

中型石英攝譜儀加裝光电直讀設備 及分析鋁合金的初步工作報告*

復旦大學物理系光學教研組光电記錄組

提 要

敘述在中型石英攝譜儀上加裝光电記錄，井用以分析鋁合金中的銅含量。給出綫路的詳細描繪。寫利用分析綫對 Cu 2247 Å 及 Al 2660 Å 及銅含量範圍在 2.3—6.7% 中的一組標準試樣，獲得譜綫強度比的直讀數與含量之間成直綫關係的工作綫。光电光譜分析的平均相對誤差為 4%，光譜分析與化學分析結果之間的差異為 1%。

大家知道，照相法光譜分析有不少缺點，例如工作時間較長，往往不能應隨時報告結果及繁重的分析任務的需要。照相板的特性對於分析的靈敏度和準確度以及光譜的適用範圍均有若干限制。如果換用近代的光电倍增管等高度靈敏的接收器測量譜綫強度，并輔以自動化裝置，這些缺點可以在很大程度上減少或免除。這是近十年來光譜工作上——一個新的發展方向，已經有不少報導^[1,2]。各國都有幾種型號的光电直讀或自動記錄的光譜儀，它們在生產上和科學研究上的效用，也有一定時期的實踐證明，比較詳細的總結報告，最近也時有發表^[3-7]。

為了適應生產大躍進的需要，把國內現有的數量比較多的中型石英攝譜儀加裝光电直讀設備是一件重要的技術革新工作。雖然中型石英攝譜儀的光电設備到目前為止最顯著的效用是在非鐵金屬及其合金方面。但是，更大的可能性還是存在。例如，日本大阪大學的吉永弘先生曾將島津的中型石英攝譜儀 (QF-60) 改裝為光电直讀儀^[8]，井用此儀器分析鋼樣中的 Si, Mn, Cu, Ni, Cr, Ti, Al, Mo, As, Sn, C, P 等元素^[9]，結果比照相法優越。用在鋼鐵分析上，由於譜綫眾多，縫寬必須狹小。在構造的精確度上有更高的要求。

我們的工作以分析鋁合金中的 Cu, Zn, Si, Fe, Mg 為第一目標，然後再使其順利地分析鋼鐵樣品。本文報告前一部分的經驗。

儀 器 構 造

儀器的安排見圖 1。在攝譜儀的焦平面 S 處，安裝光縫及反射鏡系統（見圖 1a），將兩條選定譜綫的光射進兩只光电倍增管 P_1 與 P_2 。它們的接綫圖見圖 2。由於光源是 50 週電源維持之火花，光電流有每秒 100 次的起伏，所以可用低頻放大器放大。每一放大器有前級與末級二部分，詳見圖 3 與圖 4。放大器之輸出一般可達數十伏，在接到測量系統

* 1959 年 2 月 2 日收到。

之后,经过整流,积电在一小对电容器上。其中一只电容器上的电位在达到一定数值时,触发一只闸流管,使它通电,同时就使一只灵敏的继电器作用,拉开另一只电容器的积电线路。后一只电容器始终是接在桥式的电子管伏特计上,其最大值即指积电线路拉开时电容器上的电位。因此,在一固定不变的触发电位的条件下,后一电容器上的最大值即代表(正比于)两只电容器上电位的比值。测量系统部分的线路见图5。放大器部分线路基本上同[11]。

问题的性质要求此电位比值正比于两条谱线的强度比值,因而正比于杂质元素在基体元素中的浓度。通过一组合有已知杂质浓度的标准样品的测量,验证了该仪器的输出电位比值与杂质浓度之间的确存在直线关系。

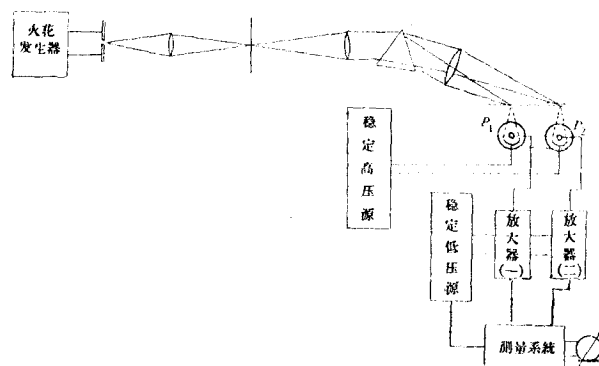


图1 分光光电计设计简图

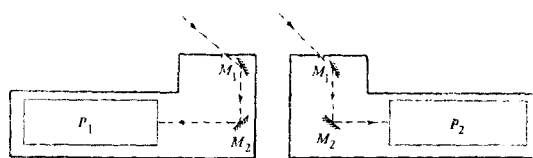


图1(a) 反射镜系统及光电倍增管

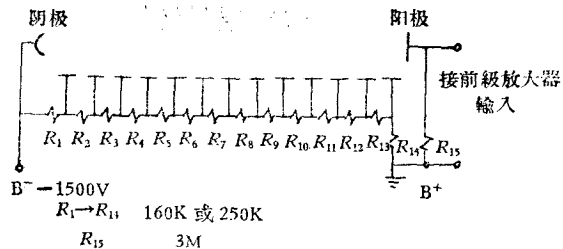


图2 光电倍增管

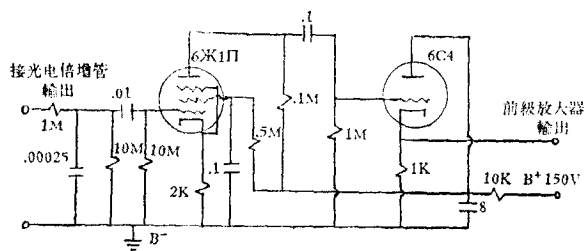


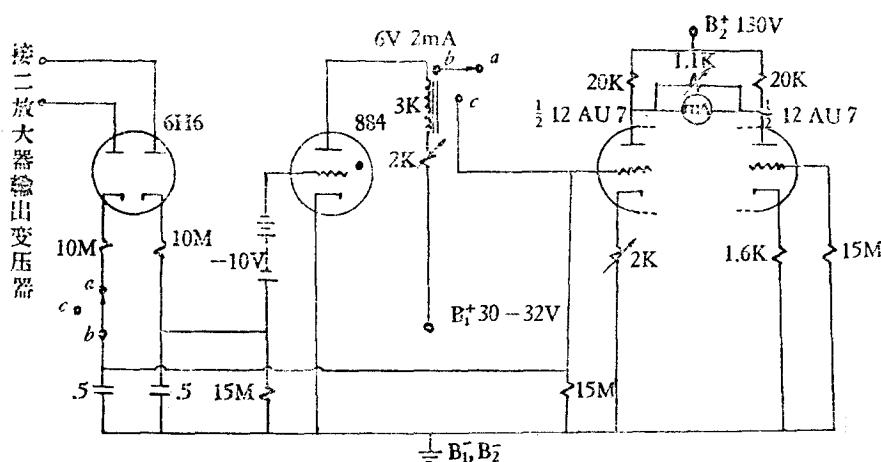
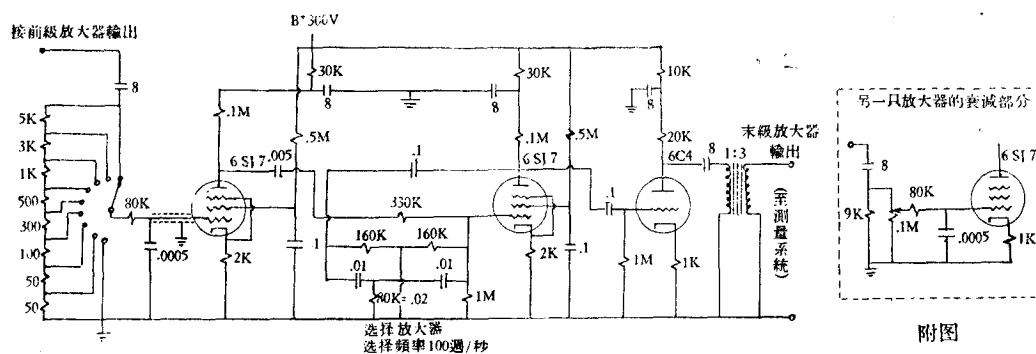
图3 前级放大器

实验结果

我们所用的硬铝合金标准样品含铜量在2.3%到6.7%之间,选用Cu 2247 Å及Al 2660 Å为分析线对。在光电倍增管前的缝宽为0.03厘米。光源用HF01费氏型火花(VEB TPW出品),工作条件为 $C=0.006\mu F$, $L=0.08mH$,电流选在第二挡中间,极距为2.4mm。当放大器的放大倍数充分利用时,我们发现放大器的输出电压(交流)的比值 E_2/E_1 与浓度之间的关系如图6,在浓度大的部分,亦即放大器中输入较大时,关系偏离直线而成饱和状态。经过对于放大器放大倍

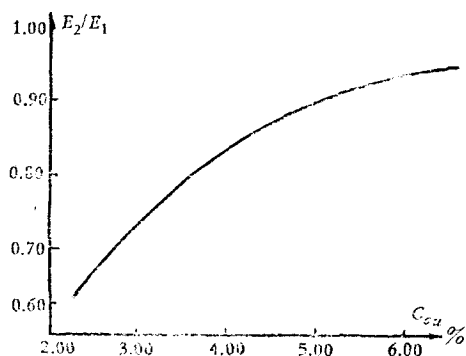
数的测量,证明上述现象是由于输入过大放大倍数下降的缘故。若将前级放大器之输出,经过衰减器加以降低,则就不发生饱和状态。衰减器的用途正是为了适应谱线的不同强度供调节之用的。

光电倍增管的暗电流起伏在我们所用的管子(型号E. M. I. 6256 B)上是非常小的,



約当譜綫給出的光电流的百分之几到十分之几,同时,在这种暗电流起伏比較稳定的情形下完全不影响校正綫的直綫性。

为了验证測量系統的指示讀数与輸入电压比的綫性关系,另外用两个可变电电压的交流电源分別接到整流管的兩板极。在固定的閘流管栅偏压的条件下,測定分析綫电压与指示讀数之間的关系。結果举例繪在图7,証明在相当寬广的范圍內,二者之間存在着直綫关系。



光源的跳动、电源的不稳(超出稳压范圍的偶然变化)及其它偶然的變化往往会引起两个放大器輸出电压绝对值的相当大的变化,虽然它們的比值保持不变。我們要求測量結果不受这种变化的影响,实验証明所用的測量系統在这方面具有滿足要求的性能。表(1)列举放大器輸出电压变动但电压比(U_i/U_o)不变的各系列指示表的讀数(d)。表中 U_i 为相当于内标綫的光电流輸出, U_o 为相当于分析綫的光电流

輸出。

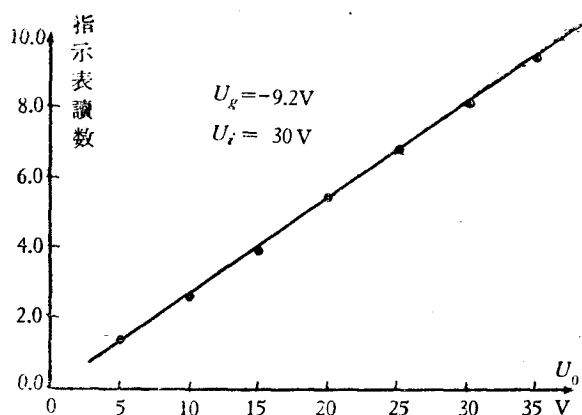


图7 測量系統的綫性关系

表1

$U_g = -10.5$ 伏				$U_g = -7.8$ 伏			
$\gamma = U_i/U_0 = 2$		$\gamma = 3$		$\gamma = 2$		$\gamma = 3$	
U_i/U_0	d	U_i/U_0	d	U_i/U_0	d	U_i/U_0	d
40/20	5.3	30/10	3.4	20/10	3.2	30/10	2.0
50/25	5.3	60/20	3.5	40/20	2.8	60/20	1.8
60/30	5.1	90/30	3.4	60/30	2.8	90/30	2.0
70/35	5.3	120/40	3.5	100/50	3.0	120/40	2.2
80/40	5.2	135/45	3.5	120/60	3.2		
90/45	5.3						
100/50	5.3						
110/55	5.3						

最后,和照相法分析时一样,必須注意火花发生器的正常操作。控制同步的火花隙要按时檢查,不使它影响分析火花的稳定和能量的分配。

各部分电路的分隔和接地綫的牢靠也是我們工作中发现应当注意的事項。特别是接在光电倍增管上的高压分压电阻的接綫头,必須注意避免它們短路的可能,否則一瞬間的短路將破坏代价很高而目前不易得到的光电倍增管。

在以上这些实验結果的保証下,用标准試样定做濃度与指示讀数之間的关系图綫,获得重复的直綫結果。图8是这种供分析用的工作图綫的一个例子。在同一天內所做的几次工作图綫,接近重迭,一般可保持平行。現在把十个工作图綫上定出的同一样品的銅含量(百分数)列在下面:

3.37, 3.50, 3.25, 3.35, 3.35, 3.00, 3.50, 3.30, 3.50, 3.20

用这些数值的平均及其平均偏差表示我們的結果为

$(3.33 \pm 0.12) \%$

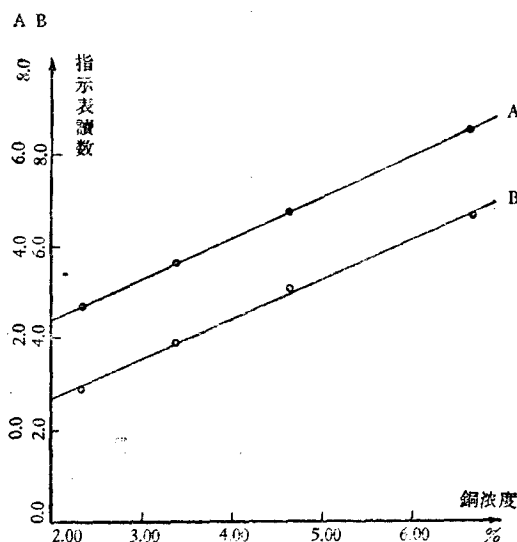


图 8 分析工作图线

这些测量的平均相对误差约为 4%。同时对于这一样品的铜浓度的化学分析结果为 3.37%，两种结果的差异约为 1%。

讨 论

这套光电附件,虽然已经在实验室里作了短期的试用,获得如上所报告的结果,但尚有不少工作留待完成。首先是选择谱线送光进光电管的机械光学系统,及其在焦平面上移动和精密调校位置的装置还没有最后定型。因为考虑到同时(一次火花的意思)测定一种杂质或几种杂质的实用价值差别很大。据初步了解一般金属与合金(包括一般的钢)的分析,要求定浓度的元素大都是三、五种到七、八种,若能一次测定,最能符合需要。不过在同一中型仪器上,若欲从一种“多光路分析方案”换到另一种“多光路分析方案”调校手续比较困难,往往采取换一块线缝板的办法,而对于这块线缝板上各线缝的相对位置精确不变的要求就很高。假如,待分析的元素只有一、二种,或可以分批逐一进行测定,则选用两光路或三光路装置比较合适,在此装置中换到另一分析方案的方法比较简单,可用精密螺丝及测微圆盘推动缝及光电管系统。到底采取那种设计好,有待于使用单位根据具体任务讨论选定。

与此有连带关系的是电学部分的测量指示器的设计原理。假如是两光路的,本文介绍的不失为一种简便的方法。根据我们的工作经验,并联于积电电容器的高电阻(现用 $15M\Omega$)尚可加大,使分析线电容器上的电压不致太快漏掉。由于这个原因,指示电表上的读数,从最大值降落得太快,是一缺点。假如是多光路的,如数加多指示电表不是一个好办法,特别是象本文所采取的办法必须读下瞬时值更不适用。比较好的办法是将各路积电电荷保存起来,用不需消耗所积电荷的测量方法,逐一测量。每次测量时间不过五秒左右,所以有可能在一次火花。(预燃加露光的总时间约 30 秒)之后,一分钟之内读下七、八个分析元素的原始数据。应用辅助图表,在另一工作同志的协助之下,不难在另外

的二、三分鐘內報出全部的元素濃度。完成这种測量的一种方法可采取振動电容器, 并聯到貯電容器上。这种方法已經在多种光电直讀仪上采用^[3,11,12]。

最后討論一下, 本文測定的兩譜綫的強度比, 是积分值还是瞬时值的问题。当电容器上积电的那段时间甚小于积电綫路的时间常数, 亦即在电荷与時間曲綫的直綫部分工作时, 总电荷, 是分段时间电荷之总和, 各等分段的电荷相等, 而且正比于充电电压。当反映譜綫強度起伏的充电电压起伏时, 分段电荷起相应的变化, 但总电荷是一积分值而且是有平均意义的积分值。本文中积电綫路的时间常数为 $\frac{CR_1R_2}{R_1+R_2}$, 以 $R_1=10M$, $R_2=15M$, $C=0.5\mu F$ 代入得 3 秒。积电時間与此時間常数同数量級, 因此各等分段时间中所积电荷不相等。虽然总电荷仍旧是各分段所积电荷之和, 但是对于充电电压起伏的平均作用沒有綫性部分完善。所以在这里有改进的余地, 应当适当提高 C 与 R_2R_1 的数值; 同时为了保证閘流管的适时作用, 它的負柵偏压亦当調整。但无论如何, 表上讀数并不与讀数时的瞬时強度相当, 而仍与譜綫強度的一种加权后的時間平均值相当。在兩条譜綫強度的起伏形狀相似的条件, 讀数还应代表兩条譜綫強度的普通時間平均的比值。和充电時間甚少的情形沒有差別。这或許說明了为什么在我們的工作条件下, 即充电時間与 τ 同数量級的情形下, 还能得到比較好的工作綫和准确的結果。

本文所报告的工作还是很初步的, 更多的試驗还有可能提高工作的質量, 同时, 希望得到大家的討論和指教, 尤其希望进行分析的實驗室能通过生产需要用实践来考驗这些方法和原理。

参 考 文 献

- [1] Чечик, Н. О., Файнштейн, С. М., Лифшин, Т. М., Электронные Умножители Глава X (1957).
- [2] 周同庆: 光譜定量化学分析的新发展——光量計介紹(自然科学, 第二卷, 第一期, 41 頁, 1952 年 1 月)。
- [3] Абрамсон, И. С., Малявкин, Л. П., Могилевский, А. П., и Славный, В. А., Исследование работы фотоэлектрического стилометра типа ФЭС-1. *Зав. Лаб.* 24, 6 (1958), 695.
- [4] Иванцов, Л. М., Константинов, Н. И., Суховальца, В. В., Шурятин, А. П., Испытания спектральной установки "ФИАН" для определения фосфора в стали. *Зав. Лаб.* 23, 11 (1957), 1329.
- [5] Von Werner Schmidt. Ein neuer Spektrograph mit Direktablesung zur quantitative Schnellanalyse von NF-Metall-Legierungen. *Zeits. f. Metallkunde Band 48, heft 5*, (1957), 296.
- [6] Филимонов, Л. Н., Хандрос, В. О., Фотоэлектрический спектральный анализ за рубежом (обзор), *Зав. Лаб.* 24, (1958), 712.
- [7] Дронов, А. П., Сеиридов, А. Г., Соболев, Н. П., Об измерении температур пламен методом относительных интенсивностей спектральных линий опт. и спектр. V. 5, (1958), 490.
- [8] Hiroshi Yoshinaga, Shigeru Fujita and Shigeo Minami Technology Reports of the Osaka University, Vol. 2, № 40, (1952).
- [9] Hiroshi Yoshinaga, Shigeru Fujina and Shigeo Minami, Quantitative Analysis of Steel and Iron with the Quantometer, Technology Reports of the Osaka University, Vol. 4, № 95 (1954).
- [10] Малявкин, Л. П., Абрамсон, И. С., Применение электрометра с динамическим конденсатором для фотоэлектрической регистрации спектров. *Известия Академии Наук, СССР, серия физич.* 19, № 1, (1955).
- [11] Абрамсон, И. С., Фотоэлектрическая установка для эмиссионного спектрального анализа, *Зав. Лаб.* 20, 2 (1954), 168.
- [12] Hasler, Quantometry in 1952, *Spectrochim. Acta.* 6 (1953), 69.

**PHOTO-ELECTRIC DIRECT-READING ATTACHMENT
TO A MEDIUM QUARTZ SPECTROGRAPH AND
ANALYSIS OF COPPER IN Al-ALLOY**

FU-DAN UNIVERSITY, PHYSICS DEPARTMENT, OPTICS DIVISION,
SPECTROSCOPIC PHOTO-ELECTRIC REGISTRATION GROUP

ABSTRACT

Two movable photo-multiplier tubes are set in the position of the plate holder of a medium quartz spectrograph. The photo-current of each is amplified by an AC amplifier, and, after rectification, is used to charge a condenser. A thyatron is connected parallel to the condenser for the internal standard line (Al 2660 Å). At a present value of the voltage of this condenser, the thyatron operates so as to switch off the reading instrument which is connected with the other condenser for the analysis line (Cu 2247 Å). The final reading on the meter is proved to be proportional to the ratio of intensities of the two spectral lines.

With the help of a set of standard samples, calibration curve for analysis of copper in Al-alloy is obtained. It is a straight line in the concentration interval 2.3—6.7%. Reproducibility of the whole instrument including the light source is measured by repeating ten times the calibration process, each time determining the content of Cu in a given sample. The mean relative error of those ten determinations is 4%. The results of spectroscopic determination and chemical analysis have a deviation of 1%.