

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКНОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ**ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ****Н. О. Чечик****ВВЕДЕНИЕ**

Фотоэлементы с многократным усилением, основанные на использовании явления вторично-электронной эмиссии, именуемые кратко «электронными умножителями» или «фотоумножителями»^{1,2,3,4}, получили за последние годы широкое применение во всевозможных научно-исследовательских работах, в которых приходится иметь дело с измерением или обнаружением слабых и весьма слабых световых потоков.

Причины этого не случайны. Они объясняются теми преимуществами, которыми обладают фотоумножители по сравнению с фотоэлементами. В ряде случаев таким преимуществом является большой коэффициент усиления, характерный для фотоумножителей. В то время как чувствительность вакуумных фотоэлементов составляет 10—200 мкА/лм , интегральная чувствительность фотоумножителей бывает обычно порядка 1—10 А/лм . Такая громадная чувствительность не является предельной для фотоумножителей, и в отдельных случаях (при улучшении фокусировки) она может достигать тысяч и десятков тысяч А/лм ⁵, при этом усиление может доходить до 10^8 раз⁶.

Большая интегральная чувствительность фотоумножителей позволяет сильно упрощать измерительную аппаратуру, сводя фотоэлектрическую часть прибора к самому фотоумножителю, источнику его питания и измерителю, каковым обычно является стрелочный или зеркальный гальванометр^{7,8,9}. Вся аппаратура получается крайне простой и удобной в обращении. Следует отметить, что проблема питания, которая несколько лет назад могла считаться одной из причин, ограничивающих использование электронных умножителей¹, в настоящее время практически не существует, и фотоумножители могут быть использованы как в стационарных, так и в полевых (передвижных) условиях.

Современные фотоумножители обладают малыми темновыми токами¹⁰, позволяющими значительно расширить рабочую область све-

товой характеристики, а компенсация темнового тока позволяет отодвинуть порог чувствительности приблизительно ещё на 2 порядка.

В случае использования для аналогичных измерений фотоэлементов неизбежно применение усилителей тока или напряжения, обладающих большими коэффициентами усиления. Увеличение коэффициента усиления усилителя постоянного тока и необходимость значительного ограничения спектра электрических флуктуаций ведут к существенному возрастанию постоянной времени фотоэлектрического прибора, что в ряде случаев совершенно недопустимо.

В случае фотоумножителей эффективной мерой для уменьшения электрических флуктуаций является снижение термотока путём понижения температуры фотоумножителя, а также, в свою очередь, ограничение спектра усиливаемых частот (сужением полосы пропускания)^{6,13,14,15}.

Электрические флуктуации в фотоумножителе, в цепях входа и в первом каскаде усилителя, а также постоянная времени усилителя, являются определяющими при установлении чувствительности для измерения весьма слабых световых потоков.

Фотоэлектрические приборы, использующие фотоумножители, могут обладать порогом чувствительности на несколько порядков ниже порога чувствительности фотоэлектрических приборов, использующих фотоэлементы. Это является другим существенным преимуществом применения фотоумножителей при фотометрических измерениях.

Фотометрические измерения, основанные на применении фотоумножителей, находят наибольшее применение в спектральном^{7,8,16,17,18,19,20,21} и колориметрическом^{22,23,24,25} анализе, в работах, связанных с изучением комбинационного рассеяния света^{26,27,28}, в исследованиях в области люминесценции и фосфоресценции^{9,29,30,31,32}, в разнообразных оптических исследованиях^{33,34,35,36,37,38,39}, в астрономии^{40,41,42,43} и в различных работах по атомной физике^{6,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53}.

Фотоэлектрические фотометры различаются между собой чувствительностью и точностью измерений, видом шкалы (линейная или логарифмическая), инерционностью, спектральной чувствительностью и рядом других факторов. Разнообразие требований, которые в каждом конкретном случае предъявляются к фотоэлектрическим фотометрам, исключает возможность осуществления универсальных фотоэлектрических фотометров.

В этой статье рассматриваются общие вопросы использования фотоумножителей и некоторые методы применения фотоумножителей в спектральном анализе.

НЕКОТОРЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ, ИМЕЮЩИЕ МЕСТО ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ

Большая интегральная чувствительность фотоумножителей, измеряемая в амперах на люмен, вовсе не означает, что максимальные фототоки, которые протекают в анодной цепи фотоумножителя, могут достигать величины единиц или более ампер.

Исследования, проведённые Энгстремом, показали, что несмотря на импульсный режим измерений, максимальный анодный ток фотоумножителя 931А не мог превышать 45 мА. При этом ток был нестабилен.

Использование фотоумножителя для измерительных целей ограничивается гораздо меньшими токами, величины которых определяются утомляемостью фотоумножителя, характеризующейся понижением его чувствительности. Различные фотоумножители обладают различными ха-

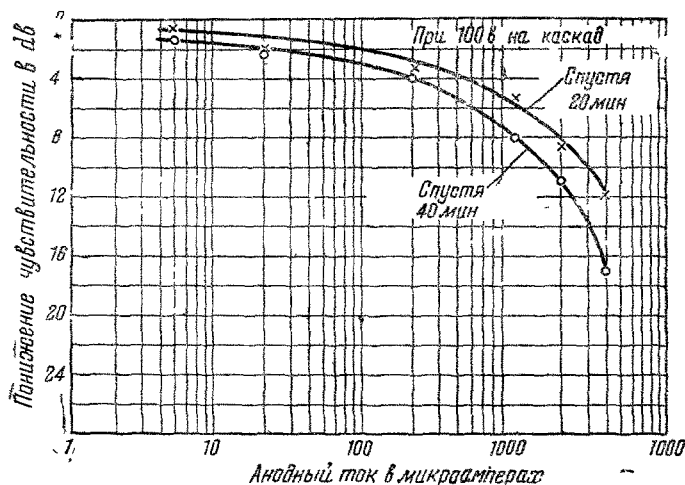


Рис. 1. Кривые утомляемости фотоумножителей 931А.
(По Энгстрему.)

рактеристиками утомляемости, однако факт наличия утомляемости является общим для всех фотоумножителей.

На рис. 1 показаны две типичные кривые утомляемости фотоумножителей 931А. Точки одной кривой соответствуют измерениям по истечении 20 минут, другой — по истечении 40 минут. На протяжении времени измерения сила анодного тока фотоумножителя поддерживалась постоянной путём регулировки светового потока, падающего на фотокатод. Между измерениями двух точек выдерживался интервал времени не менее суток, в течение которого чувствительность восстанавливалась приблизительно до первоначального значения. В тех случаях, когда ток достигал 1 мА, восстановление чувствительности за одни сутки было неполным.

Кеслер и Вольф²⁰ исследовали утомляемость фотоумножителя 931А при непрерывном освещении фотокатода в течение 20 часов, при значениях фототока в 3 и 23 мкА. Полученные ими результаты представлены на рис. 2.

Кривая А показывает падение чувствительности фотоумножителя (в относительных единицах, выраженных в линейном масштабе) при

среднем фототоке в 3 $\mu\text{ка}$. Кривая *C* показывает падение чувствительности при токе в 23 $\mu\text{ка}$. Уровень падения чувствительности, который имел место в случае кривой *C* по истечении 20 часов измерения, оставался неизменным на протяжении последующих 12 дней.

Прекращение действия света ведёт к медленному восстановлению чувствительности по кривой *B* (масштаб времени в десятках часов), причём, при повторном освещении фотоумножителя, при котором фототок вновь составлял 23 $\mu\text{ка}$, чувствительность падала по кривой *D*.

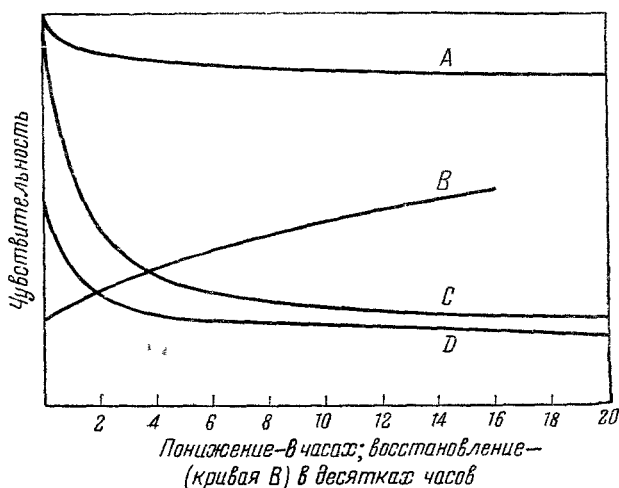


Рис. 2. Кривые падения и восстановления чувствительности фотоумножителей 931А. (По Кесслеру и Вольфу.)

Падение чувствительности фотоумножителей, показанное на рис. 1 и 2, обусловлено понижением усиления на нескольких последних каскадах. Величина падения чувствительности возрастает по мере роста интенсивности света (или, что в данном случае то же, — интенсивности фототока), и зависит также от предыдущего состояния фотоумножителя.

Из рассмотренных кривых падения чувствительности следует, что максимальный рабочий фототок умножителя не должен превышать 1 ма . В тех случаях, когда падение чувствительности является недопустимым, максимальный ток фотоумножителя не должен превышать 1 $\mu\text{ка}$. Рекомендуется также начинать измерение, спустя примерно полчаса после включения питания и подачи светового потока на фотоумножитель.

Другим фактором, ограничивающим максимальный фототок, является нелинейность световой характеристики фотоумножителя, что обусловлено влиянием пространственного заряда. Согласно измерениям Родионова⁷, нелинейность световой характеристики трубки Кубецкого,

имевшей $[Ag-O-Cs]$ фотокатод и $[Cu-S-Cs]$ эмиттеры, начиналась приблизительно с 1 ма.

Первым фактором, ограничивающим фототок, который может быть фиксирован фотоумножителем, является величина темнового тока.

Темновой ток фотоумножителя состоит, в основном, из тока утечки и усиленных термотоксов фотокатода и всех каскадов вторично-электронной эмиссии (эмиттеров) и является функцией напряжения, питающего фотоумножитель.

Темновой ток фотоумножителя может быть представлен формулой

$$I_T = I_y + I_{TK} M + I_{TЭ} \sum_1^n M_i, \quad (1)$$

где

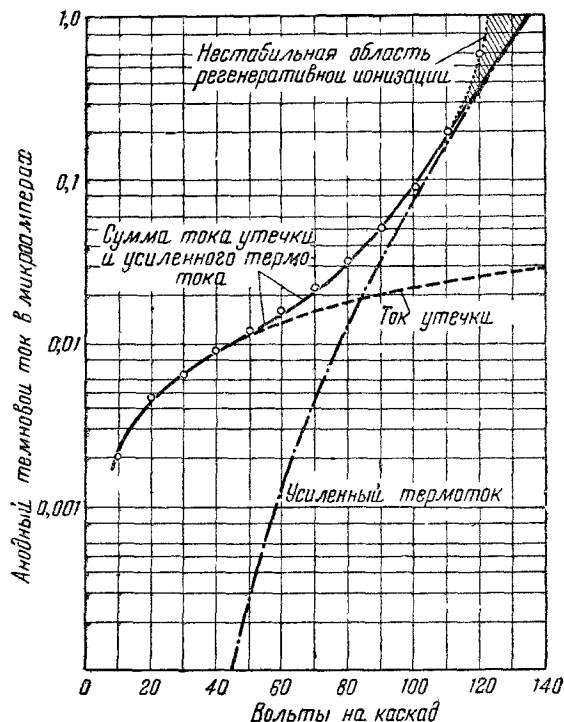
$$\sum_1^n M_i = M \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_1 m_2} + \dots + \frac{1}{m_1 m_2 \dots m_n} \right).$$

Здесь I_y — ток утечки, I_{TK} — термоток фотокатода, $I_{TЭ}$ — термоток эмиттера, $M = m_1 m_2 \dots m_n$ — полный коэффициент усиления

Рис. 3. Зависимость темнового тока от напряжения на каскаде для фотоумножителей RCA.

умножителя, а $m_1, m_2, \dots, m_n$ — соответственно коэффициенты усиления 1, 2, ..., n -го каскадов.

На рис. 3 сплошной линией показана зависимость темнового тока фотоумножителя от напряжения на каскаде, которая типична для фотоумножителей RCA. Как видно из рисунка, при низких напряжениях преобладает ток утечки. Причиной утечки является оседание цезия на изоляционных промежутках между электродами фотоумножителя. В некоторых случаях утечка может возрасти за счёт оседания влаги на внешней поверхности баллона и цоколя фотоумножителя. Начиная с 60 в на каскад, существенное значение в общей величине темнового тока приобретает усиленный термоток фотокатода. Его величина, по дан-



ным Энгстрема¹⁵, равна для умножителя 931А с [Sb—Cs] катодом $6 \cdot 10^{-15} \text{ а}$.

Начиная приблизительно со 110 в на каскад, начинается, по терминологии Энгстрема, «область регенеративной ионизации». В пределах этой области темновой ток сильно возрастает и весьма нестабилен. Точная причина этого явления неизвестна. Можно лишь предполагать, что регенеративная ионизация обусловлена обратной связью, возникающей либо вследствие вторичной эмиссии положительных ионов (остаточный газ или пары цезия), либо вследствие фотоэмиссии от возбужденного газа или от флуоресценции стекла и других изоляторов фотоумножителя. Так как усиление в этой области достигает порядка $10^7 \div 10^8$, то очень слабая обратная связь с анода на фотокатод приводит к регенеративной ионизации, следствием которой является полный пробой и неконтролируемый разряд. Для многих фотоумножителей RCA этот разряд наступает между 140 и 160 в на каскад.

Явление регенеративной ионизации наблюдалось нами у фотоумножителей Кубецкого, имевших [Sb—Cs] фотокатод и улучшенную фокусировку. В то время как у сфокусированных обычным образом фотоумножителей Кубецкого характер изменения интегральной чувствительности и темнового тока представляются соответственно кривыми 1 и 2 рис. 4, и регенеративная ионизация не наблюдается, при улучшении фокусировки, которая достигается применением добавочного магнита и надлежащим

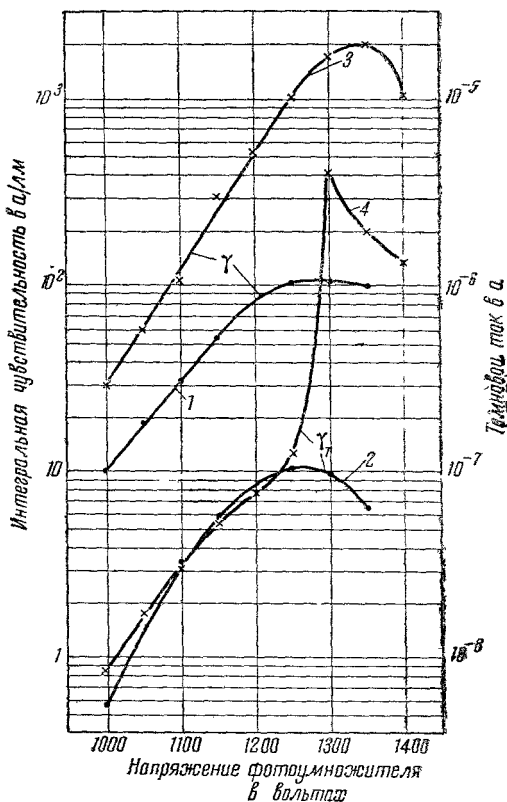


Рис. 4. Зависимость интегральной чувствительности и темнового тока от напряжения, питающего фотоумножитель, для фотоумножителей Кубецкого с [Sb—Cs] фотокатодом. 1 и 2 — кривые интегральной чувствительности и темнового тока для нормально сфокусированного фотоумножителя. 3 и 4 — кривые интегральной чувствительности и темнового тока для хорошо сфокусированного (добавочный магнит) фотоумножителя.

выбором магнитного поля, интегральная чувствительность и темновой ток выражаются соответственно кривыми 3 и 4, и при напряжении фотоумножителя, равном 1240 в (89 в на каскад), наблюдается стремительное возрастание темнового тока. Этому напряжению соответствует интегральная чувствительность в 1000 а/лм, что, при чувствительности фотокатода 100 мка/лм, означает усиление 10^7 .

Эти наблюдения подтверждают вывод Энгстрема, согласно которому условия для возникновения регенеративной ионизации имеют место для всех фотоумножителей, когда их усиление существенно велико. Выяснение причин стремительного возрастания темнового тока в фотоумножителях Кубецкого ⁵ показало, что в результате интенсивной электронной бомбардировки действительно имеет место свечение анода и возникает оптическая обратная связь.

Для многих фотометрических работ важнейшее значение приобретают величина и постоянство темнового тока. Из рис. 3 следует, что в фотоумножителях 931А, при понижении напряжения на каскад ниже 60 в, в темновом токе преобладает составляющая тока утечки, имеющего при 40 в на каскад величину 10^{-8} а, при сопротивлении изоляции $4 \cdot 10^9$ ом.

Сопротивление изоляции ограничивает наибольшую величину входного сопротивления усилителя постоянного тока, а, следовательно, и коэффициент усиления, который достижим с этим усилителем. Сопротивление изоляции ограничивает также минимальную величину постоянной составляющей темнового тока, определяемую током утечки.

Уменьшение роли тока утечки может быть достигнуто увеличением сопротивления изоляции и применением охранного кольца между анодом и последним каскадом. Добровольский ⁵⁴ ещё в 1938 г. осуществлял фотоумножители Кубецкого, в которых анод был отделён от последнего каскада гофрированной перетяжкой. Эта мера уменьшала возможность оседания цезия на стекле между анодом и последним каскадом и позволяла снизить ток утечки до 10^{-10} а *).

На рис. 5 показана зависимость темнового тока от напряжения фотоумножителя для современных фотоумножителей Кубецкого. Кривая 1 изображает характеристику темнового тока фотоумножителя с [Ag — O — Cs] фотокатодом, обладающего сопротивлением изоляции $2 \cdot 10^{11}$ ом. Несмотря на столь большое сопротивление изоляции, темновой ток, даже при напряжении фотоумножителя, равном 400 в, ограничен значением $5 \cdot 10^{-10}$ а.

Другая картина имеет место при применении охранного кольца. Как видно из кривой 2, изображающей фотоумножитель с [Sb — Cs] фотокатодом, содержащий охранное кольцо между анодом и последним каскадом, при понижении питающего напряжения до 800 в,

*) Следует заметить, что термоток этих фотоумножителей при комнатной температуре достигал $10^{-5} \div 10^{-7}$ а.

при котором темновой ток равен $1 \cdot 10^{-10}$ а, отсутствует характерный загиб кривой темнового тока, свидетельствующий о наличии тока утечки.

Однако охранное кольцо, введённое внутри фотоумножителя, не предохраняет от тока утечки по его внешней поверхности. Если отсутствуют поверхностные утечки, обусловленные влажностью, то ток утечки определяется сопротивлением стекла между анодом и последним каскадом. Величина этого сопротивления зависит от геометрических размеров стеклянного промежутка между обоими электродами и от величины удельного сопротивления стекла. Следует полагать, что ток утечки, определяемый сопротивлением изоляции стекла, достигает при напряжении фотоумножителя 800 в величины порядка 10^{-11} а.

Появление поверхностных утечек, обусловленных влажностью, наблюдалось нами одновременно у ряда фотоумножителей Кубецкого с [Sb—Cs] фотокатодом. Интересно отметить, что при напряжении фотоумножителя, равном 800 в, у всех измеренных нами фотоумножителей (5 экземпляров) ток утечки был приблизительно одинаков и равнялся $(1-2) \times 10^{-8}$ а. Измерения термотока показали, что его величина остаётся той же, какой она была до появления поверхностных утечек.

Устранение поверхностных утечек достигается покрытием стекла фотоумножителя и шланга питания тонкой плёнкой расплавленного парафина или воска¹⁵, после предварительной промывки покрываемой поверхности спиртом и последующей просушки. Арматура, в которую заключается фотоумножитель, должна быть герметичной, и в неё помещается поглотитель влаги, например, пентоксид. Если осуществляется охлаждение фотоумножителя, то во избежание запотевания окна арматуры, последнее выполняется из целлофана^{15, 55}.

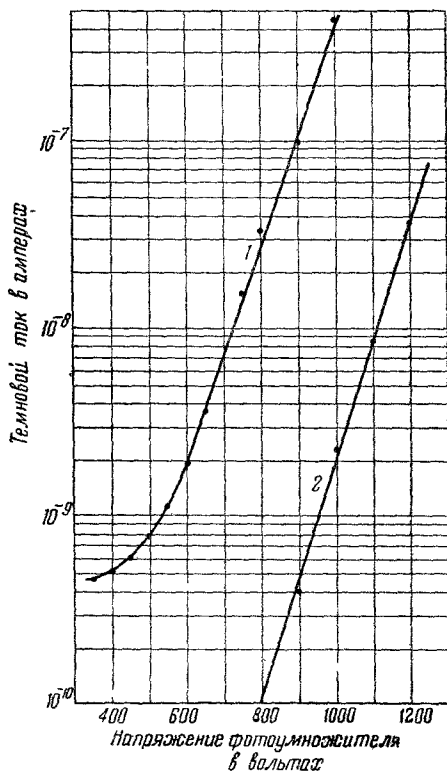


Рис. 5. Кривые зависимости темнового тока от питающего напряжения для фотоумножителей Кубецкого: (1) — с [Ag—O—Cs] фотокатодом и без охранного кольца; (2) — с [Sb—Cs] фотокатодом при наличии охранного кольца.

Постоянство темнового тока зависит от постоянства его составляющих. В фотоумножителях, работающих при сравнительно низких рабочих напряжениях, изменения темнового тока определяются нестабильностью омических утечек и наличием ионной обратной связи, образующейся через остаточный газ или пары цезия^{1,56}. Совместно с С. М. Файнштейном мы наблюдали процесс формирования сопротивления изоляции группы фотоумножителей Кубецкого с [Sb — Cs] фотокатодом.

Результаты наблюдений приведены ниже в таблице I.

Т а б л и ц а I

Сопротивление изоляции участка охранный кольцо — анод
у фотоумножителей Кубецкого (в омах)

№№ фотоумно- жителей	После термической и вакуумной обработки	После цезирования	Спустя 6 дней после цезирования	Спустя 18 дней после цезирования
85	$4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{11}$
86	$1,4 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^7$ *)
89	$1,4 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^9$ *)	$2,5 \cdot 10^7$ *)
91 **)	$1,8 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	—
96	$1,0 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^8$ *)
99	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$
101	$2,0 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$5,4 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$
*) Наблюдалась нестабильность сопротивления изоляции. **) Этот фотоумножитель был без фотокатода.				

Из табл. I видно, что сразу после термической и вакуумной обработки сопротивление изоляции у всех фотоумножителей — одного порядка и достаточно стабильно. После цезирования сопротивление изоляции несколько уменьшается, оставаясь однако достаточно большим и стабильным. С течением времени сопротивление изоляции у некоторых фотоумножителей заметно понижается и становится нестабильным. Эта картина наблюдается как для участка «анод — охранный кольцо», так и для участка «охранный кольцо — последний каскад».

Можно предполагать, что медленные изменения сопротивления изоляции объясняются поверхностной миграцией цезия по стеклу в промежутках между электродами.

С другой стороны, даже частичное погружение фотоумножителя Кубецкого (со стороны фотокатода) в жидкий воздух приводит к немедленному повышению сопротивления изоляции от значений по-

рядка $10^8 - 10^9$ ом до $(1 \div 2) \cdot 10^{11}$ ом. Это заставляет предполагать наличие паров цезия, который конденсируется при охлаждении фотоумножителя.

Аллен⁴⁷ указывает, что в фотоумножителях со стеклянными баллонами наблюдается нестабильность коэффициента усиления (а следовательно, и нестабильность темнового тока). Это явление объясняется им появлением зарядов на внутренней поверхности стекла баллона. Частичное устранение этого недостатка достигается применением покрытия из аквадага на внутренней поверхности баллона, вблизи первых трёх-четырёх электродов. Покрытие должно иметь электрический контакт с первым электродом. В фотоумножителях с металлическими баллонами появление зарядов не имеет места.

Термоток, естественно, может быть понижен и путём снижения напряжения фотоумножителя. Это влечёт за собой понижение коэффициента усиления, а следовательно, и понижение интегральной чувствительности. Такой способ снижения темнового тока допустим лишь в тех случаях, когда интегральная чувствительность достаточно велика или, во всяком случае, превышает минимально допустимое значение. Производя сопоставление различных фотоумножителей по темновому току, необходимо одновременно сопоставлять их по эффективности, которая представляет собой отношение интегральной чувствительности к темновому току.

Сопоставление эффективности фотоумножителей Кубецкого с [Sb — Cs] фотокатодом, осуществлённым Файнштейном^{10,58}, с лучшими фотоумножителями RCA типа 1P21, также обладающими [Sb — Cs] фотокатодом, показало, что при одинаковых значениях темнового тока фотоумножители Кубецкого обладают приблизительно в 5 раз большей эффективностью.

Это объясняется, главным образом, тем, что чувствительность фотокатода фотоумножителя 1P21 — порядка 20 — 25 мкА/лм , тогда как чувствительность [Sb — Cs] фотокатода фотоумножителей Кубецкого порядка 100 — 125 мкА/лм ¹⁰. Сенсибилизируя [Sb — Cs] фотокатод кислородом, Файнштейну⁵⁹ удалось ещё более повысить эффективность фотоумножителей Кубецкого, доведя чувствительность фотокатода до 175 мкА/лм .

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФЛУКТУАЦИИ И ПОРОГ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОУМНОЖИТЕЛЯ

Порогом чувствительности фотоумножителя является тот наименьший световой поток $F_{\text{пор}}$, который ещё может быть им обнаружен.

У фотоумножителей порог чувствительности ограничивается в первую очередь электрическими флуктуациями термотока и фототока. Термические флуктуации нагрузочного сопротивления фотоумножителя (или его сопротивления изоляции) относительно малы, и при измерениях в спектральном анализе ими можно пренебречь. Природа

этого явления достаточно широко освещена в литературе^{1,3,13,60,61,62}, поэтому мы здесь на ней не будем останавливаться.

Как известно^{60,61}, средний квадрат электрических флуктуаций анодного тока фотоумножителя может быть выражен формулой

$$\overline{I_{\text{фл}}^2} = 2e\Delta f(1+B)(I_{\text{ф}} + I_{\text{т}})M, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, Δf — спектр усиливаемых частот, $(1+B)$ — постоянная, зависящая от флуктуаций вторично-электронной эмиссии (по данным Шокли и Пирса^{60,61} $1+B \approx 2,5$), $I_{\text{ф}}$ — фототок фотоумножителя, $I_{\text{т}}$ — темновой ток фотоумножителя, M — коэффициент усиления фотоумножителя.

Минимальный постоянный фототок, который ещё может быть различим на фоне помех, создаваемых электрическими флуктуациями, обычно принимают равным току помехи, т. е. $\sqrt{\overline{I_{\text{фл}}^2}}$, а следовательно, отношение сигнала к помехе $\rho = 1^*$), где

$$\rho = \frac{I_{\text{ф}}}{2e\Delta f(1+B)(I_{\text{ф}} + I_{\text{т}})}. \quad (3)$$

Таким образом, для измерения фототока с точностью 1% необходимо, чтобы $\rho = 100$.

Выражая ρ в децибелах и строя графически зависимость $\rho_{\text{дб}} = \varphi(I_{\text{фк}})**$, где $I_{\text{фк}} = \frac{I_{\text{ф}}}{M}$ есть

Рис. 6. Зависимость отношения сигнала к шуму, выраженного в децибелах, от тока фотокатода.

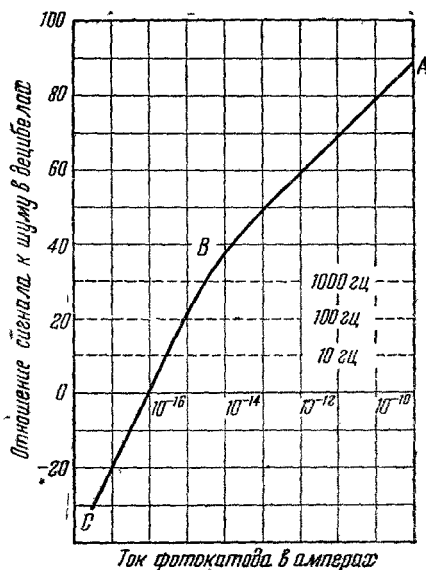
фототок фотокатода, получим показанную на рис. 6 кривую.

Верхняя часть кривой соответствует случаю, когда $I_{\text{ф}} \gg I_{\text{т}}$ и можно пренебречь величиной флуктуаций темнового тока. Наоборот, нижняя часть кривой имеет место при $I_{\text{ф}} \ll I_{\text{т}}$.

Чтобы определить истинное значение $\rho_{\text{дб}}$, которое имеет место при измерении заданного фототока $I_{\text{фк1}}$, необходимо измерить в децибелах длину ординаты, заключённой между кривой при значении $I_{\text{фк1}}$,

*) В некоторых случаях, как например, при регистрации звёздных прохождений¹³, для уверенного обнаружения света звезды берут $\rho = 3$.

**) Напомним, что $\rho_{\text{дб}} = 10 \lg(\rho) - 20 \lg \rho$. Таким образом, $\rho_{\text{дб}} = 20$ db соответствует измерению $I_{\text{фк}}$ с точностью до 10%, а $\rho_{\text{дб}} = 40$ db измерению $I_{\text{фк}}$ с точностью до 1%.



и прямой, параллельной оси абсцисс, соответствующей спектру частот, заданному полосой пропускания Δf .

Таким образом, при $I_T = 1 \cdot 10^{-9} \text{ а}$, $\Delta f = 1 \text{ гц}$, $M = 10^5$ и $I_{\text{фк}} \cong \cong 10^{-16} \text{ а}$, получим $\rho_{\text{дб}} = 0$ или $\rho = 1$. У реальных фотоумножителей темновой ток обычно бывает порядка $10^{-6} \div 10^{-10} \text{ а}$.

При измерении слабых световых потоков порог чувствительности, ограничиваемый флуктуациями темнового тока, выражается формулой

$$F_{\text{пор}} = \frac{\sqrt{8 \cdot 10^{-49} \Delta f I_T M}}{\gamma} \text{ *).} \quad (4)$$

В том случае, когда полоса частот не ограничена последующей усилительной схемой, она может быть выражена как $\Delta f \cong \frac{1}{2RC}^{12}$, где R — сопротивление в цепи анода фотоумножителя, а C — ёмкость, включённая параллельно R . В предельном случае величина R определяется сопротивлением изоляции анода, а величина C — результирующей ёмкостью заключённого в арматуру фотоумножителя, сосредоточенной между анодом и последним каскадом (или охранным кольцом).

Выражая $F_{\text{пор}}$ через параметры фотоумножителя, заменяя в формуле (4) $\Delta f = \frac{1}{2RC}$ и $M = \frac{\gamma}{\gamma_{\text{фк}}}$, где $\gamma_{\text{фк}}$ — чувствительность фотокатода в а/лм , получим

$$F_{\text{пор}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-49} I_T}{RC \gamma_{\text{фк}} \gamma}}. \quad (5)$$

Исходя из этой формулы, рассмотрим два типа фотоумножителей Кубецкого со средними параметрами:

1. Фотоумножитель с $[\text{Ag} - \text{O} - \text{Cs}]$ фотокатодом:

$$\gamma_{\text{фк}} = 10 \text{ мка/лм}, \quad \gamma = 2 \text{ а/лм}, \quad I_T = 1 \cdot 10^{-7} \text{ а}, \quad R_{\text{из}} = 10^9 \text{ ом}, \\ C \approx 10 \text{ мкмкф}.$$

Порог чувствительности:

$$F_{\text{пор}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ лм}.$$

2. Фотоумножитель с $[\text{Sb} - \text{Cs}]$ фотокатодом:

$$\gamma_{\text{фк}} = 100 \text{ мка/лм}, \quad \gamma = 10 \text{ а/лм}, \quad I_T = 1 \cdot 10^{-8} \text{ а}, \quad R_{\text{из}} = 10^{11} \text{ ом}, \\ C \approx 10 \text{ мкмкф}.$$

Порог чувствительности:

$$F_{\text{пор}} = 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ лм}.$$

Таким образом, порог чувствительности вновь разработанного в СССР фотоумножителя с $[\text{Sb} - \text{Cs}]$ фотокатодом^{10, 58} более чем

*) При условии, что $I_{\text{ф}} < I_T$ и $I_{\text{из}} < I_{\text{тт}}$.

на 2 порядка ниже, чем у фотоумножителей с $[\text{Ag} - \text{O} - \text{Cs}]$ фотокатодом. Интересно при этом заметить, что квантовый выход $[\text{Sb} - \text{Cs}]$ фотокатода в видимой части спектра в 50 раз больше квантового выхода $[\text{Ag} - \text{O} - \text{Cs}]$ фотокатода⁶³, и, следовательно, в этой области спектра фотоумножители с $[\text{Sb} - \text{Cs}]$ фотокатодом и по абсолютной величине чувствительности намного превосходят фотоумножители с $[\text{Ag} - \text{O} - \text{Cs}]$ фотокатодом.

Синицин⁶⁴ проводил измерения γ и $I_{\text{т}}$ для восьми фотоумножителей Кубецкого, имевших $[\text{Ag} - \text{O} - \text{Cs}]$ фотокатод и $[\text{Cu} - \text{S} - \text{Cs}]$ эмиттеры. Он измерил для них значения светового потока β , дающего на выходе фотоумножителя ток, равный шуму темнового тока, то есть

$$\beta = \frac{\sqrt{I_{\text{фл}}^2}}{\gamma}.$$

Полученные им значения β лежали в пределах от $1 \cdot 10^{-7}$ до $4,5 \cdot 10^{-9}$ лм.

Определяя на основании данных, приводимых Синициным, значения Δf в предположении, что все фотоумножители обладали чувствительностью фотокатода $\gamma_{\text{фк}} \approx 10$ мка/лм, мы получаем спектр частот порядка $3 \cdot 10^4$ гц. Очевидно, что этот спектр был задан параметрами R и C входа усилителя, применённого при измерениях, так как спектр частот, определяемый параметрами $R_{\text{из}}$ и C самого фотоумножителя, порядка 50 гц. К сожалению, значения применявшихся R и C в статье Синицина не приведены.

Порог чувствительности фотоумножителя может быть понижен следующими путями:

- 1) понижением термоэмиссии,
- 2) сужением полосы частот,
- 3) увеличением эффективности фотоумножителя, в первую очередь за счёт повышения чувствительности фотокатода.

Наиболее действенным является понижение термоэмиссии путём охлаждения фотоумножителя. Охлаждение фотоумножителей применялось в ряде работ.

Рэнк и его сотрудники^{25,27,28} в работах по комбинационному рассеянию света применяли охлаждение фотоумножителей 931, 931 А и 1Р21 сухим льдом. Сочетание охлаждения с ограничением полосы частот до 0,5 гц ($R = 10^8$ ом, $C = 0,001$ мкф) позволило им обнаруживать фототоки $I_{\text{фк}} = (2 \div 5) \cdot 10^{-17}$ а, что, при чувствительности фотокатода этих умножителей в 20 мка/лм, соответствует $F_{\text{пор}} = (1 \div 2,5) \cdot 10^{-12}$ лм.

В работе Чечика¹⁴ по фотоэлектрическому фотометрированию весьма слабых световых потоков применялось охлаждение фотоумножителя Кубецкого с $[\text{Ag} - \text{O} - \text{Cs}]$ фотокатодом путём использования холодопровода, один из концов которого был погружён в дьюаровский сосуд, наполненный жидким воздухом, а другой имел

тесный тепловой контакт с фотоумножителем со стороны фотокатода. При ограничении полосы частот до 0,08 гц ($R = 2 \cdot 10^9$ ом, $C = 3200$ мкмкф) измеренный порог чувствительности был $F_{\text{пор}} = 1 \cdot 10^{-13}$ лм.

Бай⁶, применяя фотоумножитель с [Ag — O — Cs] фотокатодом и такими же эмиттерами, обладавший при комнатной температуре темновым током $1,75 \cdot 10^{-5}$ а, в результате охлаждения всего фотоумножителя путём погружения его в дюаровский сосуд с жидким воздухом осуществил счёт инфракрасных фотонов.

Большой интерес представляют исследования Энгстрема¹⁵, наблюдавшего зависимость изменения интегральной чувствительности и порога чувствительности фотоумножителей 1P21 с изменением температуры. Эти фотоумножители имеют [Ag — Mg — O] эмиттеры, обладающие, согласно исследованиям Бая⁶, исчезающе малой термоэмиссией. Основным источником термоэмиссии фотоумножителей 1P21 является [Sb — Cs] фотокатод, нанесённый на металлическую подкладку. Согласно измерениям Энгстрема, этот фотокатод обладает термотоком, равным $6 \cdot 10^{-15}$ а при комнатной температуре.

Результаты, полученные Энгстромом, приведены на рис. 7. Измерения проводились с помощью резонансного усилителя, настроенного на частоту 90 гц и имевшего полосу пропускания в 1,8 гц. Применявшийся при измерениях интегральной чувствительности световой поток составлял $1,5 \cdot 10^{-10}$ лм и был модулирован колебаниями прямоугольной формы, частотой 90 гц. Напряжения сигнала и шума (флуктуаций термотока), измеренные на выходе усилителя и пересчитанные на его вход, имевший сопротивление 10^6 ом, выражены на рис. 7 в децибелах, по отношению к условному напряжению в 1 мкв, при котором отношение измеренного напряжения к условному равно нулю децибел. Справа по оси ординат отложен относящийся к кривой шума порог чувствительности фотоумножителя, выраженный в люменах.

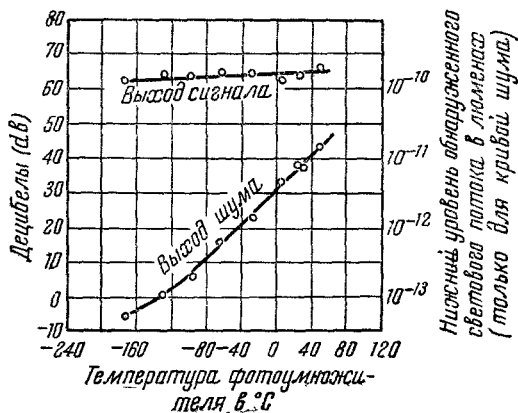


Рис. 7. Зависимость порога чувствительности фотоумножителя от температуры (по Энгстрему). Фотоумножитель типа 1P21 при 100 а на каскад и полосе пропускания 1,8 гц. Нагрузка фотоумножителя 1 мегом. Измеряемый поток $1,5 \cdot 10^{-10}$ лм. Цветная температура 2870 К°. Частота модуляции 90 гц.

Как видно из рис. 7, при понижении температуры от 50°C до -175°C интегральная чувствительность падает, однако её изменение не превышает 2—3 раз. Что касается порога чувствительности (кривая шума), то в результате понижения температуры от 20°C

до -175°C он снижается на два порядка (т. е. на 40 db).

Причины искривления характеристики шума не ясны. Предполагается, что искривление обусловлено автоэлектронной эмиссией. Это предположение находит подтверждение в работе Бая, наблюдавшего зависимость числа импульсов от напряжения, питающего 10-каскадный $[\text{Ag}-\text{O}-\text{Cs}]$ фотоумножитель, охлаждённый до температуры жидкого воздуха.

Из рис. 8, на котором показана полученная Баем зависи-

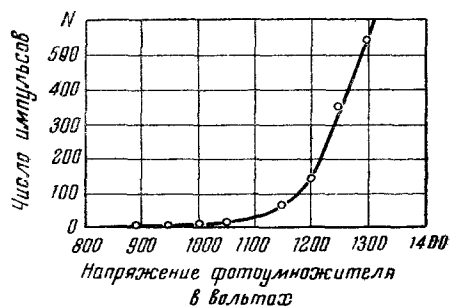


Рис. 8. Зависимость числа импульсов, вызываемых автоэлектронной эмиссией, от напряжения, питающего фотоумножитель (по Баю).

нуту от питающего напряжения, следует, что заметное возрастание автоэлектронной эмиссии начинается при 950—1000 в.

РАЗВИТИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ

Спектральные методы определения химического состава вещества находят в настоящее время широкое применение. На протяжении многих лет основным методом измерения интенсивности спектральных линий служил фотографический метод. Основными его недостатками являются медленность процесса измерения, трудоёмкость, известная дороговизна (в случае массовых измерений), и, наконец, погрешности, неизбежно свойственные фотографической фотометрии (в первую очередь вносимые зернистостью и неоднородностью фоточувствительного слоя пластинки, а также другими факторами).

В связи с необходимостью устранения недостатков фотографического метода, в последние годы развивались работы по применению фотоэлектрических методов в спектральном анализе. Среди них наибольшее распространение получили методы, основанные на применении фотоумножителей.

Первой по времени была работа С. Ф. Родионова⁷, которым описан спектрофотометр, предназначенный для измерения абсорбции и основанный на применении фотоумножителя Кубецкого. Эта работа была опубликована в 1939 г. В последующие годы работы подобного рода особенно умножились.

Весьма наглядно преимущества применения фотоумножителя по сравнению с фотопластинкой можно видеть, например, из работы Дайка и Гроссуайта¹⁷.

На рис. 9 представлена часть спектра железа. В средней части рисунка показана обычная, полученная фотографическим путём спек-

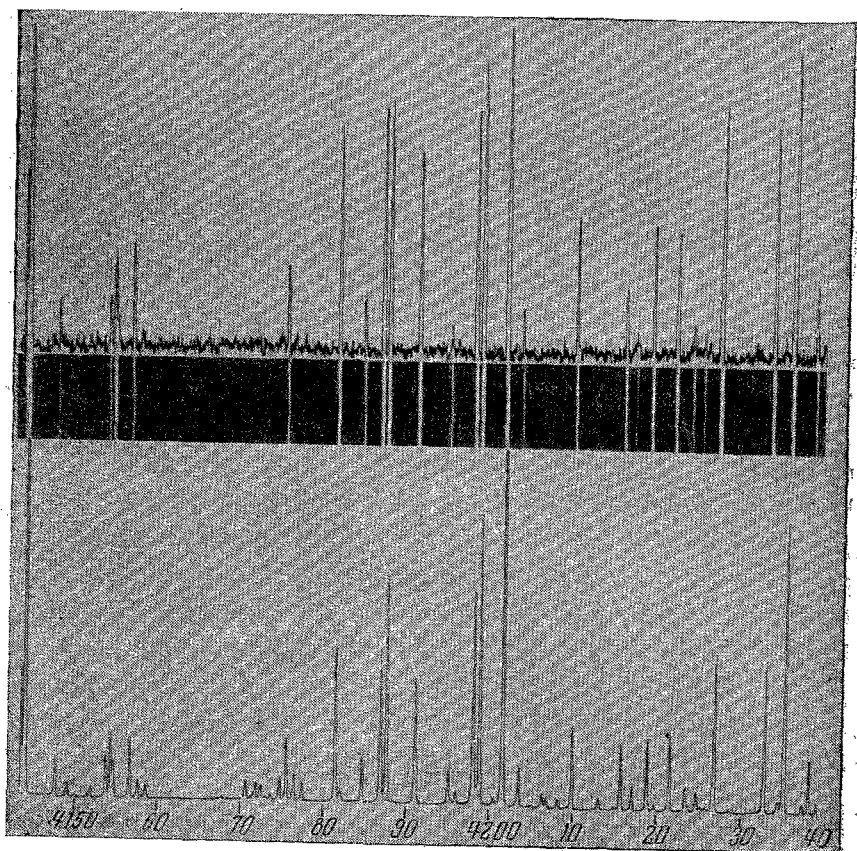


Рис. 9. Часть спектра железа. В середине показана спектрограмма, вверху — микрофотограмма, внизу фотоэлектрограмма.

трограмма, в верхней части её микрофотограмма. Короткие, хаотичного характера зубцы в нижней части микрофотограммы являются искажениями, обусловленными зернистостью фотоэмульсии, на которой фотографировалась спектрограмма.

На нижней половине того же рисунка показана фотоэлектрограмма, снятая при помощи фотоумножителя. Амплитуды записи пропор-

циональны интенсивности линий спектра, а искажения полностью отсутствуют.

Рис. 10 и 11 иллюстрируют разрешающую способность и чувствительность этого метода измерения. Разрешающая способность, определяемая дисперсией спектрографа, остаётся такой же, какая имеет место при фотографировании. Это видно из записи триплета 3100 Å железа (рис. 10), у которого линии отстоят друг от друга на 0,07 Å.

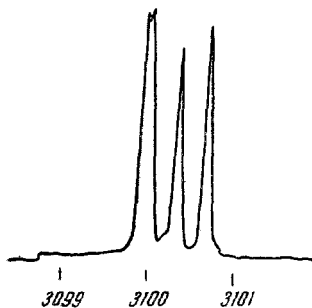


Рис. 10. Триплет железа 3100 Å (второго порядка).

Возможности метода в отношении чувствительности хорошо видны из рис. 11, на котором показаны четыре фотоэлектrogramмы линии ртути 4358 Å при различных уровнях чувствительности аппаратуры. Записи *A* и *B* сделаны без применения усилителя после фотоумножителя, *C* и *D* — с дополнительным усилителем постоянного тока. Чувствительность при записи кривой *D* была в 500 раз больше, чем при записи *A*. Таким образом, этим методом удаётся фиксировать как линию 4358 Å, так и линию 4390 Å,

несмотря на то, что последняя приблизительно в 40 000 раз слабее первой. Подобная чувствительность может быть достигнута при фотографической методике только ценой очень больших экспозиций.

Кроме указанных преимуществ, большое практическое значение имеют быстрота и простота анализа фотоэлектрическим методом. Трудно достижимая для фотографической методики степень автоматизации процесса измерений и непосредственный отсчёт сравнительно легко осуществимы в фотоэлектрическом методе.

В следующих параграфах мы рассмотрим некоторые общие вопросы, возникающие при применении фотоэлектрических методов спектрального анализа, и опишем некоторые наиболее интересные приёмы измерения.

НЕДОСТАТКИ МЕТОДА, ВЫЗЫВАЕМЫЕ ИСТОЧНИКОМ СВЕТА, И ИХ УСТРАНЕНИЕ

Как известно, концентрация исследуемого элемента C в пробе связана с интенсивностью F линий элемента в пробе выражением⁶⁵

$$F = aC^b, \quad (6)$$

где a — постоянная, характеризующая свойства линии, скорость испарения пробы и скорость диффузии паров, b — величина, зависящая от концентрации, но в некотором интервале концентраций могущая считаться постоянной. При малых интенсивностях $b = 1$. По мере роста интенсивности её значение уменьшается.

Основными источниками возбуждения спектра, применяемыми в спектральном анализе, являются пламя, дуга и искра. Пламя является наиболее старым и достаточно стабильным источником возбуждения для целей спектрального анализа, однако оно обладает наибо-

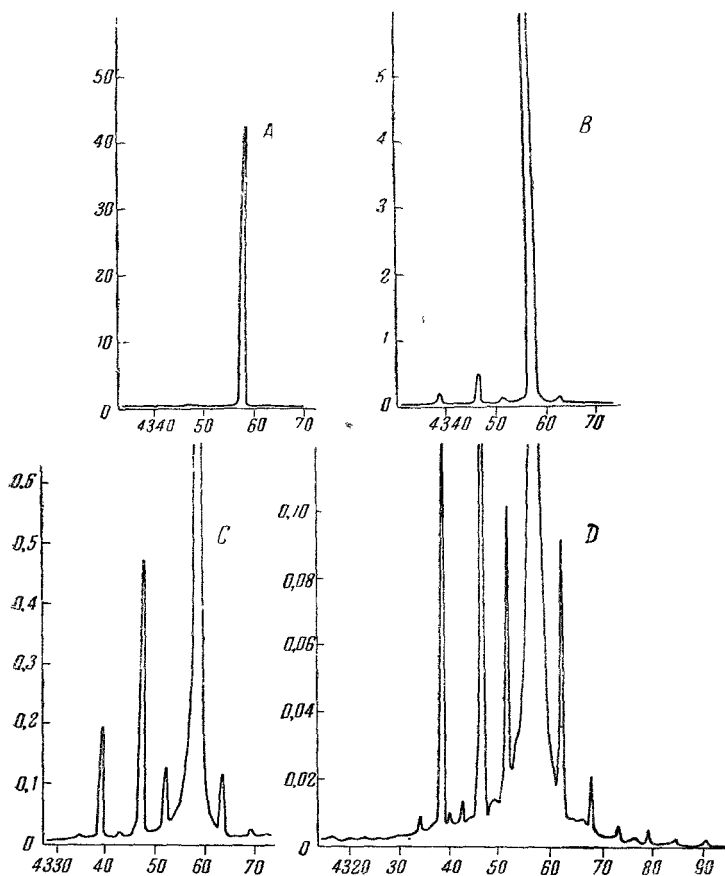


Рис. 11. Линия ртути 4358 Å, записанная при различных чувствительностях.

лее низкой температурой и позволяет получать только наиболее яркие линии.

Более высокотемпературным источником является дуга. В зависимости от применяемых электродов температура дуги лежит в пределах от 4100 до 7000° К. В последнее время обычно применяется дуга переменного тока, в частности, активизированная дуга переменного тока.

Осциллографирование интенсивности линии $ZnI\ 4811\ \text{\AA}$ параллельно с записью тока и напряжения на разрядном промежутке, произведённое для активизированной дуги переменного тока Абрамсоном³⁶ и Мандельштамом³⁶, показало, что интенсивность линий в спектре дуги меняется, в целом, параллельно изменению тока разряда, однако, вместе с тем, характерным является наличие случайных неправильных изменений в интенсивности линий. Аналогичная картина наблюдалась для дуги постоянного тока другими исследователями³⁵.

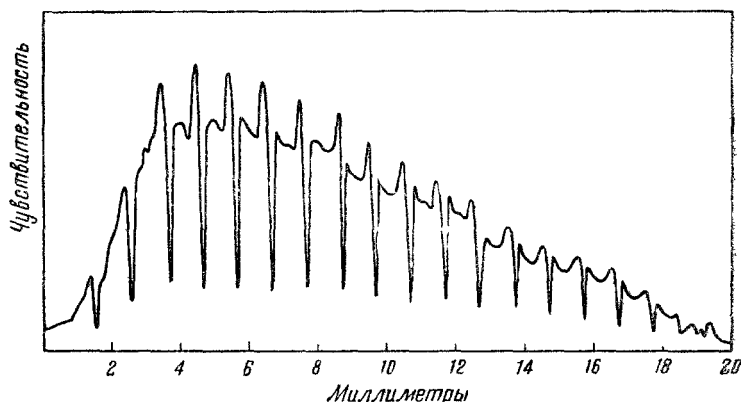


Рис. 12. Зонная характеристика фотокаатода фотоумножителя типа 931А.

Как можно предполагать, изменения интенсивности обусловлены вихревыми движениями газа в канале дуги. При этом происходит перемещение анодного и катодного пятен по поверхности электродов, ведущее к изменению длины и формы столба дуги. Такого рода нестабильность, неприятная и в случае фотографического метода, является ещё более существенной помехой при фотоэлектрическом методе.

Описанные изменения в дуге ведут к перемещению светового пятна на фотокатоде. Если это пятно достаточно мало, то результатом будут изменения фототока на выходе фотоумножителя, обусловленные, с одной стороны, неоднородностями зонной чувствительности фотокаатода, с другой стороны, свойствами фокусирующей оптики фотоумножителя. В фотоумножителях, обладающих электростатическим экраном в виде сетки перед окном фотокаатода, зонная характеристика фотокаатода получает дополнительные искажения, обусловленные наличием на фотокатоде теней от проводников электростатического экрана.

На рис. 12 изображена зонная характеристика катода фотоумножителя RCA 931А с электростатическим экраном перед фотокаатодом²⁰.

В то время как собственно зонная чувствительность фотокатода сравнительно равномерна, наличие зигзагообразной сетки-экрана перед окном фотокатода обуславливает зубцеобразный характер кривой. Очевидно, что наличие подобной зонной характеристики является недостатком, дополнительно усложняющим задачу фотоэлектрической регистрации интенсивности спектральных линий.

Наиболее «горячим» источником возбуждения спектральных линий является конденсированная искра — в ней возбуждаются линии всех наиболее трудно ионизируемых элементов. Температура искры зависит от силы протекающего тока и определяется режимом искры и параметрами контура. Температура искры может достигать $12\,000^\circ\text{K}$.

Большая плотность тока в искре и быстрота его нарастания являются причиной появления выбросов факелов — светящихся струй паров вещества, — которые имеют место в колебательной стадии разряда.

Осциллографирование хода интенсивности различных линий в искре, производившееся рядом исследователей^{20,35,36}, показывает, что несмотря на общую воспроизводимость тока от разряда к разряду, имеют место значительные колебания интенсивности линий. Лишь за сравнительно короткий период, длительностью в несколько секунд, среднее значение интенсивности можно считать достаточно постоянным.

Фотоэлектрический метод располагает возможностями для частичной нейтрализации этих факторов.

Значительное ослабление изменений интенсивности линий, имеющее место как в случае искры, так и в случае дуги, достигается усреднением или интегрированием импульсов фототока за некоторый промежуток времени. Применяя инерционный измеритель тока, каковым, например, является гальванометр с большим декрементом затухания, либо шунтируя короткопериодный гальванометр сопротивлением и добиваясь такой степени успокоения, при которой колебания гальванометра будут аperiodическими, получим усреднение импульсов тока, измеренных за некоторое время τ , необходимое для достижения положения равновесия, с требуемой степенью точности.

Этот метод был применен в рассматриваемой ниже работе Буттнера и Бревингтона¹⁶ и показал хорошие результаты. Примененный ими короткопериодный гальванометр был шунтирован шунтом Айртона, величина сопротивления которого равнялась половине внешнего критического сопротивления гальванометра.

Другая разновидность метода усреднения заключается в увеличении постоянной времени усилительной схемы, присоединенной к выходу фотоумножителя. При этом звено, состоящее из сопротивления R и емкости C , определяющее постоянную времени RC схемы, может быть включено как на входе¹⁸, так и на выходе²⁰ или в промежуточных каскадах усилительной схемы. Время, при котором показания выходного измерителя устанавливаются, зависит от требуемой

точности измерения. Например, показания достигают 95 % от истинного значения за время $\tau = 3RC$ секунд. Здесь R выражено в омах, а C в фарадах.

В ряде схем фотоэлектрического измерения интенсивности спектральных линий^{19,21} применяется метод интегрирования тока за некоторый промежуток времени. Этот метод заключается в следующем: фототок I_{ϕ} , протекающий в анодной цепи фотоумножителя, заряжает включённый в эту цепь конденсатор ёмкостью C . Если утечка конденсатора и шунтирующих его элементов схемы пренебрежимо малы, то по истечении времени τ после начала измерения тока I_{ϕ} напряжение на конденсаторе достигнет значения

$$U = \frac{I_{\phi} \tau}{C}. \quad (7)$$

В интересующем нас случае фототок I_{ϕ} является сложной функцией времени, определяемой как интегральное значение всех отдельных импульсов фототока за промежуток времени τ . При длительности τ в 10 — 20 секунд измерение может быть проведено со вполне удовлетворительной для практики точностью. Задача измерения сводится к определению величины напряжения U , что достигается применением чувствительного катодного вольтметра, обладающего высокоомным входом.

Для устранения недостатков, вызываемых перемещением столба дуги, иногда применяется матовая кварцевая пластинка, расположенная перед окном фотокатода¹⁹. В результате диффузного рассеяния света, падающего на пластинку, кривая чувствительности получается достаточно пологой, однако сама чувствительность существенно уменьшается.

Как дуга, так и искра являются мощными источниками электрических помех. Методы борьбы с этими помехами являются обычными в подобных случаях: максимальное подавление интенсивности помехи, ограничение её по спектру, применение тщательной экранировки как источника возбуждения (помехи), так и фотоэлектрической аппаратуры, а также применение фильтров в цепях питания, питание источника возбуждения и фотоэлектрической аппаратуры от отдельных источников.

УСТРАНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОНА НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА

Фон, создаваемый непрерывным спектром, ограничивает чувствительность и точность анализа при работе с линиями малой интенсивности, т. е. затрудняет определение малых концентраций.

Роль фона в понижении чувствительности анализа может быть проиллюстрирована рис. 13²¹, где в полулогарифмическом масштабе показана зависимость показаний прибора для искры и для дуги от концентрации молибдена.

Из рис. 13 следует, что уже начиная с концентраций в 0,1 % и менее, зависимость показаний прибора от концентрации приобретает для искры нелинейный характер, и чувствительность измерения концентраций меньше 0,1 % резко падает. Аналогичная картина наблюдается и в случае дуги однако в этом случае нелинейность кривой начинается с концентрации 0,01 %.

Нелинейность обеих кривых в значительной мере обусловлена маскирующим влиянием фона непрерывного спектра, излучение которого попадает на фотокатод одновременно с излучением измеряемой спектральной линии.

Понижение точности измерений, обусловленное влиянием фона, представлено на рис. 14²¹, где показана средняя ошибка измерения процентного содержания хрома в образце.

В случае искры, начиная с концентраций в несколько процентов и приблизительно до концентрации в 0,07 %, точность измерения

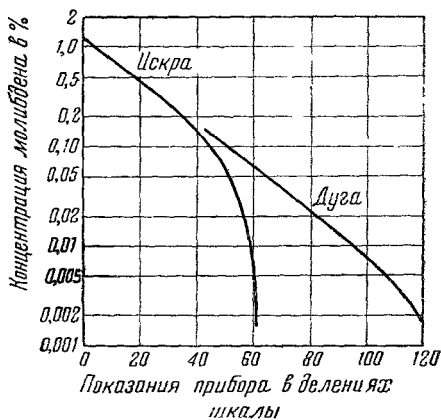


Рис. 13. Рабочие кривые для молибдена, содержащегося в железном сплаве. Кривые показывают роль фона при использовании в качестве источников возбуждения искры и дуги.

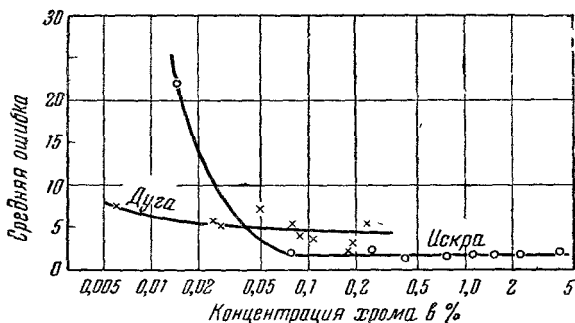


Рис. 14. Погрешность анализа в зависимости от величины концентрации анализируемого элемента. Каждая точка соответствует величине средней ошибки, определённой в результате 20 измерений одной и той же пробы.

составляет 2 %, но с дальнейшим понижением концентрации средняя ошибка резко растёт, а следовательно, точность измерения резко

падает. Для дуги точность измерения при больших концентрациях составляет около 5 %, с понижением концентрации до 0,005 % она падает лишь немного.

Таким образом, при измерении малых концентраций очевидно преимущество дуги перед искрой.

Уменьшение яркости фона по сравнению с яркостью линии может быть достигнуто увеличением дисперсии спектрографа, а также

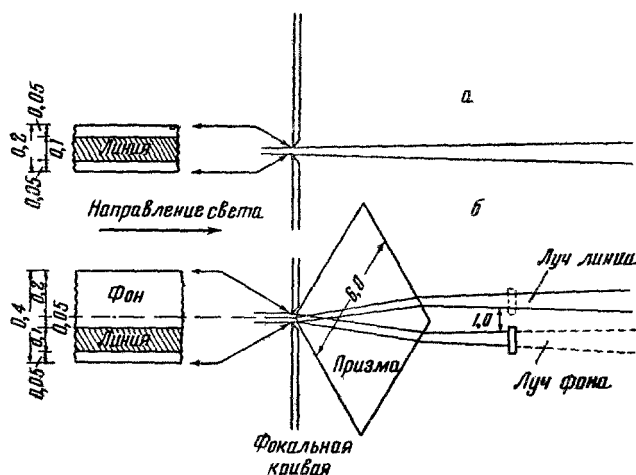


Рис. 15. Детали выходной щели: а — без компенсации фона; б — с компенсацией фона. Размеры в миллиметрах.

выбором оптимальной ширины щели, при которой получается наилучшее соотношение между яркостью и шириной линий и яркостью фона⁶⁵.

Другой путь уменьшения влияния фона, применимый только в случае фотоэлектрического метода, заключается в компенсации фототока, вызываемого фоном. Для этого используется следующий приём.

Выходная щель, расположенная относительно измеряемой линии так, как показано на рис. 15, а, увеличивается вдвое, и линия располагается в одной половине щели (рис. 15, б). Применяя оптический затвор, позволяющий попеременно открывать одну половину щели и закрывать другую, можно поочерёдно направлять на фотокатод либо излучение линии и фона, либо только излучение фона. Синхронно с переключением затвора в анодной цепи фотоумножителя производится переключение полярности конденсатора, интегрирующего фототок, и таким путём, если не полностью, то в значительной мере, компенсируется влияние фона от обеих половин щели в установках для автоматического спектрального анализа^{1.,21}.

Эффективность этого метода видна из рис. 16 где показаны кривые зависимости показаний прибора от концентрации никеля при наличии компенсации фона и в отсутствии компенсации.

РОЛЬ ТЕМНОВОГО ТОКА И ОСЛАБЛЕНИЕ ЕГО ВЛИЯНИЯ

Темновой ток фотоумножителя оказывает при измерении слабых фототоков такое же маскирующее действие, какое оказывает непрерывный спектральный фон. Снижение темнового тока охлаждением, дающее радикальные результаты, как уже указывалось выше, технически является весьма неудобным, тем более, что для задач спектрального анализа обычно оказывается достаточным понижение темнового тока на 1—2 порядка (имеются в виду фотоумножители с $[Sb - Cs]$ фотокатодом). Поэтому в аппаратуре для промышленного или полупроизводственного применения чаще употребляются просто компенсация или исключение постоянной составляющей темнового тока.

Разделительная ёмкость предохраняет сетку входной лампы усилителя от попадания на неё постоянной составляющей анодного тока фотоумножителя, в том числе и темнового тока. Поскольку, однако, через конденсатор проходят флуктуации темнового тока, которые затем усиливаются усилителем, то для уменьшения их влияния применяется ограничение спектра флуктуаций путём сужения полосы пропускания усилителя.

Использование этого способа исключения темнового тока, разумеется, предусматривает, что световой поток должен быть модулирован. Последнее обстоятельство в ряде случаев является неудобным или нежелательным и, следовательно, ограничивает возможность применения рассматриваемого способа. Однако, например, в случае использования в качестве источника возбуждения дуги переменного тока или искры световой поток бывает модулирован уже самим источником возбуждения. Частота модуляции в этом случае равна удвоенной частоте f переменного тока, питающего дугу.

Для ограничения спектра флуктуаций могут быть применены любые методы селективного усиления низкой частоты. Простейшим способом является применение обычных резонансных усилителей,

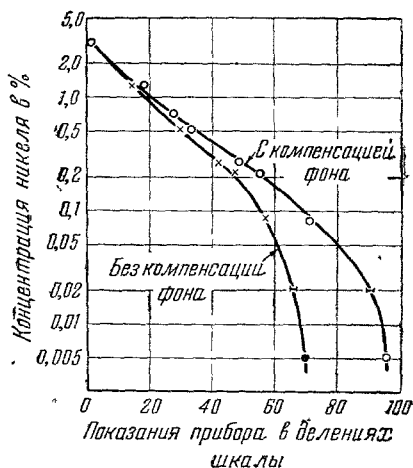


Рис. 16. Рабочие кривые для никеля при наличии и отсутствии компенсации фона. Достигнута 60%-ная компенсация фона.

настроенных на частоту $2f$. Однако контура, состоящие из L и C , имеют на низких частотах большие декременты затухания, поэтому лучшие результаты даёт использование усилителей с отрицательной обратной связью, основанных на применении параллельных Т-фильтров, состоящих из R и C ^{20,66,67,68,69}. Такие усилители обладают большой селективностью и могут быть выполнены на очень низкие частоты.

Принципиальная схема однокаскадного усилителя этого типа показана на рис. 17. Достижимая при этом ширина полосы пропускания составляет приблизительно 2—3 гц на частоте 120 гц (рис. 18).

При использовании фотоумножителя, обладающего темновым током в $1 \cdot 10^{-9} \text{ а}$, наличие полосы пропускания усилителя шириной в 2 гц позволяет снизить флуктуации темнового тока до величины $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ а}$ (при $M = 10^5$).

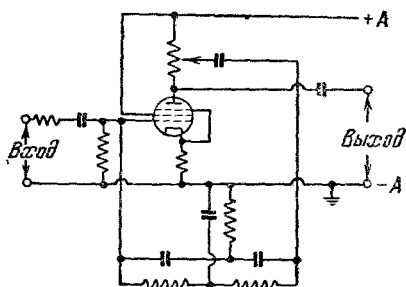


Рис. 17. Схема однокаскадного усилителя с отрицательной обратной связью, обладающего параллельным Т-фильтром из R и C .

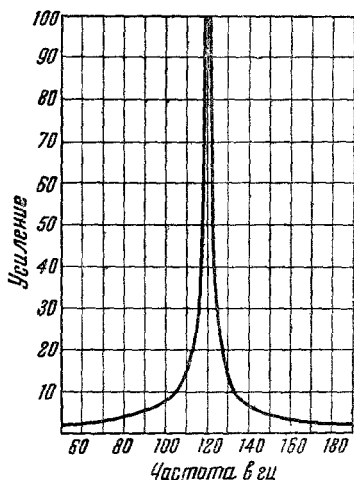


Рис. 18. Кривая селективности усилителя с отрицательной обратной связью, обладающего параллельным Т-фильтром из R и C , показанного на рис. 17.

Необходимым условием эффективного использования подобных схем является требование достаточной стабильности частоты сети переменного тока.

Другим видом резонансных усилителей являются усилители, основанные на использовании механического резонанса. В качестве фильтрующего элемента здесь применяется камертон или вибратор язычкового частотомера. Усилители с фильтрами этого типа позволяют получать очень узкие полосы пропускания. Они также нашли применение в фотоэлектрической аппаратуре спектрального анализа⁷⁰.

Компенсация постоянной составляющей темнового тока с одновременным ограничением спектра флуктуаций применяется в аппаратуре, основанной на регистрации или усилении постоянного тока.

Обычно в простейших случаях применяются два фотоумножителя: один — для анализируемой линии, другой — для линии сравнения (линии внутреннего стандарта). Оба фотоумножителя включаются так, что внутренние сопротивления участков «последний каскад — анод» и сопротивления анодной нагрузки являются плечами моста.

Если фотоумножители обладают достаточно идентичными параметрами и, в частности, $I_{T1} = I_{T2}$, то баланс моста не будет нарушен

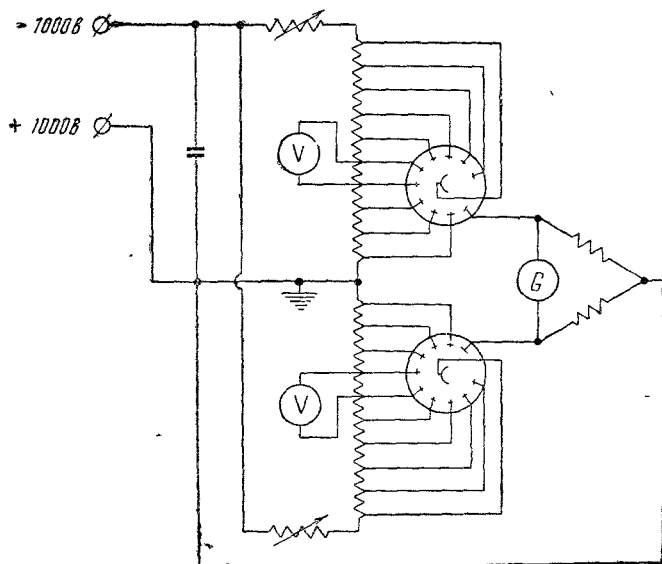


Рис. 19. Схема взаимной компенсации темновых токов двух фотоумножителей.

за счёт темнового тока. Так как практически, однако, весьма трудно подобрать пару фотоумножителей, обладающих одинаковым темновым током, то уравнивание темновых токов достигается регулировкой напряжения, подаваемого на каждый фотоумножитель. При этом, конечно, должна нарушаться идентичность чувствительностей обоих фотоумножителей, что необходимо учитывать.

На рис. 19 приведена одна из схем такого рода.

Что касается флуктуаций темнового тока и фототока, то они практически ограничиваются только инерцией гальванометра, включённого в диагональ моста. Полоса частот, пропускаемых системой гальванометра, характеризуется выражением

$$\Delta f \approx \frac{1}{T_0}, \quad (8)$$

где T_0 — собственный период колебаний подвижной системы гальванометра в секундах, а Δf — полоса частот в герцах.

В тех случаях, когда в диагональ моста включён катодный вольтметр, полоса пропускания определяется либо периодом колебаний выходного измерителя, либо, если этот период мал, постоянной времени RC входа катодного вольтметра. В последнем случае

$$\Delta f \cong \frac{1}{2RC}, \quad (9)$$

где Δf — в герцах, R — в омах и C — в фарадах. Для получения требуемой полосы пропускания параллельно входу катодного вольтметра подключается необходимая ёмкость C .

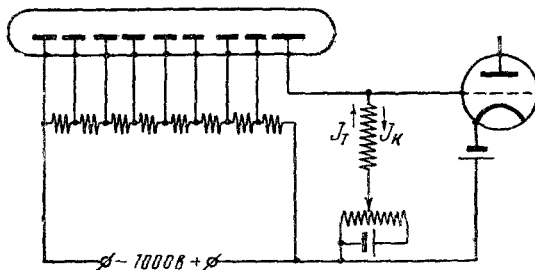


Рис. 20. Схема компенсации темнового тока фотоумножителя за счёт постороннего источника постоянного тока.

Другой способ компенсации постоянной составляющей темнового тока состоит в том, что темновой ток фотоумножителя компенсируется постоянным током от некоторого постороннего источника (рис. 20).

Недостатком рассмотренных выше методов компенсации является зависимость степени компенсации

от постоянства темнового тока. Кубецким⁷¹ был осуществлён метод компенсации темнового тока и измерения слабых световых потоков, названный им интегрально-балансным, к которому близок также метод, применённый позднее Саундерсоном и др.^{19,21} для исключения фона непрерывного спектра и темнового тока. Для этого Кубецким применяются два конденсатора одинаковой ёмкости, осуществляющие интеграцию темнового тока и фототока (или фототоков от измеряемого и эталонного источников). Измерение происходит путём сравнения накопленных обоими конденсаторами зарядов. Саундерсон для этой цели использует один конденсатор.

Как у Кубецкого, так и у Саундерсона в известной мере достигается исключение непостоянства темнового тока.

Способ с использованием одного конденсатора, схема которого приведена на рис. 21, имеет преимущество в том отношении, что исключается ошибка из-за неидентичности конденсаторов (неравенство ёмкостей и утечек). Промежутки времени, в течение которых конденсатор заряжается от фототока линии и (с обратным знаком) от темнового тока или от темнового тока и фототока фона, чередуются с достаточной частотой в течение одного измерения. Этим достигается приблизительное равенство влияния темнового тока в про-

цессе заряда конденсатора от линии и фона. Число чередований равняется 10, длительность каждого акта зарядки — 1 секунде; длительность зарядки в течение одного цикла измерения равна 20 секундам.

При надлежащей точности работы механической системы и электрических контактов переключателей этот метод следует считать значительно лучшим, чем компенсация путём ручной регулировки величины компенсирующего тока.

В фотометрических схемах такого рода, где мерой величины измеряемого светового потока является разность потенциалов на некотором конденсаторе, включённом одновременно в цепи анода фотоумножителя и сетки первой усилительной лампы, необходимо, учитывая высокое качество изоляции конденсатора, замыкать нако-

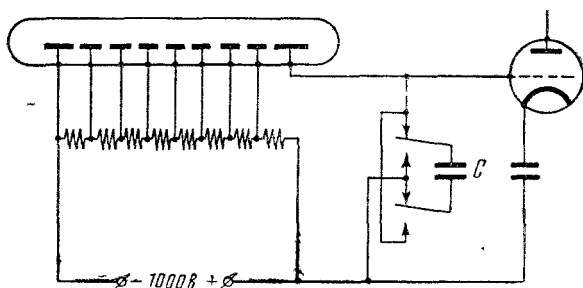


Рис. 21. Схема автоматической компенсации темного тока фотоумножителя.

ротко конденсатор после каждого цикла измерения, давая предыдущему заряду полностью стечь. В тех случаях, когда осуществляется усиление постоянного тока⁷², весьма важным является качество изоляции анода фотоумножителей и неизменность величины утечки.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Современные методы количественного спектрального анализа основаны на измерении относительной, а не абсолютной интенсивности спектральных линий. Для определения концентрации анализируемого элемента (элемента примеси) измеряется отношение интенсивности анализируемого элемента к интенсивности линии элемента сравнения (внутреннего стандарта), содержащегося в этой же пробе. В качестве элемента сравнения выбирают либо основной элемент пробы, либо специально вводимый в одних и тех же количествах дополнительный элемент.

Если, при таком методе, линии, интенсивность которых сопоставляется, гомологичны, то изменение интенсивности возбуждения спектра, которое имеет место при пользовании такими источниками, как дуга переменного тока или искра, не будет сказываться на относительной интенсивности сравниваемых линий.

На основании выражения (6) получим для отношения средних значений интенсивностей анализируемой линии $F_{ан}$ и $F_{ср}$ линии сравнения:

$$\frac{F_{ан}}{F_{ср}} = \frac{a}{F_{ср}} C^b = a' C^b, \quad (10)$$

или

$$\lg \frac{F_{ан}}{F_{ср}} = b \lg C + \lg a'. \quad (11)$$

Логарифм концентрации линейно зависит от логарифма отношения интенсивностей сравниваемых линий.

Концентрации анализируемых элементов могут различаться между собой на несколько порядков. Поэтому весь диапазон измеряемых концентраций для одной и той же анализируемой линии обычно разбивают на несколько поддиапазонов, причём, чтобы результаты измерения отношений интенсивностей были более точны, используют для сопоставления ближайшие по интенсивности гомологичные линии элемента сравнения.

Хотя практически возможно осуществить не только быструю поочерёдную подачу сравниваемых линий на один и тот же фотокатод, но даже одновременную их подачу (применяя, например, метод модуляции их различной частотой), обычно всё же для каждой линии используют отдельный фотоумножитель. Таким образом, как минимум одновременно применяются два фотоумножителя. При переходе к исследованию другого анализируемого элемента или другой, сильно отличающейся по величине, концентрации одного и того же элемента осуществляют перемещение фотоумножителя анализируемого элемента и фотоумножителя элемента сравнения.

На направляющих, по которым перемещаются фотоумножители, в местах соответствующих линий располагаются щели, положения которых определяются заранее. Всё же при этом требуется окончательная точная юстировка фотоумножителя перед щелью с помощью соответствующих регулировочных винтов. Поэтому в тех случаях, где скорость анализа имеет первостепенное значение, а концентрации анализируемых элементов лежат в известных пределах, используется один фотоумножитель для линии сравнения и по одному фотоумножителю для всех анализируемых линий. Измерение интенсивности всех линий происходит одновременно.

Измерение отношения интенсивностей сводится к измерению отношения соответствующих фототоков или напряжений и внесению поправки на спектральную чувствительность фотоумножителей.

Наиболее распространённым и простым методом является метод непосредственного отсчёта. При этом методе измерительный прибор, включённый, например, аналогично схеме рис. 19, может быть непосредственно отградуирован на концентрацию анализируемого эле-

мента. Такого типа установка описана, например, Нахстоллом и Брайаном¹⁸.

Схема работает по принципу разбаланса моста. Зависимость напряжения разбаланса моста $U_{\text{кв}}$, фиксируемого катодным вольтметром (на схеме рис. 19 обозначенного буквой G), выражается формулой

$$\lg \left(\frac{U_{\text{кв}}}{R_{\text{ср}} I_{\text{фср}}} + 1 \right) = b \lg C + \lg a' - \lg \frac{\gamma_{\text{ср}}}{\gamma_{\text{ан}}}, \quad (12)$$

где $I_{\text{фср}}$ — фототок фотоумножителя линии сравнения,

$\gamma_{\text{ср}}$ и $\gamma_{\text{ан}}$ — соответственно интегральные чувствительности фотоумножителей линии сравнения и анализируемой линии,

$R_{\text{ср}}$ — сопротивление в анодной цепи фотоумножителя линии сравнения.

Переход от одного анализируемого элемента к другому происходит путём перемещения фотоумножителя вдоль спектра. Определение 8 элементов одной пробы выполняется этим прибором за 4 минуты.

В таблице II приведены максимальные и средние отклонения для 15 измерений, сделанных с помощью этого прибора на протяжении двух недель.

Таблица II

	Максимальное (%)	Среднее (%)
Отклонение от средней величины напряжения на выходе прибора	0,11	0,07
Отклонение от установленного про- цента алюминия (5,9%)	0,18	0,12
Процент ошибки	3,1	2,0

Одним из недостатков метода прямого отсчёта является необходимость переградуировки шкалы прибора при замене фотоумножителя. Это очевидно из формулы (12).

Преимущественное применение в фотоэлектрической аппаратуре спектрального анализа находит нулевой метод^{16,19,20,21}. В установке, описанной Буттнером и Бривингтоном¹⁶, величина процента концентрации анализируемого элемента определяется из отношения межкаскадных напряжений двух фотоумножителей (для анализируемой линии и линии сравнения), которая устанавливается при балансе моста путём изменения напряжения на одном из фотоумножителей.

Зависимость межкаскадных напряжений фотоумножителя анализируемой линии $U_{ан}$ и фотоумножителя линии сравнения $U_{ср}$ от концентрации анализируемого элемента выражается формулой

$$\lg \frac{U_{ср}}{U_{ан}} = \frac{2}{n} (b \lg C + \lg a'), \quad (13)$$

где n — число каскадов вторично-электронной эмиссии. Вольтметр, измеряющий межкаскадное напряжение, может быть непосредственно проградуирован в процентах концентрации измеряемого элемента.

По данным авторов, для проб, содержащих алюминий с концентрацией в пределах 0,009—0,18%, средняя ошибка измерения (по сравнению с градуировкой) составляла 7,2%, а для проб с концентрацией 5,6—10,2% средняя ошибка была 4,7%.

Кесслер и Вольф²⁰ также осуществили прибор с нулевым методом. Их схема, изображённая на рис. 22, отличается большой чувствительностью и большой точностью измерений. Это достигнуто ценой усложнения аппаратуры, что, однако, вполне оправдывается как упомянутыми выше качествами, так и простотой измерений.

Схема содержит две симметричные половины, каждая из которых состоит из фотоумножителя, предварительного усилителя с делителем напряжения на входе, применяемым при измерении интенсивных линий (во избежание искажений), калиброванного делителя напряжения, предназначенного для измерения отношения $F_{ан}/F_{ср}$, усилителя с отрицательной обратной связью с полосой пропускания порядка 2—3 гц на частоте 120 гц, буферного усилителя и детектора.

Схема работает на переменном токе, используя модуляцию света дуги на частоте 120 гц. Детектированные напряжения обеих половин схемы включаются навстречу друг другу и заряжают конденсатор большой ёмкости, напряжение которого подаётся на катодный вольтметр. Катодный вольтметр используется в качестве нулевого индикатора. Постоянство напряжения, питающего фотоумножители (1263 в), обеспечивается с точностью 0,02%, что необходимо для получения высокой точности измерений.

Перемещение калиброванного делителя напряжения, расположенного в канале, измеряющем исследуемую линию, фиксируется нулевым положением выходного индикатора. Отношение $p = \frac{R_{ан}}{R_{ср}}$ сопротивлений калиброванных делителей, расположенных в каналах анализируемой линии и линии сравнения, будет пропорционально отношению интенсивностей анализируемой линии к линии сравнения, т. е. $F_{ан}/F_{ср}$.

Зависимость отношения $R_{ан}/R_{ср}$ от концентрации анализируемого элемента выражается формулой

$$\lg \frac{R_{ан}}{R_{ср}} = b \lg C + \lg a' - \lg \frac{\gamma_{ср} K_{ср}}{\gamma_{ан} K_{ан}}, \quad (14)$$

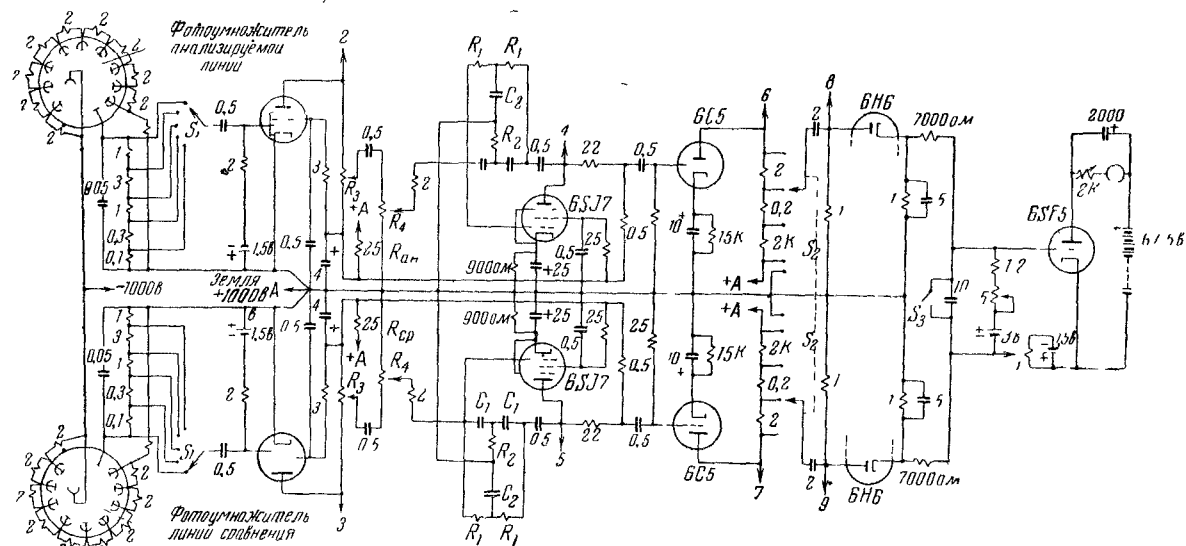


Рис. 22. Схема для измерения отношения интенсивностей анализируемой линии и линии сравнения, использующая усилители переменного тока с узкополосными фильтрами. Значения величин R и C даны соответственно в мегамах и микрофарадах.

где $K_{\text{ср}}$ и $K_{\text{ан}}$ — коэффициенты усиления участков «вход усилителя — сопротивление R » каждого канала. В этой схеме предъявляются высокие требования к стабильности работы усилителей и к постоянству чувствительности фотоумножителей.

Рассмотренная аппаратура применялась для количественного анализа хрома в стали. В качестве источника возбуждения была использована воздушная конденсированная прерываемая искра, питавшаяся от напряжения в 14 000 в.

Авторы отмечают большую роль утомляемости фотоумножителей, влекущей за собой изменение их интегральной чувствительности. Для уменьшения утомляемости при измерении интенсивных спектральных линий всегда следует ослаблять фототок фотоумножителей, ограничивая его максимальным значением в 1 $\mu\text{а}$ путём применения нейтральных фильтров. Другая мера, рекомендуемая авторами для уменьшения влияния утомляемости, — предварительная засветка фотоумножителя в течение нескольких минут светом от искрового источника.

Сопоставление результатов химического анализа с анализом, выполненным посредством этой аппаратуры, показало, что различие в результатах обоих анализов составляет от 1 до 2,8%, при концентрации хрома, соответственно, от 2,95 до 0,82%.

Как будет показано далее, анализ погрешностей при пользовании фотоэлектрической аппаратурой спектрального анализа заставляет считать, что основные причины погрешностей лежат не в фотоэлектрической аппаратуре, а в источниках возбуждения.

Недостатками рассмотренной выше фотоэлектрической аппаратуры являются длительность измерений, невозможность одновременного измерения концентраций всех анализируемых элементов пробы сразу и неудобства, вносимые перемещением фотоумножителей.

Задачи промышленности требуют дальнейшего ускорения и упрощения техники измерения. Это возможно лишь в результате максимальной автоматизации процесса анализа.

Саундерсон и др.¹⁹ осуществили установку для автоматического количественного спектрального анализа, предназначенную для исследования магнитных сплавов в заводской лаборатории. Установка позволяет производить анализ одновременно семи компонент сплава. Длительность измерения составляет 40 секунд, и весь промежуток времени с момента отправки из цеха пробы плавки до обратного получения результата по семи элементам оказывается не более 5 минут. Производительность установки характеризуется цифрами: 4000 проб и 20 000 количественных определений за месяц.

Выше уже были показаны методы компенсации фона и темнового тока, которые применяются в этой установке. Основные технические принципы автоматизации измерений можно уяснить из рис. 23.

S — спектрограф с вогнутой решёткой. Свет от анализируемой линии и линии сравнения через выходные щели попадает на соответствующие фотоумножители $\Phi_{\text{ан}}$ и $\Phi_{\text{ср}}$. Фототоки $I_{\Phi_{\text{ан}}}$ и $I_{\Phi_{\text{ср}}}$ за-

ржают конденсаторы C_1 и C_2 в течение того времени, когда оптический затвор, не показанный на рисунке, пропускает свет на соответствующий фотоумножитель. После прекращения периода возбуждения переключатели B одновременно замыкаются и конденсаторы C_1 и C_2 начинают разряжаться на сопротивления R_1 и R_2 , являющиеся входными сопротивлениями двух усилителей постоянного тока (на схеме усилители условно показаны в виде двух триодов). В тот мо-

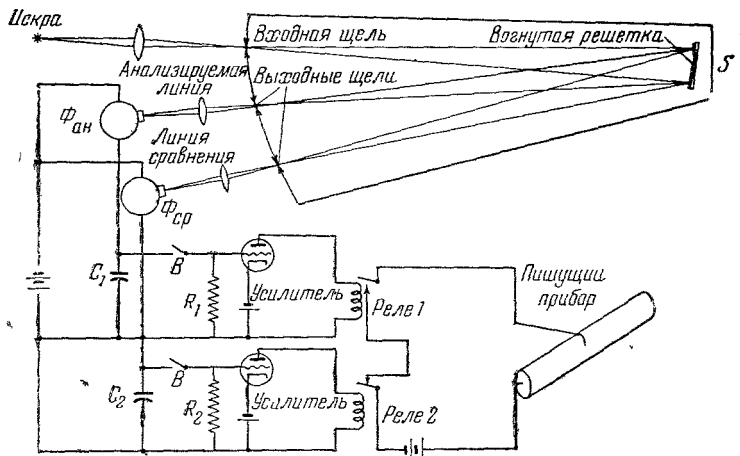


Рис. 23. Принципиальная схема измерения отношения интенсивностей двух сравниваемых спектральных линий (19).

мент, когда напряжение на входе соответствующего усилителя падает до некоторого фиксированного значения U_k , например до 1 вольта, срабатывает реле, расположенное на выходе усилителя. Если обеспечены такие условия измерения, при которых $I_{\Phi_{ср}} > I_{\Phi_{ан}}$, то напряжение на конденсаторе C_1 достигнет значения U_k раньше, чем напряжение на конденсаторе C_2 .

Перед началом измерения реле 1 разомкнуто, а реле 2 замкнуто. Поэтому в результате срабатывания реле 1 начинает писать перо самописца, лента которого движется с постоянной скоростью. При срабатывании реле 2 запись прекращается. В результате на ленте фиксируется прямая линия, длина которой пропорциональна отрезку времени Δt между моментами срабатывания реле 1 и 2.

Так как на основании формулы разряда конденсатора

$$U_k = Ue^{-\frac{t}{RC}}$$

(U — начальное напряжение на конденсаторе, равное $U_{ан}$ для C_1 и $U_{ср}$ для C_2), времена, протекшие до достижения конденсаторами конечного потенциала U_k , равны

$$t_1 = R_1 C_1 \lg \frac{U_{ан}}{U_k} \quad \text{и} \quad t_2 = R_2 C_2 \lg \frac{U_{ср}}{U_k},$$

то, считая $R_1 = R_2 = R$ и $C_1 = C_2 = C'$, отрезок Δt равен:

$$|\Delta t| = RC' \lg \frac{U_{ан}}{U_{ср}}. \quad (15)$$

Так как

$$\frac{F_{ан}}{F_{ср}} = \frac{\gamma_{ср}}{\gamma_{ан}} \cdot \frac{U_{ан}}{U_{ср}},$$

то

$$|\Delta t| = RC' \lg \frac{F_{ан} \gamma_{ан}}{F_{ср} \gamma_{ср}}.$$

На основании формулы (11) получим.

$$|\Delta t| = RC' \left(b \lg C + \lg a' + \lg \frac{\gamma_{ан}}{\gamma_{ср}} \right). \quad (16)$$

Логарифм концентрации элемента пропорционален времени, т. е. длине прочерченной прямой. Согласно этой формуле строятся градуировочные кривые для каждого элемента.

Из формулы (16) видно, что при смене фотоумножителей или изменении их чувствительности график $|\Delta t| = f(\lg C)$ перемещается параллельно самому себе, угловой же коэффициент bRC' остается без изменений и, следовательно, градуировка прибора легко восстанавливается. На практике зависимость $|\Delta t| = f(\lg C)$ оказывается не совсем линейной, что объясняется неполной компенсацией фона.

Полная схема установки много сложнее, чем приведенная выше принципиальная схема. Для усиления фототоков восьми фотоумножителей используются восемь идентичных усилителей с отрицательной обратной связью. Электромеханическая часть состоит из сложной системы реле и коммутаторов. Вся установка вместе со спектрографом смонтирована в виде единого агрегата. Рис. 24 показывает систему расположения оптических деталей и фотоумножителей. (Кроме одновременного анализа семи элементов, во вторую очередь может быть сделан анализ еще трех элементов).

В таблице III приведены цифры погрешностей измерения с этой аппаратурой для различных концентраций некоторых элементов.

Недостатками этой установки являются трудность поддержания постоянства нуля усилителей, наличие сложной многоконтактной элек-

троемеханической системы, а также необходимость пользования линейкой и градуировочными кривыми для определения результатов измерения.

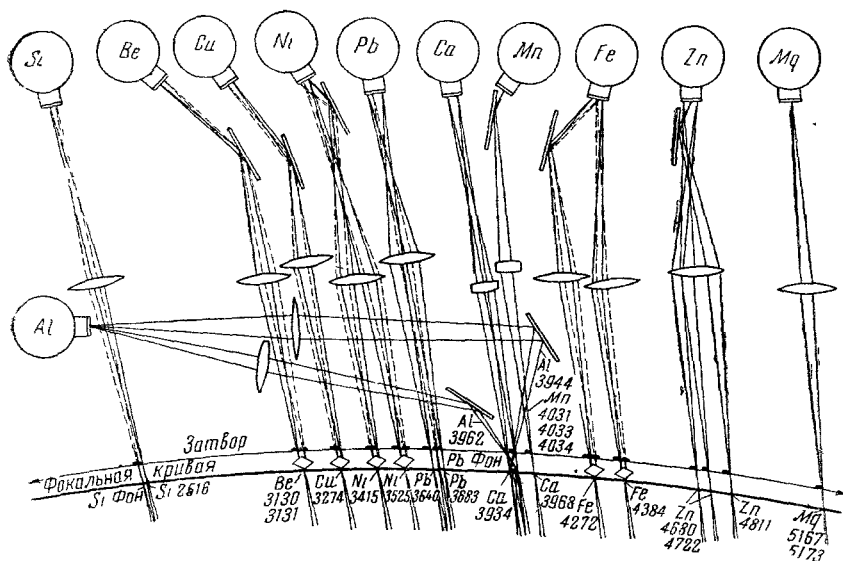


Рис. 24. Схема расположения одиннадцати фотоумножителей, оптических деталей и хода лучей в установке¹⁹.

Карпентер и др.²¹ осуществили автоматическую установку для спектрального анализа, позволяющую получать сразу готовый резуль-

Таблица III

Элемент	Концентрация в %	Погрешность измерения в %
Mn	0,30	1,9
Si	0,008	15,4
	0,046	8,0
	0,13	2,7
Cu	0,008	5,4
	0,04	3,1
	0,21	3,5
Be	0,0001	21,1
	0,0025	5,8

тат анализа непосредственно по шкале прибора в значениях концентрации элемента. В этой установке использованы многие существенные

черты установки Саундерсона, как, например, способ автоматической компенсации темнового тока и фона; поправки же на влияние некомпенсированного фона внесены непосредственно в градуировку шкалы прибора.

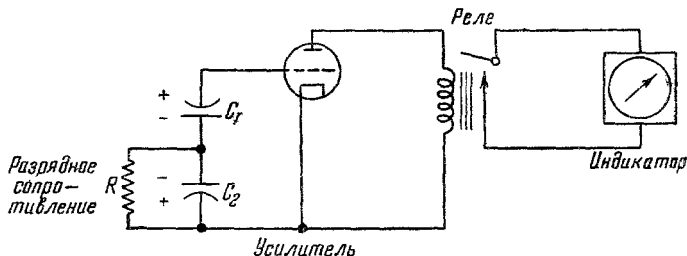


Рис. 25. Принципиальная схема измерения отношения интенсивностей двух сравниваемых спектральных линий в установке с непосредственным автоматическим отсчетом⁽²¹⁾.

Основное отличие состоит в способе включения конденсаторов и в методе индикации. Заряженные фототоками $I_{\text{фан}}$ и $I_{\text{фср}}$ конденсаторы C_1 и C_2 автоматически включаются так, как это показано на рис. 25. Конденсатор элемента сравнения C_2 , напряжение на котором выше напряжения на конденсаторе C_1 , разряжается на сопротивление R . Одновременно со включением конденсаторов начинается вращение диска с нанесенной на нём шкалой концентраций анализируемого элемента (рис. 26). Скорость вращения диска—1 оборот за 10 секунд.

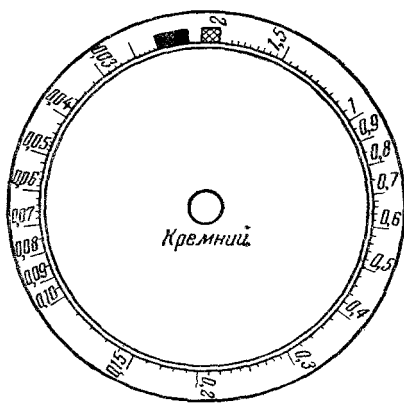


Рис. 26. Вид градуировки шкалы прибора, непосредственно фиксирующего концентрацию анализируемого элемента.

По достижении разностью обих конденсаторов определённой величины происходит срабатывание реле и диск останавливается. По аналогии с формулой (15)

$$|t| = RC_2 \lg \frac{U_{\text{ан}}}{U_{\text{ср}}},$$

откуда, на основании формулы (11),

$$|t| = RC_2 \left(\lg C + \lg a' + \lg \frac{\gamma_{\text{ан}}}{\gamma_{\text{ср}}} \right). \quad (17)$$

Угол поворота диска пропорционален времени разряда конденсатора C_2 , в свою очередь пропорциональному концентрации элемента, согласно формуле (17).

Время разряда конденсатора C_2 позволяет фиксировать два логарифмических цикла концентраций, т. е. отношение $C_{\max}$ к $C_{\min}$ составляет 100:1. Поправка на фон вносится в градуировку шкалы на основании экспериментальных данных.

В таблице IV приведены цифры, характеризующие чувствительность и точность этой установки.

Таблица IV

Элемент	Длина волны в Å	Искра		Д у г а		
		Диапазон измеряемых концентраций в %	Ошибка измерения в %	Диапазон измеряемых концентраций в %	Ошибка измерения в %	Концентрация, фиксируемая с точностью до 25%
N ₁	3414	0,05—5,0	2,0	0,01—0,2	7	0,004
Cr	4254	0,05—5,0	1,5	0,005—0,2	5	0,001
Si	2881	0,07—5,0	2,5	0,02—0,5	6	0,007
Mn	2933	0,05—5,0	3,0	0,02—2,0	9	0,01
Cu	3274	0,01—1,0	2,0	—	—	—
Mo	3864	0,04—5,0	2,5	0,002—0,2	6	0,001
Al	3944	0,04—5,0	2,5	0,005—0,1	5	0,002
Sn	3175	—	—	0,01—0,5	7	0,005

Основными факторами, определяющими инструментальную точность, являются стабильность усилителя и реле, точность времени срабатывания реле, величина утечки конденсатора, ошибка отсчёта по шкале. По мнению авторов, ошибки распределяются следующим образом: ошибка в определении времени (при конденсаторе ёмкостью в 0,1 мкф и утечке, равной 50 000 мегом) — 0,6%; ошибка за счёт нестабильности схемы (дрейфа нуля усилителя) и нестабильности коэффициента усиления — 0,6%; время запаздывания при срабатывании реле — 0,01 секунды; шкала позволяет производить отсчёт с точностью 1%, т. е. является наибольшим источником инструментальных погрешностей. Однако всё же ещё большими оказываются спектрохимические погрешности.

Спектрохимическая точность анализа зависит от источника света. В качестве источников света применялись конденсированная искра, питаемая напряжением в 25 000 в, и дуга переменного тока, питаемая от трансформатора 2200 в. Суммарная величина экспериментальных

ошибок приводилась уже на рис. 14 и позволяет считать, что точность измерений, выполняемых с установкой такого типа, определяется в первую очередь её спектроскопической точностью.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Хлебников, Успехи Физич. Наук **24**, 3, 358 (1940).
2. Н. О. Чечик, Заводская лаборатория **13**, 12, 1440 (1947).
3. С. Ю. Лукьянов, «Фотоэлементы», Изд. АН СССР (1948).
4. П. Герлих, «Фотоэлементы», ОГИЗ, Гостехиздат (1948).
5. Л. А. Кубецкий, Известия АН СССР, серия физич., **8**, 6, 357 (1944).
6. Z. Bay, Zeits. f. Physik **117**, 3—4, 227 (1941).
7. С. Ф. Родионов, Журнал Техн. Физики **9**, 13, 1180 (1939).
8. В. Ф. Мальцев и А. Л. Давыдов, Заводская Лаборатория **13**, 8, 926 (1941).
9. М. Д. Галанин, Доклады АН СССР **57**, 9, 883 (1947).
10. С. М. Файнштейн, Журнал Техн. Физики **18**, 1, 39 (1948).
11. В. Никонов и П. Куликовский, Астрономич. журнал **16**, 4, 54 (1939).
12. Н. Н. Павлов, Труды Главн. Астрономич. Обсерватории в Пулкове, серия II, т. LIX (1946).
13. В. Л. Грановский, «Электрические флуктуации», ОНТИ (1936).
14. Н. О. Чечик, Доклады АН СССР **56**, 2, 157 (1947).
15. R. W. Engstrom, Journ. Opt. Soc. Amer. **37**, 2, 157 (1947).
16. E. A. Bonettner and G. R. Brewington, Journ. Opt. Soc. Amer. **34**, 1, 6 (1944).
17. G. H. Dieke and H. M. Grosswhite, Journ. Opt. Soc. Amer. **35**, 7, 471 (1945).
18. G. A. Nahstoll and F. R. Bryan, Journ. Opt. Soc. Amer. **35**, 10, 646 (1945).
19. F. L. Saunderson, V. F. Caldecourt and E. W. Peterson, Journ. Opt. Soc. Amer. **35**, 11, 681 (1945).
20. K. G. Kessler and R. A. Wolfe, Journ. Opt. Soc. Amer. **37**, 3, 133 (1947).
21. R. Carpernter, E. Du Bois and J. Sterner, Journ. Opt. Soc. Amer. **37**, 9, 707 (1947).
22. M. H. Sweet, Electronics **18**, 3, 102 (1945).
23. M. H. Sweet, Journ. Opt. Soc. Amer. **36**, 720 (1946).
24. M. H. Sweet, Electronics **19**, 11, 105 (1946).
25. M. H. Sweet, Journ. Opt. Soc. Amer. **37**, 6, 432 (1947).
26. D. H. Rank, R. F. Pfister and R. D. Goleman, Journ. Opt. Soc. Amer. **32**, 7, 390 (1942).
27. D. H. Rank, R. F. Pfister and H. H. Grimm, Journ. Opt. Soc. Amer. **33**, 1, 31 (1943).
28. D. H. Rank and R. V. Wiegand, Journ. Opt. Soc. Amer. **36**, 6, 325 (1946).
29. R. T. Ellickson, Journ. Opt. Soc. Amer. **36**, 5, 264 (1946).
30. Н. А. Толстой и П. П. Феофилов, Доклады АН СССР **58**, 3, 389 (1947).
31. W. S. Plymale, Journ. Opt. Soc. Amer. **37**, 5, 399 (1947).
32. См. ЖТФ **18**, 1, 35 (1948).
33. W. C. Anderson, Journ. Opt. Soc. Amer. **31**, 3, 187 (1941).
34. A. W. Lawson, Rev. Sci. Instr. **14**, 2, 38 (1943).
35. G. H. Dieke, H. Y. Loh and H. M. Grosswhite, Journ. Opt. Soc. Amer. **36**, 4, 185 (1946).

36. И. С. Абрамсон и С. Л. Мандельштам, Известия АН СССР, серия физич. 11, 3, 323 (1947).
 37. W. Herriott, Journ. Opt. Soc. Amer. 37, 6, 472 (1947).
 38. W. W. Hansen, Electronics 21, 7, 99 (1948).
 39. J. M. Frank, W. S. Huxsford and W. R. Wilson, Journ. Opt. Soc. Amer. 37, 9, 718 (1947).
 40. Witford and G. E. Kron, Rev. Sci. Instr. 8, 78 (1937).
 41. G. E. Kron, Astrophysical Journal 103, 3, 326 (1946).
 42. H. L. Johnson, Astrophysical Journal 107, 1, 34 (1948).
 43. G. E. Kron, Electronics 21, 8, 98 (1948).
 44. J. S. Allen, Physical Review 55, 11, 966 (1939).
 45. J. S. Allen, Rev. Sci. Instr. 12, 484 (1941).
 46. J. S. Allen, Physical Review 61, 11, 12, 692 (1942).
 47. J. S. Allen, Rev. Sci. Instr. 18, 10, 739 (1947).
 48. M. Blau and B. Dreufus, Rev. Sci. Instr. 16, 9, 245 (1945).
 49. R. P. Meyer, Helvetica Physica Acta 19, 211 (1946).
 50. F. J. Studer, Journ. Opt. Soc. Amer. 37, 4, 288 (1947).
 51. Z. Bay and G. Pap, Nature. 161, 4080, 59 (1948).
 52. R. S. Farago, Nature, 161, 4080, 60 (1948).
 53. D. R. Corson and R. R. Wilson, Rev. Sci. Instr. 19, 207 (1948); перевод см. УФН, 36, 478 (1948).
 54. А. Н. Добровольский, ЖТФ 8, 12 (1938).
 55. E. F. Goleman, Electronics 19, 6, 220 (1946).
 56. Н. А. Капцов, «Электрические явления в газах и вакууме», Гостехиздат (1947).
 57. Н. К. Адам, «Физика и химия поверхностей», Гостехиздат (1947).
 58. С. М. Файнштейн, Доклады АН СССР 56, 2, 149 (1947).
 59. С. М. Файнштейн, ЖТФ. (В печати.)
 60. W. S. Schockley and J. R. Pierce, Proc. Instr. Radio Eng. 26, 321. (1938).
 61. R. C. Winans and J. R. Pierce, Rev. Sci. Instr. 12, 5, 269 (1941).
 62. R. D. Sard, Journ. Appl. Physics 17, 10, 768 (1946).
 63. A. Sommer, Proc. Physical Soc. 308, 55, 145 (1943).
 64. П. А. Синицын, ЖТФ 10, 13, 1131 (1940).
 65. С. Л. Мандельштам, «Введение в спектральный анализ». Гостехиздат (1946).
 66. Л. С. Гуткин, ЖТФ 15, 10, 732 (1945).
 67. M. P. Givens and J. S. Saby, Rev. Sci. Instr. 18, 5, 342 (1947).
 68. A. B. Hillan, Journ. Instr. Electr. Eng. 94, ч. III, 27, 42 (1947).
 69. Dawkins Esry, Electronics 21, 7, 114 (1948).
 70. M. A. Kniazik, Journ. Opt. Soc. Amer. 29, 6, 223 (1939).
 71. Л. А. Кубецкий, Фізичні Записки АН УССР 9, 2, 199 (1941).
 72. Н. О. Чечик, Заводская лаборатория 14, 4, 423 (1948).
-