有按谱线曲率制成弯的, 而是直的; 2) 两个光电倍增管的高压电源不能分开各别调整; 3) 直流放大器在每次测量后零点有所改变, 在几分钟后才能还原. 现正设法消除这些缺点.

致謝 本工作中的电子学部分在自动化所安装; 机械部分由光机所制造; 光谱实验则在冶金部地质矿物研究所进行, 并得该所张士通同志大力协助; 在整个工作过程中冶金部翻译王金武同志辛勤地在中苏工作者之间起了语言上的桥梁作用. 作者对上述单位及同志表示由衷的谢意!

参 考 文 献

- [1] Абрамсон, И. С. и Мандельштам, С. Л., *Изв. АН СССР, сер. физ.* 18 (1954), 635.
- [2] Saunderson J. L., Caldecourt V. J. and Peterson, E. W., *J. O. S. A.* 35 (1945), 681.
- [3] Carpenter, R. O'V., Du Bois, E., and Sterner, J., *ibid.*, 37 (1947), 707.
- [4] Крестьянинов, А. Г., Стахеев, Ю. И. и Райхбаум, Я. Д., Материалы 3-го. Всесоюзного совещания спектроскопистов-аналитиков цветной металлургии, Москва, ноябрь (1957).
- [5] Прокофьев, В. К., *Фотографические методы количественного спектрального анализ металлов и сплавов*, ч. II., Гостехиздат, 1951.

РАЗРАБОТКА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОГРАФА ИСП-51

А. Г. Крестьянинов

(Советский специалист Министерства
Металлургии КНР)

Хуан Бэн-ли

(Институт Прикладной Химии АН КНР)

Чан Куай

(Институт Стажей Мин. Металлургии КНР)

Ян Цзя-чи

(Институт Автоматики АН КНР)

Чжэн Юй-чжи

(Институт Оптических и Точномеханических Приборов АН КНР)

Чан Цзэн-ши

(Институт Атомной Энергии АН КНР)

Ли Вэнь-чун

(Институт Металлов АН КНР)

РЕЗЮМЕ

Описан экспериментальный модел двухканальной фотоэлектрической приставки к светскому стеклянному трехпризменному спектрографу ИСП-51 для спектро-химического анализа и его ассоциированной электронной установки. Наблюдалась точность прибора а также приведены некоторая первичная работа определения отношения Zn/Cu для латуни.