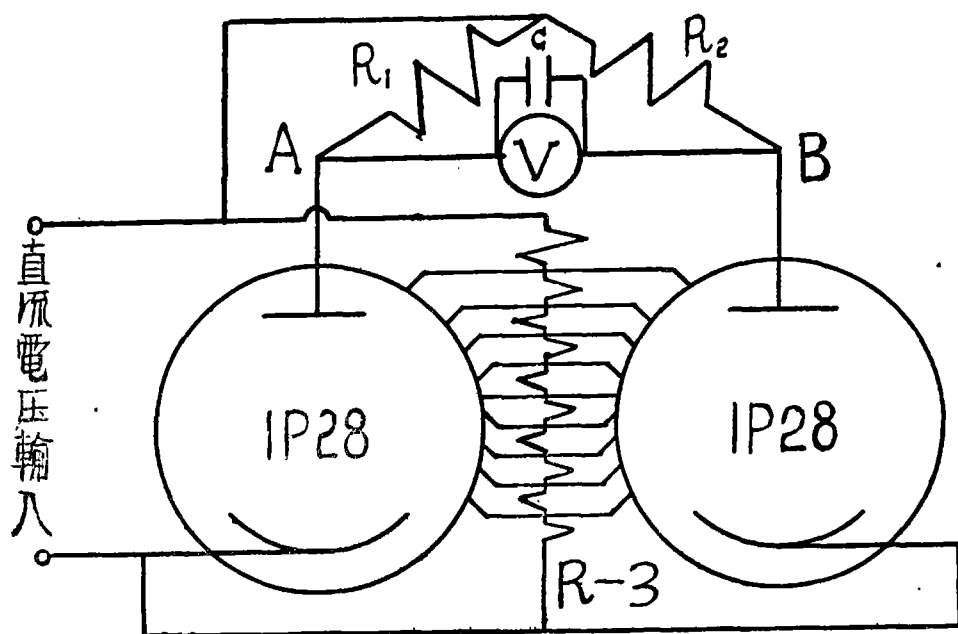


光谱分析光电法中一个改进的测量桥路

物理系 101 教研组 光电组

目前大多数工厂实验室和科学研究机关进行发射光谱的定量分析工作仍然普遍使用照相方法。近十数年来，为了提高分析速度和精确度，发展光电方法是光谱分析重要工作之一。此方法的优点不仅仅在于加快分析速度和提高分析的精确度，而且可以大大简化操作程序，便于自动化。

G.A.Nahstoll 桥路的缺点：一般地说来，由谱线光强作用而引起光电倍增管的电流是很微弱的。要测量这个微弱的信号往往先把它放大若干倍。然而在被分析元素含量较高的情况下，（例如 1% 以上）可以不必放大而通过一个桥式线路来进行测量。此时应当选择较强的谱线作为分析线对。图一为 G.A.Nahstoll 等^[1]用来分析镁合金中的铝的装置。两个光电倍增管 1P28 分别接收分析线和内标线。由于这两条谱线光强不等，所以它们引起的光电流大小就不相同，因而在 A B 两点就产生电势差，这可以用真空管伏特计测量出来。作者就由此作出电压与被分析元素含量的关系曲线，并用来进行分析。下面我们就该线路的缺点和困难进行讨论。



图一 $R_1 = R_2$

(一)图(一)装置所用的工作曲线为^[2] $\lg C_a = \frac{U_m}{R_a I_{cp}} + A$ (1)

在一定条件下 b 、 A 为常量， C_a 为被分析元素的含量， U_m 为 AB 两端点的电势差， R_a 为培

倍增管的阳极负荷电阻, 即 $R_1 = R_2 = R_a$, I_{cp} 为内标元素谱线所引起的光电流。根据(1)式 $b \lg C_a$ 与 U_m 存在着线性关系, 但是 I_{cp} 的大小直接影响工作曲线的斜率。在进行发射光谱定量分析时很难保证某一谱线绝对强度的恒定。因为光源辐射出来的光强 $F_{cp} = I_{cp} / \gamma_{cp}(\lambda)$, ($\gamma_{cp}(\lambda)$ 是倍增管的光谱灵敏度) 所以 I_{cp} 随 F_{cp} 的改变而改变。同时, 对于某一含量的样品, 分析线 & 内标线强度的比值可近似地认为是一个常数, 但很难保持分析线或内标线投射到倍增管阴极上的光通量的绝对值是一个常数。因而对这个样品作数次分析就必然不可避免地引起 A、B 两点电压值底较大的差异。这是原则上的缺陷。

(二) 假定 b 、 R_a 、 I_{cp} 在一定程度上保持为常数, $b \lg C_a$ 与 U_m 要有正比关系也是粗略的。关于这点可由下面推导看出。

$$\text{由罗马金公式得 } I_g(F_{aH}/F_{cp}) = b \lg C_a + I_g a' \quad (2)$$

在一定工作条件下 b 、 a' 为常数。 C_a 为被分析元素的含量。 F_{aH} 、 F_{cp} 分别为分析线和内标线的光强。AB 两端电压

$$U_m = R_1 I_{cp} - R_2 I_{aH} = R_a (I_{cp} - I_{aH}) \quad (3)$$

$$\text{因为根据倍增管特性 } I_{aH} = \gamma_{aH} F_{aH} \quad (4)$$

$$I_{cp} = \gamma_{cp} F_{cp} \quad (5)$$

如果分析线 & 内标线波长差不大则 $\gamma_{aH} = \gamma_{cp}$ 。

$$\text{则 } b \lg C_a = I_g \left(1 - \frac{U_m}{R_a I_{cp}} \right) + A \quad (6)$$

很显然 $b \lg C_a$ 与 U_m 不是线性关系。只有当

$|U_m / R_a I_{cp}| < 1$ 时 $I_g \left(1 - U_m / R_a I_{cp} \right)$ 才可以展开为一级数:

$$I_g \left(1 - \frac{U_m}{R_a I_{cp}} \right) = - \left[\frac{U_m}{R_a I_{cp}} + \frac{U_m^2}{2 R_a^2 I_{cp}^2} + \dots \right]$$

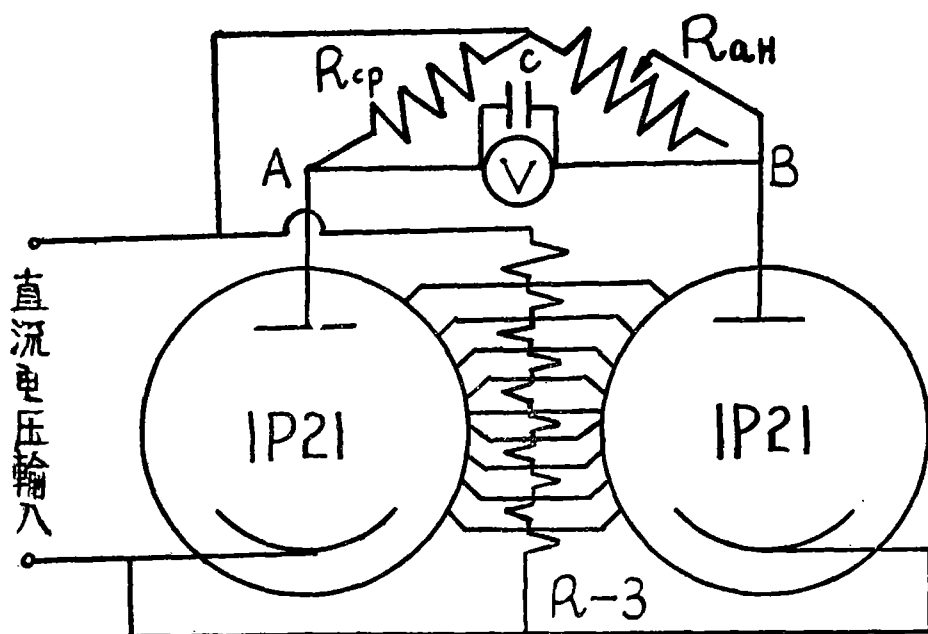
也只有当 $U_m / R_a I_{cp}$ 二次以上的项可以忽略时 $b \lg C_a$ 才与 $U_m / R_a I_{cp}$ 存在线性关系。这就要求 $U_m / R_a I_{cp}$ 很接近于零, 即由(3)要求 I_{aH} 与 I_{cp} 很接近, 然而此时的 U_m 则相当小。实际上 U_m 不能太小, 如果太小就需要加放大器才能测量出来。所以 $b \lg C_a$ 与 U_m 的线性关系是非常粗略的。

改进的线路的特性: 基于上述线路的缺点, 我们认为应该用一个装置, 使所要测量的值为光源辐射出来的分析线 & 内标线强度的比值, 即是测量在 R_{cp} 与 R_{aH} 上电压降的比值而不是差值。

$$\frac{F_{aH}}{F_{cp}} = \frac{I_{aH} \gamma_{cp}(\lambda)}{I_{cp} \gamma_{aH}(\lambda)} = \frac{\frac{U_{aH}}{R_{aH}} \gamma_{cp}(\lambda)}{\frac{U_{cp}}{R_{cp}} \gamma_{aH}(\lambda)} = \frac{U_{aH} R_{cp}}{U_{cp} R_{aH}} \frac{\gamma_{cp}(\lambda)}{\gamma_{aH}(\lambda)} \quad (7)$$

我们所用的线路如图二所示, 桥路一边的电阻 R_{aH} 所以调节, 而另一端电阻 R_{cp} 取固定值。当没有光照入光电倍增管时, 由于暗电流作用, 真空管伏特计有一个读数。(可调节 R_{aH} 使之平衡回到零点, 或将此读数当作零点。) 当谱线照射到倍增管时就产生光电流。由于 $I_{cp} \neq I_{aH}$, 而开始时的 $R_{cp} = R_{aH}$, 这样就产生了电位差, 伏特计偏离原点。

(因为时间常数的关系, 它的偏离峰值不是瞬时就能够建立的。) 调变 R_{aH} 使伏特计返回原点, 此时即 $U_{aH} = U_{cp}$ 故



图二、

$$R_{cp} = 1M; R_{aH} = 1M \text{ (可变电阻箱)} \\ C = 5\mu f.$$

$$\frac{F_{aH}}{F_{cp}} = \frac{R_{cp}}{R_{aH}} \frac{\gamma_{cp}(\lambda)}{\gamma_{aH}(\lambda)} \quad (8)$$

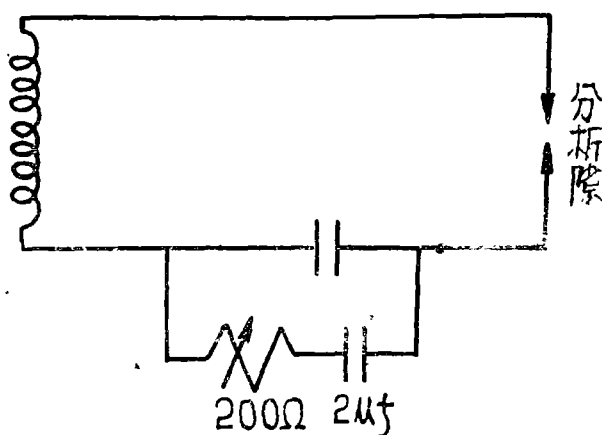
并得
$$b \lg C = \lg \frac{R_{cp}}{R_{aH}} + \lg \frac{\gamma_{cp}(\lambda)}{\gamma_{aH}(\lambda)} - \lg a' \quad (9)$$

在(9)式中右边最后两项当工作条件确定、线对选好则都为常数。这样, 在这里用电阻的比值来反映光强的比值, 通过光强的比值来反映被分析元素的含量。读出电阻值之比取对数, 则可作为分析试样工作曲线。由(9)式可见: 工作过程中 $\gamma(\lambda)$ 以及电路条件的改变都只能使工作曲线平移。于是照相法中的控制试样法亦适用于光电法。

装置与调节工作: 应当注意如果桥路两边的电阻太小, 则未平衡时 A B 间电压亦小, 伏特计偏离亦小。这样测量就容易引起误差。若电阻太大亦带来困难, 因为准确测定高阻值是有困难的。其次光源放电有一定的周期, 所以光电流为脉动的。利用积分电容 C 可以加大时间常数, 起良好的稳定作用。(要求时间常数 > 放电周期) 但 C 过份大, 则时间常数太长, 于是测量的时间就拖长了, 而且往往超过光源所能达到的稳定性, 所以结果也并不理想。在选择 R_{cp} 和 R_{aH} 时, 要求它是性能稳定的优质电阻, 但电阻值则并不要求很精确, 对高含量分析, 要求误差不超过百分之一。 $F_{aH} > F_{cp}$ 时应使 $R_{cp} > R_{aH}$, $F_{aH} < F_{cp}$ 时则 $R_{cp} < R_{aH}$ 。 R_{aH} 要求有三个档, 每个档每变一格分别变动阻值 100K、10K

和 1 K。测量时调好伏特计的零点后就把 R_{an} 的 100K 和 10K 两个粗调档调至测量结果估计的数量级, (此时伏特计在暗电流作用下偏离零点) 并即刻激发光源再把粗调档和 1 K 的微调档重新精细调节, 直到伏特计重新指零。这样可以加快测量的速度。

分析精确度要求光源具有高的稳定性, 一般在光电法中都用电容火花作光源。一般工业工厂实验室应用交流电弧作定量分析, 因此在试验过程中我们采用 ПС—39 交流电弧作光源, 将一个 200Ω 可变电阻串联 $2\mu\text{f}$ 电容然后与 ПС—39 的旁路电容并联如图三。这样可使电弧在低电流情况下也相当稳定, 而在低电流区工作可以避免电极因剧烈氧化做成光点游动, 这一点在光电法中显得特别重要。试验的结果证明交流电弧也完全可以用作光电方法的一个光源。(使电弧能在低电流区稳定工作的线路改装是苏联 И.С. Абрамсон 指出的。) 我们采用的分析电流是 0.5 安培。



图三

光电倍增管的工作电压, 是由稳压器供给的, 这样可以减小电压变动而导致工作条件的变更。我们用 1P21 倍增管, 每级电压为 90 伏, 最后一级为 180 伏。稳压器的线路如图四。

分析线对的选择: 一般情况下, 照相法分析线对不能应用于光电法。因为通常照相法的分析线对的波长选得很靠近, 目的是减小底片的不均匀性以及光谱灵敏度的影响。光电法的线对的波长必需选距离较宽的, 以便能装上较简单的倍增管机械系统。在倍增管光谱灵敏变足够高的条件下, 由于不限用靠近的线对, 因此有可能选择激发电位相近的线对。而照相法则不然, 线对要求很靠近, 故往往不可能同时选择得激发电位很接近的线对。

调节分析线对于倍增管光阴极的办法: 如果线对选在可见光区域, 则用照相机摄谱, 并在投影仪上认识了分析线对之后, 就可以用毛玻璃装在摄谱仪暗箱的位置而用人眼观察进行调节线对的位置, 然后把倍增管机械系统的入射狭缝对准这个位置, 进行激发光源并供给倍增管工作电压, 此时就可以观察到光电流。(伏特表偏离原点) 左右微微移动倍增管狭缝的位置, 在光电流达到最大的位置时即认为狭缝已经对准了谱线。(为了逐条谱线对准, 在对准甲管时应把乙管的入射孔关闭, 并使伏特计跨接在甲管阴极负载电阻的两端进行测量。甲管对准后, 则照同样办法对准乙管。) 缓慢地小心转动倍

試样 編號 R _{an} 值 (K Ω)	1	2	3	4
	778	761	691	700
	775	765	700	699
	775	752	710	699
	772	764	699	705
平均	775	756	700	701
最大相对偏差	0.4%	1.2%	1.4%	1.1%

表 一

[1] G. A. Nahstoll, F. R. Bryan: J. O. S. A, 35, 646頁(1945)

[2] Н. О. Чечик, С. М. Файнштейн и Т. М. Лифшиц: Электронные Умножители
§ 44, 338—340頁(1957)

An Improved Photoelectric Bridge Method in Spectral Analysis.

ABSTRACT

For spectral analysis dealing with high concentration specimens, the photoelectric method of G. A. Nahstoll et al [1] employed a bridge circuit, in which a vacuum tube voltmeter was used to measure the intensity difference of the analysis line and the internal standard line. The present work analyzed the defects of the above said method, and proposed a new installment, in which the ratio of the intensities of the two spectral lines were measured instead of the difference.

Through experiment it is proved that our installment reached the accuracy of ordinary photographic method, but greatly saved the time of analysis, 40 seconds were needed to get the result of each analysis.