

# 激光显微分析仪

新疆维吾尔自治区地质局实验室激光组

## 一、序 言

激光具有相干性、方向性、单色性和高亮度等不同于其他光源的特点,引起了光谱分析工作者的高度重视,因为它可以作为一种崭新的光谱分析光源——激光光源,应用于发射光谱分析,近年来,无论在激光光源基本作用原理的研究方面,还是对激光显微分析仪器的研制及其应用方面都取得了很大的进展。激光显微光谱分析技术现已广泛地用来解决矿物学、冶金学、陶瓷、考古、生物、医学、刑事学、电子工业等各个学科领域内提出的各种微区分析、微量分析和表面分析方面的检测任务,取得了显著成效。就其在矿物学方面的应用而言,由于激光显微分析具有分析微区小,分析速度快,灵敏度高,基体效应小,分析试样不需预先处理等优点,现已应用它来分析鉴定微细矿物,考查元素的贮存状态,对矿产进行综合评价和综合利用。此方法已发展成为矿物学研究方面的一种极为有力的分析手段。

## 二、基本工作原理

激光显微分析仪是使激光束经显微瞄准器的物镜聚焦在分析样品上,利用焦点处获得的高温而把微区物质瞬时汽化形成分析样品。当样品蒸汽上升经过加有高压的两个石墨电极之间时,产生高压火花放电,分析物质则被激发,经摄谱仪记录元素的光谱谱线,进行光谱半定量分析(见图1)。

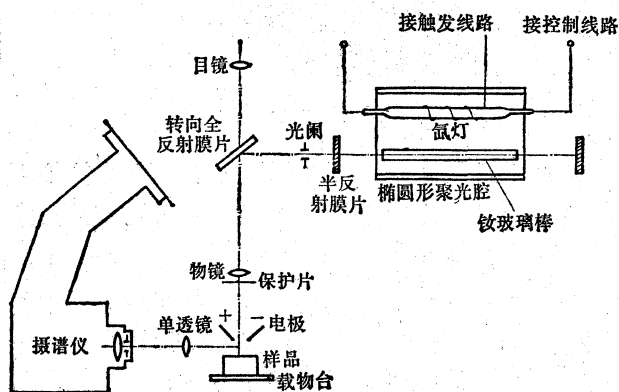


图1 激光显微分析仪基本工作原理及分析装置示意图

## 三、激光显微光谱分析装置

激光显微光谱分析装置主要由激光器、显微瞄准器、电源控制台和摄谱仪四部分组成。其

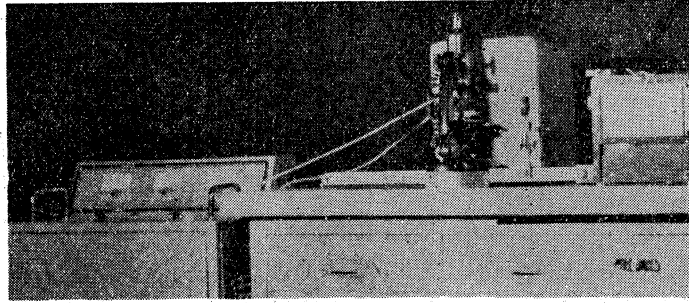


图2 激光显微分析仪全貌

外貌及光学系统见图2和图1。

该装置结构简单,操作方便,易于掌握,现将各部分结构及其主要数据简单介绍一下。

### 激光器

本仪器采用钕玻璃激光器,主要由工作物质钕玻璃和光泵脉冲氙灯组成。二者平行放置于椭圆柱状聚光腔焦点位置上。光学谐振腔由装在聚光腔两端的二块介质膜片构成。

### 显微瞄准器

显微瞄准器的主要部分为显微镜,用来寻找和瞄准样品。我们是用一台旧的显微镜改装而成的。其物镜兼作激光束聚焦用。目镜有 $6\times$ 、 $10\times$ 两种,物镜为 $6\times$ ,其工作距离为10毫米。

物镜底面加有保护玻璃片,防止激光射击试样后形成的等离子火焰及辅助电极高压火花放电的火焰烧伤物镜表面。

为了使激光转向至物镜聚焦,将显微镜上的垂直照明器中的玻璃棱镜取下,换上对1.06微米波长的光为全反射的介质膜片。在转向全反射介质膜片前装有光阑,用以控制激光输出能量和调节激光聚焦斑点。这对于适应各种不同粒径和深度的分析对象是十分必要的。其激光斑点大小随光阑大小而异,见图3。

为了便于聚焦、寻找与瞄准待测矿物,将原固定载物台改为可以升降的活动载物台。

为利于观察矿物,备有下偏光片、前偏光片及照明灯。

### 摄谱仪

使用0.5米光栅摄谱仪。由于激光光源较普通的电弧、火花光源要小,而且发光是瞬时的,曝光时间只有1~3毫秒,故光强较弱。因此,要求摄谱仪的聚光系统必须具有较强的聚光能力。此外,尚需保证这样小的光源的发光束能均匀地投射到狭缝上。

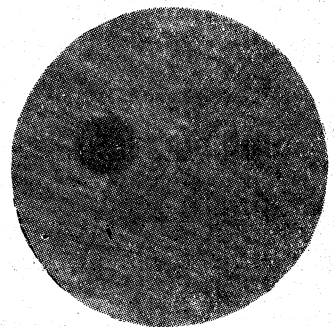


图3 激光斑点图

我们使用一个焦距为75毫米、直径为30毫米的单透镜,将其置于距摄谱仪狭缝310毫米,距光源发光点96~100毫米处的导轨上。这样组成的聚光系统能得到较好的光强。另需仔细调节发光点与单透镜、狭缝之间的上下位置,以便在摄谱仪狭缝上得到均匀的照明。摄谱仪的狭缝为20微米,以便增加光强。辅助电极固定在有机玻璃材料制成的支架上,支架固定在显微镜载物台上,这个微型电极架能将两支电极作上、下、左、右、前、后六个方向的微动调节,以保证电极调整到对称分布于激光斑点两侧的指定空间位置。为了获得较大强度、较均匀

的谱线,在有机玻璃支架上还安有定位灯,用来确定电极的相对位置,使电极中心与样品表面投影成象在狭缝高度两端,截取等离子体的中心部位曝光,这样获得的谱线强度较大,黑度也较均匀。



图4 电源控制台

#### 电源控制台

我们采用的电源控制线路是半导体印刷线路。脉冲氙灯电源、辅助电极激发电源及控制回路均安装在一个电源控制台中,见图4。氙灯电源由耐压2000伏、容量1000微法的电容器组供给。为了适应测定各种不同分析元素的需要,回路中的电压、电感值可以任意选配。辅助电极激发电源系由六只2000伏、10微法的油浸电容器和两只电感线圈组成的仿真线路供给。

### 四、激光显微光谱分析的半定量初步试验

#### 粉末标准样品的制备方法

在利用激光显微分析仪对矿物、岩石及其他粉末样品的半定量分析中,制备标准粉末样品很重要。因为激光显微光谱分析每次蒸发的样品量极少(只有 $10^{-6}\sim 10^{-8}$ 克,即微克量级),为了使这样少量的试样具有代表性,就必须保证标准样品具有极细的粒度(一般颗粒应小于5微米)和很高的均匀度。同时,尚需处理成形,以便控制蒸发量,保证重复性,从而满足半定量分析的要求。实验证明,采用一种粉末样品加粘结剂压片成形的制备方法是可行的。

#### 谱线特征

我们将所摄取的激光谱线与电弧线和火花线相比较,发现激光谱线具有如下特征:

- (1) 激光谱线多为离子线,不仅有一次离子线,而且出现高次电离谱线,与高压火花谱线相似,与电弧线的差别较大。
- (2) 激光谱线普遍增宽,扩散,对于高含量谱线更为明显。这是由于激光加热温度甚高,引起多普勒效应,离子复合作用、连续辐射作用等,故激光谱线较一般电弧谱线粗而短。
- (3) 由于激光光谱基体效应小,氘带干扰明显减弱,从而扩大了3400埃以后的波段利用范围。
- (4) 激光光谱有自吸现象,某些谱线较电弧光谱更为严重,特别是当激光能量太强或辅助激发回路设计不好时,由于加热温度过高,引起谱线扩散严重,背景很深,产生了自吸现象,严重影响了谱线的分辨率,应加以改进。



图5 激光光谱图

#### 元素的检出灵敏度

我们利用自制粉末标准样品进行摄谱试验,测得15种元素的灵敏度及部分半定量分析,见附表。

若干元素的部分分析线波长及其检出灵敏度

元 素	分析线波长 (埃)	灵敏度 (%)	元 素	分析线波长 (埃)	灵敏度 (%)	
Cu	3247.540 I	0.01	Ni	3414.765 I	0.1	
	3273.962 I	0.01			2349.84 I	0.05
Pb	2833.069 I	0.01	As	2780.197 I	0.5	
Zn	3302.588 I	0.01			2860.452 I	1
	3302.941 I	0.01	Sb	2598.062 I	0.3	
	3345.020 I	0.01			2816.154 II	0.03
V	3102.299 II	0.03—0.01	Mo	2903.069	0.1	
	3110.706 II	0.05			2871.508 II	0.01
	3118.383 II	0.1			3170.347 I	0.005
	3183.982 I	0.003		Cr	2843.252 II	0.01
Bi	3067.716 I	0.03			2835.633 II	0.03
	2897.975 I	0.01			2668.712 II	0.3
Cd	3403.653 I	1.0		2666.021 II	0.1	
	3466.201 I	0.3	W	2571.445 II	1	
Sn	2839.989 I	0.1			2764.266 II	1
	3009.141 I	0.3			2944.395 II	0.1
	3034.121 I	0.1	Co	2530.326 II	0.05	
	3175.019 I	0.1			2582.241 II	0.1
	3262.328 I	0.1			2587.221 II	0.1
Ag	3280.683 I	0.01			3405.120 I	0.5
	3382.891 I	0.01		3453.550 I	1	

从表所列的 15 种元素的检出灵敏度可知, 其浓度灵敏度一般在  $1 \sim 10^{-3}\%$ , 个别元素可达  $10^{-4}\%$ , 虽然其中有的元素的相对灵敏度低于普通电弧一个数量级, 但因为其取样孔径甚小, 样品蒸发量极微, 绝对灵敏度高达  $10^{-11} \sim 10^{-13}$  克, 所以, 仍具有相当重要的分析意义。

#### 矿物分析实例

应用激光显微光谱分析法, 对一些微细的疑难矿物进行了分析试验。根据分析结果, 检出了矿物中的主要成分、次要成分、微量成分, 结合该矿物其他鉴定资料予以正确的定名。下面仅举几例。

例一, 某重砂样品中有少量灰绿色颗粒, 非隐质蛋白石状, 硬度  $4 \sim 5$ , 比重 7, 加盐泡起泡, 镜下鉴定怀疑为碳酸盐类矿物, 经过激光显微光谱分析检测, 测得其主要成分为 Bi、C, 结合其光谱特征, 确定该矿物为铋矿物氧化形成的基性碳酸盐——泡铋矿。

例二, 某重砂样品中挑出四个矿物颗粒, 直径小于 0.6 毫米, 要求检测。由于该矿物样品数量极少, 仅四个颗粒, 无法进行化学分析及一般光谱分析, 故进行激光显微分析, 测得其主要成分为 W、Ca, 含量均大于 10%, 次要成分为 Cu、Mo, 量甚微, 根据分析结果初步定为白钨

矿, 又根据镜下观察该矿物为一轴晶, 正光性, 高突起, 紫外灯照射下发蓝色萤光等特征, 肯定该矿物为白钨矿。

例三, 某标准光片中有一矿物, 反射色为灰色, 硬度高, 弱非均性, 原定名为黑钨矿。经激光显微分析, 发现其中 Fe、W 大于 10%, Mn 小于 5%, 并含有微量 Mo、Sn, 故纠正了原定名, 改定为钨铁矿。

# 激 光 电 流 计

吉林省电力局中心试验所

目前, 随着区域性电力系统容量的迅速增长, 输电电压等级也将有升高到 50 至 100 万伏的趋势。为了探索超高压电流的无接触测量方式, 在长春光机所、吉林电力学院和长春地质学院等单位协作下, 开展了激光电流计的研制工作, 仪器正在变电所内进行中间试验。现将结构原理及技术性能简介如下。

## 一、结构原理

仪器是利用磁光旋转效应和激光束的耦合作用对超高压电流进行无接触测量的。其工作原理参见图 1。

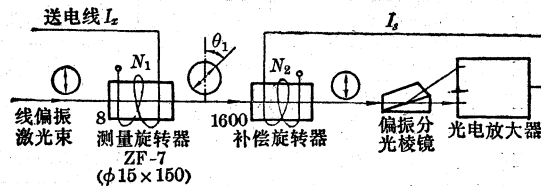


图 1 仪器工作原理示意图

图中二个磁光旋转器都是在一根重铅玻璃棒外套上一个线圈构成的。流过待测电流  $I_x$  的称为测量旋转器, 而流过光电放大器输出电流  $I_s$  的称为补偿旋转器。线偏振激光束依次透过这二个旋转器, 然后被偏振分光棱镜分解为二束光, 光电放大器把这二束光进行差值放大而产生输出电流  $I_s$ 。

磁光旋转器通以电流后, 透过它的线偏振光的振动面因受磁光旋转效应而产生旋转, 旋转角  $\theta$  用下式表示

$$\theta = VNI \quad (1)$$

式中:  $I$ ——线圈电流(A);

$N$ ——光和电流的有效耦合数( $T$ )(简单地讲就是线圈的圈数);

$V$ ——表征物质磁光旋转特性的比例常数( $rad/AT$ )。

上式表明, 旋转角  $\theta$  是与线圈电流  $I$  成正比的。

棱镜放置的方向要使  $I_x = 0$  时, 从它射出的二束光的光强相等, 其差值为零, 所以光电放大器没有电流输出, 即  $I_s = 0$ 。