

CH 7601 型 汞 分 析 仪

广东省测试分析研究所汞分析仪研制小组

摘 要

本文从仪器结构、光学系统、循环系统、电气系统对 CH 7601 型汞分析仪作了详细的分析介绍,并与国内外同类仪器性能作了比较,最后介绍了一批样机的试用情况。证明 CH 7601 型汞分析仪在各项技术指标上超过了国内同类仪器,某些指标达到了国外同类仪器的水平。

在毛主席革命路线指引下,根据工农业生产、环境保护监测工作的需要,我们研制成功了 CH 7601 型汞分析仪器。仪器已经过技术鉴定,在广东省会城电仪厂进行生产。

实际使用证明,本仪器具有一系列优点,仪器的各项指标超过了国内同类产品^[1],分析灵敏度达到国外同类先进产品的水平。见表 1、表 2 及图 1。

仪器的技术指标如下:

分析灵敏度: 0.08 毫微克/毫升(浓度计算)

测量范围: 0—10 毫微克/毫升

响应时间: 满量程 <45 秒

吸收池: 可拆式,硬质玻璃制成,端窗为石英片,长 200 毫米,外径 10—11 毫米

表 1 CH 7601 与 F732^[2]、MAS-50^[3]的比较

汞 标 准 ng/ml	CH 7601		F 732		MAS-50	
	%A	E	%A	E	%A	E
1	18	0.0862	4.5	0.020	5	0.0223
3	43	0.2441	9.2	0.042	16	0.0757
5	60.5	0.4034	16.3	0.077	27	0.1367
7	72	0.5582	26.9*	0.136*	35	0.1871
10	84.5	0.8097	29.8	0.154	43.5	0.2480

* 为 8 毫微克/毫升的吸收与消光读数

稳定性: <±0.5%/半小时(100%T点)

表 2 CH 7601 与国内外仪器性能比较

仪器性能		CH 7601	F 732	MAS-50
分析灵敏度	ng/ml	0.08	0.5	0.1
	%A	0.002	0.001	0.01
测量范围	ng/ml	0—10	0—10	0
	μg	0—1.00	0—0.02	0—1.00
原子化方式		还原	还原	还原
测光方式		单光束单波长	同左	同左
除水蒸气措施		加热吸收管	无	加热吸收管

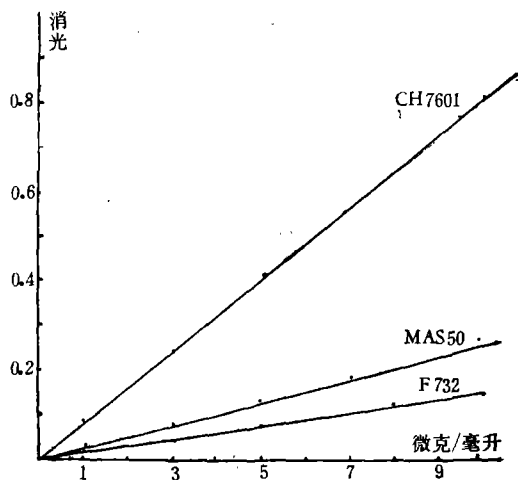


图 1 三种仪器工作曲线比较

仪器的 100%T 基线漂移情况如图 2 及图 3 所示。图 2 为交流供电时工作情况, 图 3 为 $\pm 15V$ 以电池供电时工作情况。在工作过程中基线是比较平稳的, 达到 0.2%/10 分钟的水平。

一、工作原理和仪器结构

仪器基于汞原子蒸气对 2537 Å 紫外辐射有强烈吸收的特性。根据原子吸收光谱分析的原理, 汞原子蒸气对 2537 Å 辐射吸收的大小与其浓度关系符合比耳定律:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = KCL$$

$$E = KCL$$

式中: E——消光值;
 I_0 ——入射光强度;
 I ——透射光强度;
 K ——消光系数;
 L ——吸收光程的长度 (即吸收池的长度);
 C ——吸收光程内汞原子蒸气的浓度。

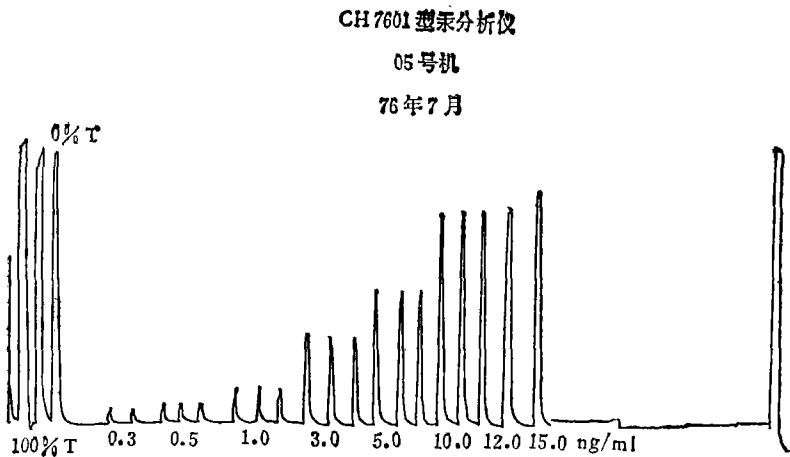


图 2 CH 7601 在交流电源工作时漂移曲线

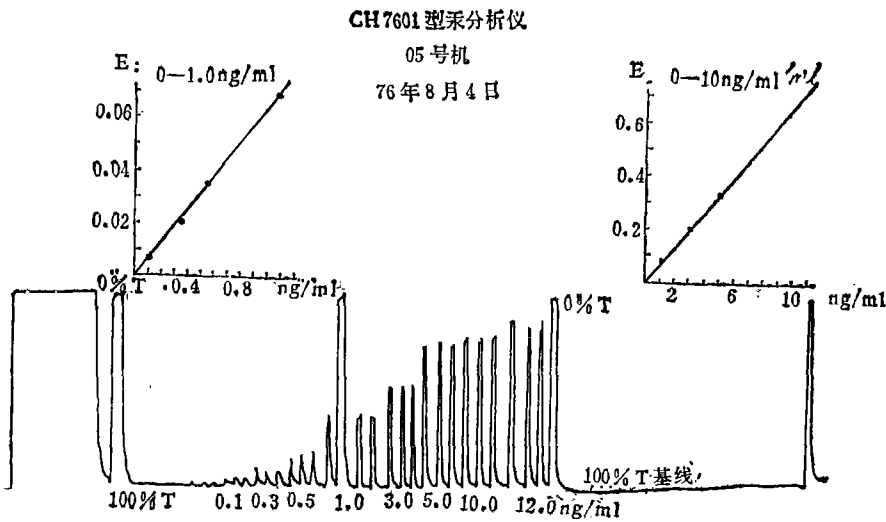


图 3 CH 7601 用电池供电时漂移曲线

本仪器是测量 I 和 I_0 , 运用消光值——百分吸收对照表求得 E 值, 对 C 进行测定。

本仪器采用上海复旦大学提出的用荧光粉将紫外光转换为可见光测量的方案, 在机械结构上吸取了 MAS—50 结构紧凑、维修方便的优点^[4]。仪器工作原理如图 4 所示。低压汞灯 1 辐射的 $2537\text{\AA}$ 经过吸收管 3, 照射至荧光粉屏 5 上, 荧光粉受 $2537\text{\AA}$ 激发后发红光, 硫化镉光敏电阻 6 受红光照射后电阻发生变化, 电气系统 9 将电阻变化的电信号进行处理并以微安表头指示其结果。循环泵 7 工作后将反应器 8 产生的汞原子蒸气不断地送进吸收管, 当循环系统中汞原子蒸气达到平衡时, 表头指示出稳定的吸收最大值。校正片 2 的作用是消除低压汞灯辐射出的可见光的影响。将校正原移入光路时, 汞灯辐射的紫外光全部被校正片 (普通玻璃片) 吸收, 仅余可见光通过吸收管, 照射至荧光屏上, 虽然不激发荧光粉发光, 但能透过一部分。用电气系统将这部分可见光调至 0, 再将校正片移出光路。此时光电元件接受的光便是可见光和 $2537\text{\AA}$ 紫外光产生的荧光信号之和, 而电气系统已扣除了可见光信号, 所以仪器指示的信号为 $2537\text{\AA}$ 产生的荧光信号。

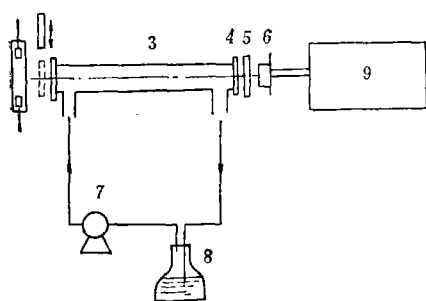


图 4 仪器工作原理示意图

本仪器有结构紧凑、操作和维修方便的特点。仪器可分为四大部分, 即控制面板、光学系统、电子线路和循环泵。控制面板中集中了电源开关、循环泵开关、0% 与 100% T 调节旋钮和指示表头。

吸收管用普通硬质玻璃制成, 两端窗片为石英片, 结构是可拆式, 清洗拆装方便。电气系统由线性放大器、汞灯电源、 $\pm 15\text{V}$ 、 $+15\text{V}$ 电源、四块印刷电路板和底盘组成, 底盘的边缘有三个监测孔, 供监视 $\pm 15\text{V}$ 、 $+15\text{V}$ 的工作状态和寻找故障用。

循环泵用一木质消音盒罩住, 电机散热用微型风叶将热气由仪器底部排出, 进气孔亦在底部。

二、光学系统

整个光学系统位于仪器前盖下面, 吸收管左侧盒内为汞灯和校正片, 右侧为荧光粉屏和光电元件。

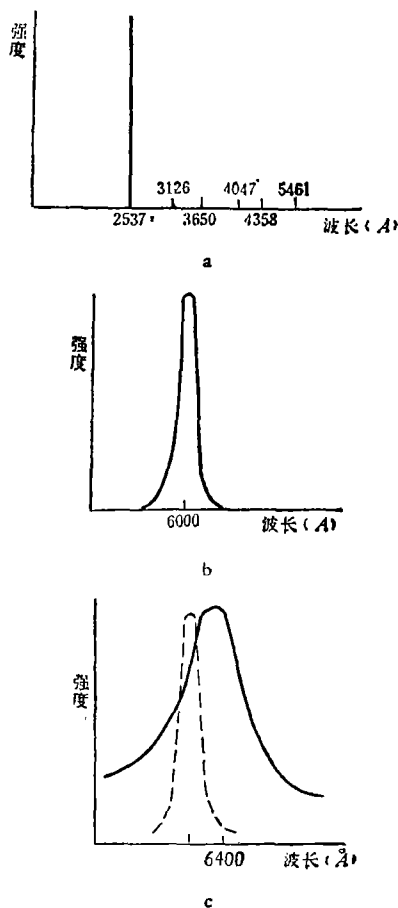


图 5 a、PG-2 低压汞灯发射光谱
b、荧光粉荧光光谱
c、CdS 光谱响应曲线及荧光粉荧光光谱关系示意图

光学系统无分光单色器,也没有 2537 Å 滤光片,却取得了比较纯的2537 Å 光的效果,经济适用。仪器工作基础是利用汞原子蒸气对 2537 Å 强烈的共振吸收。在 CH 7601 型仪器工作时,PG-2 型低压汞灯发射光谱是 2537、3126、3650、4047、4358、5461 Å,其中 2537 Å 集中了 90% 能量,如图 5a 所示。荧光粉是磷砷酸钨钕稀土红粉,荧光峰值在 6000 Å 左右,即它能把 2537 Å 转变为 6000 Å 附近的红光带。光电元件为 81-A 型硫化镉光敏电阻,其光谱响应曲线的峰值在 6400 Å 左右。三者之间相互关系如图 5 所示。

荧光粉屏起滤光片或单色器的作用,只允许 2537 Å 发挥作用,方式是转变为红色。而光电元件又是红区灵敏的硫化镉光敏电阻,这就构成了一个既简单,效率又高的 2537 Å 色散系统。硫化镉光敏电阻具有光电流大、工作电压低、噪声低的优点,使放大器指示系统比较简单。这是光电倍增管和光电管所不能比拟的。实践证明 CH 7601 的噪声比 590 型测汞仪低得多。

另外此光学系统有元件少、光程短、光损失少的优点。本仪器的分析灵敏度比原子吸收分光光度计要高两倍(见表 3)。

表 3 CH 7601 与其它仪器光学系统比较

仪器型号	CH 7601	MAS-50	原子吸收分光光度计 ⁽¹⁾
灵敏度 (ng/ml)	0.08	0.1	0.2
色散系统	荧光粉屏	2537 Å 滤光片	D275 单色器
光电元件	硫化镉光敏电阻	光电管	光电倍增管

注:上表是在相同条件下,对同一标样分析测定结果的比较

三、循环系统

这部份的性能与仪器分析测量过程中的测量精度、读数响应时间关系较大,还和仪器分析灵敏度有一定关系。循环泵流量和压

力的稳定,保证仪器有良好的测量精度,循环泵的流量决定分析过程中获得最大吸收值的响应时间。本仪器循环泵的流量为 2.5—3 升/分,压力为 0.1—0.15 公斤/厘米²并能保持流量和压力稳定。仪器分析测量工作标准偏差平均小于 ± 3%。吸收值读数响应时间达到了国外同类型仪器的先进水平(表 4)。流量与达到最大吸收值的响应时间之间有一定关系,如图 6 上实验结果所示。

表 4 读数响应时间比较

仪器型号	测量响应时间(秒)
CH7601 型	<40
MAS-50	<45
235 型	<40

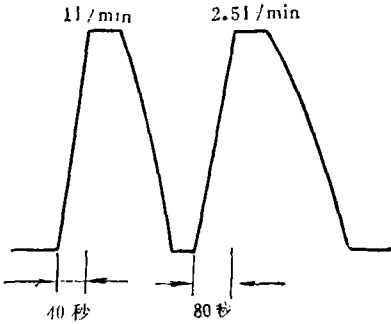


图 6 不同流量吸收值读数响应时间

循环泵的压力在 0.1—0.15 公斤/厘米² 范围内,流量为 2.5—3 升/分。对总体积为 80 至 800 毫升的循环系统均能正常工作,从而使本仪器的反应容积,即取样体积在较大范围内变化。对含量低的试样取大体积,对高含量的试样可用大体积循环系统和小体积试样,扩大了仪器分析应用范围。如取 20 毫升试样,测量范围为 0—200 毫微克(不增加循环系统体积)。循环系统体积为 800 毫升,取样 40 毫升,测量范围为 0—1600 毫微克。

取样体积大,在反应器中产生汞原子蒸气送入吸收管的水蒸气浓度也大,为消除水蒸气在吸收管端窗片及管壁上凝结造成对分析的干扰,对吸收管采取了加热措施。实验

说明,取样体积在 20—200 毫升范围内,水蒸气对 2537 Å 的吸收值小于 0.5%,如表 5 所示。

表 5 取样体积与空白

取样体积(毫升)	空白吸收值 (%A)
20	0
25	0
100	<0.5
200	<0.5

四、电气系统

由于本仪器光学系统光电转换效率高,因而光敏电阻光电流大,放大系统比较简单。图 7 为仪器电气系统原理方框图。电路可分为三部分,即线性放大器、汞灯电源及 $\pm 15V$ 电源。

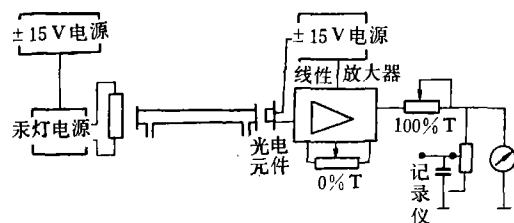


图 7 CH 7601 电气系统原理图

汞灯电源为一单管变压器反馈自激振荡器,通过变压器升压产生频率约 12 千周,辐值约为 200V,峰值近似等幅正弦波,直接加至汞灯两端,即使汞灯引燃。图 8 为灯电源线路,它的特点是输出短路时自动停振,

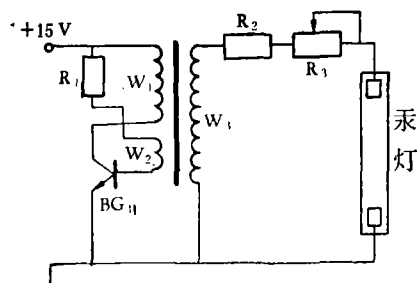


图 8 汞灯电源电路示意图

起了自动保护作用。为保证汞灯发射稳定,专用一个高稳定度的 +15V 电源供电。实践证明这是一种简单实用的电源,汞灯发射稳定度低于 0.3%/30 秒钟。

线性放大器主要由一个线性积层电路元件 5G23 和一些电阻组电成,电原理如图 9 所示。此电路的特点是线性好。 $V_2 = -\frac{R_2}{V_1} V_1$,当 R_2 、 V_1 不变时, V_2 与 R_1 (即光敏电阻的阻值)成比例。其次,对不同阻值范围的光敏电阻适应性好,更换时调整简单。电路对 $\pm 15V$ 电源的稳定度要求高,线性组件本身的质量亦要求严格。

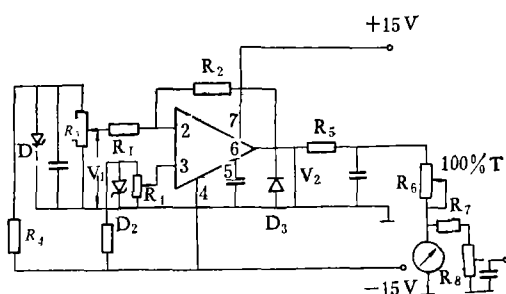


图 9 线性放大器电原理图

五、仪器的工作情况

CH 7601 型汞分析仪的第一批样机制成后送往有关卫生防疫部门、研究单位、工厂试用。对井水、污水、海水、鱼、虾、大米、小麦和人尿等试样中痕量汞进行了分析测定。

大量的实践数据证明,CH 7601 型汞分析仪具有灵敏度高、稳定性好、测量精度高、取样体积变化范围大、空白低等一系列良好的特性。另一方面也发现了存在的问题。

我们曾对一批六台样机,在调试后,用同样的条件进行分析测量试验。结果表明灵敏度 (1% A)、工作曲线斜率、测量线性范围以及相同浓度的消光值相似,详见表 6。从实验上证明了 CH 7601 型汞分析仪的技术设计方案是合理的。仪器外形见图 10。

仪器存在的主要问题是稳定时间长,0—

表 6 样机出厂前分析数据*

汞标样 (ng/ml)		01	02	03	04	05	06
1	%A	11	10.5	8.7	9.5	11	11
	E	0.0506	0.0482	0.0395	0.0431	0506	0506
3	%A	27	30.5	255	25	29	28.5
	E	0.148	0.1580	0.1275	0.1249	0.1487	0.1397
5	%A	43	44	36.5	38	43	43
	E	0.2441	0.2518	0.1972	0.2076	0.2441	0.2441
7	%A	54	55.5	46.5	47.5	55.5	55
	E	0.3372	0.3526	0.2716	0.2798	3516	3468
10	%A	66	68	55.5	61	67.5	68
	E	0.4685	0.4949	0.3516	0.4089	4881	0.4948
灵敏度 (g/ml)	%A	9×10^{-11}	9×10^{-11}	1.1×10^{-10}	1×10^{-10}	9×10^{-11}	9×10^{-11}
	E						

* 在相同条件下, 相同的标准系列, 取样 20 毫升。

表 7 仪器的测量精度

汞标样 (ng/ml)	1		3		5		7		10	
	%A	E	%A	E	%A	E	%A	E	%A	E
6.8	10.0	0.0458	25.3	0.1267	36.3	0.1952	46.0	0.2676	57.0	0.3665
7.22	10.0	0.0458	25.0	0.1249	35.5	0.1904	46.0	0.2676	58.5	0.3820
7.27(上午)	10.0	0.0458	26.0	0.1308	36.0	0.1938	46.0	0.2676	58.0	0.3768
7.27(下午)	9.5	0.0434	25.0	0.1249	37.0	0.2007	47.0	0.2757	57.5	0.3711
7.28(下午)	9.0	0.0410	24.0	0.1192	35.5	0.1918	45.0	0.2596	56.0	0.3565
7.29(上午)	10.0	0.0458	24.0	0.1192	36.0	0.1936	46.0	0.2676	57.5	0.3711
8.29	9.0	0.0410	24.0	0.1192	36.4	0.1965	45.0	0.2640	58.5	0.3820
8.7	10.4	0.0477	25.2	0.1255	38.0	0.1993	46.8	0.2714	58.7	0.3840
8.11	9.4	0.0430	24.2	0.1197	36.7	0.1982	45.5	0.2640	57.5	0.3711
平均值	0.0444		0.1236		0.1955		0.2672		0.3734	
标准 (ng/ml)	0.0027		0.0042		0.0072		0.0049		0.0079	
偏差 (%)	±6		±3.4		±5		±1.4		±2	

说明: 1. 每个测量数据是平行两个样的百分吸收值的平均。 2. 低浓度标准偏差大, 高浓度标准偏差小, 平均标准偏差为 ± 3.5% 3. 每次都是取样 20 毫升加还原剂 SnCl₂ 毫升。

100%T 调整时间长。这主要是因硫化镉光敏电阻的响应速度慢。其次是消光读数标尺刻度无对数变换部分, 尚不能直接分析气体试样。这些问题有待今后加以解决。仪器的测量精度见表 7。

参 考 资 料

- [1] 广东省测试分析研究所,《测试与分析》1, 1(1975)。
- [2] 复旦大学化学系, F732 测汞仪。
- [3] MAS-50 型汞分析仪操作使用说明书。
- [4] 广东省测试分析研究所, CH 7601 型汞分析仪研制总结报告。