

激光显微光谱分析中辅助激励延时 加压对分析灵敏度的影响

张国生 庞鸿奎 鲍良弼 冯金益 龚维纯 董爱梅

(合肥工业大学)

提要: 本文提出了在激光显微光谱分析中采用辅助电极延时加压激励的方法,对提高分析灵敏度有着重要的作用。

Influence of discharge delay and voltage increase of cross-excitation on analytical sensitivity in laser microspectroscopy

Zhang Guosheng Pang Hongkui Bao Liangbi Feng Jingyi Gong Weichun Dong Aimei

(Hefei Polytechnical University)

Abstract: Discharge delay and voltage increase of cross excitation in laser microspectroscopy are presented, which play a very important part in improving analytical sensitivity.

目前,激光显微光谱分析中,要进一步缩小分析孔径,提高灵敏度,而在现有摄谱仪的接受灵敏度的条件下,提高分析灵敏度的首要问题是如何充分利用试样被激光蒸发的有限的蒸气云。

然而,在激光尚未到达分析试样以前,辅助电极提前放电,对充分利用蒸气云十分不利。因为,电容储有较大的能量,辅助电极的放电实际上可被看成是一种脉冲电弧放电,它产生的高温高压气团,将会影响蒸气云进入电极间隙。

激光轰击试样产生的蒸气云,虽然也以相当高的速度向上喷射(当激光功率密度在 10^5 瓦/厘米²时,蒸气云速度可达 10^4 厘米/

秒数量级^[1,2]),一部分高速微量元素粒子可以冲进正在放电的电极间隙,但显然仍有不少微量元素被排斥在外,蒸气云没有得到充分利用。

采取辅助电极延时激发,让蒸气云浓度最大的部分进入到电极间隙时,电极再加压放电,可以比较充分地利用蒸气云。

辅助电极延时激发还具有其它优点,如它能够采取高电压、小电容的方式,提高火花激励的功率使辅助电极的能量得到有效利用。由于电容减小,放电时间缩短,也降低了谱线背景和减少样品被烧伤的面积,提高分析灵敏度。例如,我们在实验中,采取延时激

收稿日期:1979年10月3日。

发,同时提高辅助电极的电压(4.5千伏)、减少电容(5微法),虽然这时辅助激励能量比同步激发时降低三分之二,但获得的分析灵敏度有所提高。

辅助电极激发延迟多少时间才合适呢?放电时间选取多长才适当呢?我们分析有三个过程:

(1) 从氙灯触发到出激光,假如这段时间为 Δt_1 ;

(2) 激光打在试样上,从熔融、蒸发试样、形成蒸气云上升到电极间隙,这段时间为 Δt_2 ;

(3) 在电极处,蒸气云的寿命为 Δt_3 ;

那么延迟时间 Δt ,应该大于 $\Delta t_1 + \Delta t_2$,小于 $\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3$ 即:

$$\Delta t_1 + \Delta t_2 < \Delta t < \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3$$

根据有关资料介绍,对于钽玻璃激光器,从氙灯触发到输出激光约为 300 微秒。从实际测量得知,当激光发射 5 微秒后,蒸气云就扩散到电极间隙,激光发射后 50 微秒内样品蒸气云的强度较弱,要到 100~150 微秒后才达到最大值,所以, Δt_2 约为 100~150 微秒。另外,在没有障碍的情况下,被激光气化的试样的蒸气云上升速度可达 10^4 厘米/秒,在电极火花激发后,形成一股压力,使蒸气云的扩散受到阻碍,这个作用延长了蒸气云的寿命。根据有关资料, Δt_3 约为 200 微秒。

从以上实验数据得出延迟时间约为:

$$400 \text{ 微秒} < \Delta t < 650 \text{ 微秒}$$

当然这只是一个参考数据,随着分析试样所含的元素不同, Δt 也是不一样的,这可由实验来确定,为了适应这一情况,辅助电极激发延迟时间选为 300~800 微秒可调。

辅助电极放电时间过短,蒸气云没有充分被利用,但放电时间过长(如几毫秒),不仅无助于光谱线强度的增加,反而增加了谱线背景,我们选取电容 5 微法,电感 530 微亨,效果较好。

辅助电极延时激发,是指加在辅助电极

上电压的时间,是可以人为控制的。实现的方法可以有多种,其中比较简单而又不增加更多设备的方法,是在其辅助电极放电回路中,增设一附加延时放电间隙,电路原理图如图 1 所示。

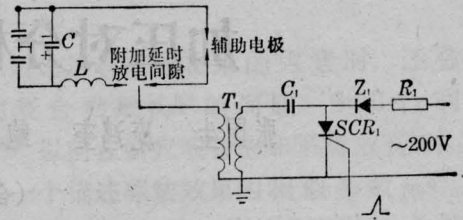


图 1

可控硅 SCR_1 在这里只起开关作用,其开通时间是可以控制的,由改变 SCR_1 的触发脉冲到来时间来实现, SCR_1 的触发脉冲是由三极管 BG_1 、单晶体管 BG_2 及电位器 W 、电容 C_2 组成的弛张振荡器产生,如图 2 所示。

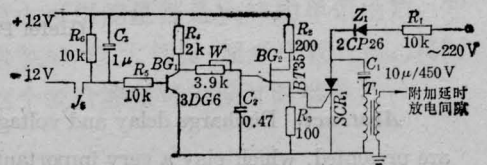


图 2

通过改变 W 的数值,也就改变了 R_4 、 W 、 C_2 的充电时间常数,从而改变触发脉冲的形成时间,达到辅助电极延时放电的目的。

根据前面的分析,延时范围可按 300~800 微秒考虑,那末,作线路设计时,只要适当选择 R_4 、 W 、 C_2 即可, R_4 是 BG_1 的集电极负载电阻,其大小近似根据 $R_4 C_2 \leq 300$ 微秒选取,而 C_2 的大小应根据 SCR_1 的触发功率选择,一般取 0.1~1 微法,至于 W 的大小,可以按下式决定 $(R_4 + W) C_2 \geq 800$ 微秒,显然这种估计十分粗略,例如单结管的分压比未被考虑,所提供的范围,有待于今后试验时实测修正。

试验与讨论

我们在 WJX-1 型激光显微光谱仪上, 利用上述的附加延时线路, 进行了初步的延时加压试验, 获得了一些数据, 对今后进一步改进激光显微光谱分析仪和提高分析灵敏度提供了线索。

试验条件: 采用钨玻璃激光器(波长为 1.06 微米), 不用 Q 调, 氙灯电压为 700 伏, 电容为 1800 微法, 氙灯输入能量为 441 焦耳。采用 WPG-100 型平面光栅摄谱仪, 三透镜照明系统, 狭缝 20 微米、遮光板全圆、中心闪跃波长 3000Å、1200 条/毫米的光栅。国产天津紫外 II 型相板, 20°C 显影 4 分钟。地科院矿床所八室配制的第一套第七号和第八号配样。

在上述条件基本固定的情况下, 分别对辅助电极的电压、电容、电感、延时等参数进行了试验。

1. 改变电压的试验

辅助电极的电容为 5 微法, 电感为 1010 微亨, 放电延时 400 微秒, 改变辅助电极的电压, 摄谱铝 (3082.1Å)、硼 (2496.8Å) 谱线, 测量得到谱线的黑度随辅助电极电压增加而增加(见图 3)。

辅助电极的电压为什么会 对谱线的黑度有这么大的影响呢? 主要原因在于: 当辅助

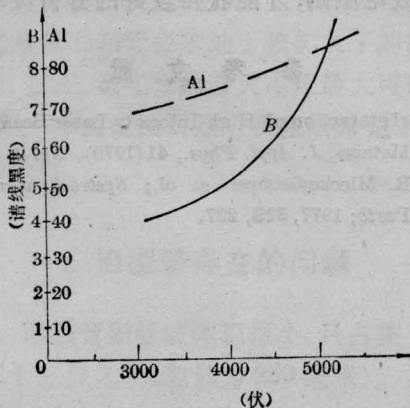


图 3

电极线路的电容、电感不变时, 随着电压升高, 电容器的贮能很快增大, 根据下列公式计算:

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

当电压为 5000 伏时, 电容器所贮电能为电压 3000 伏时所贮电能的 2.8 倍。而辅助电极的放电时间并没有变化, 此时通过辅助电极放电间隙的电能也就相应增大了 2.8 倍, 放电火花的激发温度也就增高, 因此有足够的能量使蒸气云中的粒子得到再激励, 故而导致元素谱线的黑度增大。

2. 改变电容的试验

在辅助电极放电延时 400 微秒, 电压为 5000 伏, 电感为 1010 微亨时, 改变辅助电极的电容拍摄铝 (3082.1Å)、铁 (2755.7Å) 谱线, 谱线的黑度随着电容的增加而增加(见图 4)。

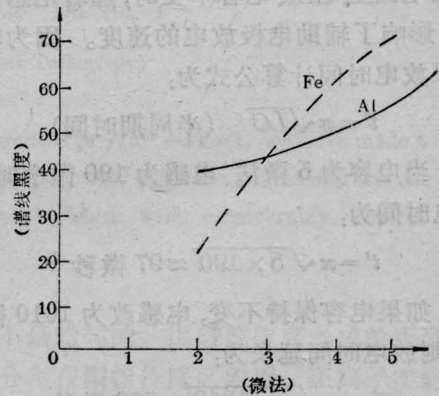


图 4

电容对谱线黑度的影响主要在于: 当辅助电极电路中电压、电感不变时, 随着电容的增加, 电容器贮能增加, 辅助电极放电时, 电流强度有所增加, 放电时间也随之延长, 使蒸气云有足够的时间及能量被激发, 从而增加了谱线黑度, 当然辅助电极放电电容增加太多也有不利之处, 即延长了辅助电极放电时间, 使谱线背景加深, 也使试样的烧伤面积加大, 这都是分析中要力求避免的事。

3. 改变电感的试验

在辅助电极放电延时 500 微秒, 电压为

4500 伏, 电容为 5 微法的条件下, 改变辅助电极放电电感进行拍谱, 对硼(2496.8Å)、锰(2593.7Å)、铁(2755.7Å)、铝(3082.1Å)谱线进行黑度测量, 谱线的黑度随着电感的变化而有规律地变化(见图 5)。

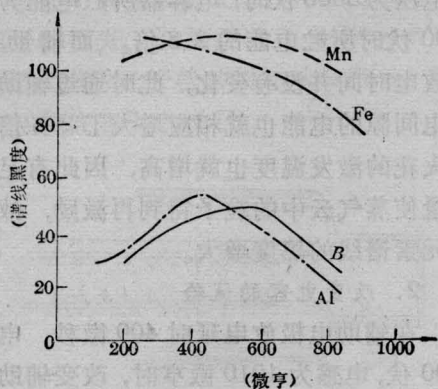


图 5

电感对谱线黑度影响的原因是: 当辅助电极电路上电压、电容不变时, 随着电感的变化, 影响了辅助电极放电的速度。因为辅助电极放电时间计算公式为:

$$t' = \pi \sqrt{LC} \quad (\text{半周期时间})$$

当电容为 5 微法、电感为 190 微亨时, 其放电时间为:

$$t' = \pi \sqrt{5 \times 190} \approx 97 \text{ 微秒}$$

如果电容保持不变, 电感改为 1010 微亨时, 则放电时间延长为:

$$t' = \pi \sqrt{5 \times 1010} \approx 223 \text{ 微秒}$$

因此电感过小, 放电时间缩短, 虽然放电时的电流强度增大, 激发温度增高, 但减少了蒸气云的利用。反之, 电感过大, 放电时间延长, 激发温度降低, 谱线黑度也降低, 所以不同的元素, 由于其原子结构及电离电位不同, 放电电感对其谱线黑度的影响也是不同的, 我们必须通过实验, 对不同矿物, 不同元素选

择最佳的电感数据来提高分析灵敏度。

4. 辅助电极延时放电试验

在辅助电极电压为 4500 伏、电容为 5 微法、电感为 190 微亨的条件下, 进行辅助电极延时放电的试验, 对硼(2496.8Å)、锰(2593.7Å)、铁(2755.7Å)、铝(3082.1Å)谱线进行黑度测量, 谱线的黑度随放电延时不同而规律性地变化。对于大多数元素来说, 延时 300~700 微秒较好, 谱线黑度大, 而延时 500 微秒时, 谱线黑度最大(见图 6)。

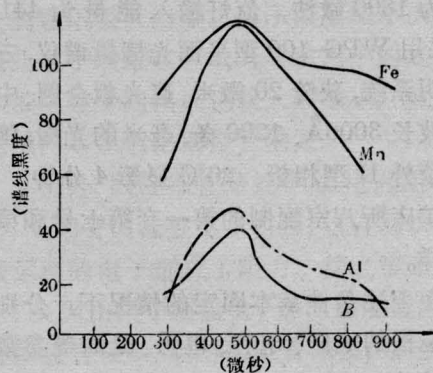


图 6

辅助电极放电延迟时间的长短, 除了随元素不同而异外, 也与元素存在的状态有关, 例如以单质、矿物或其它化合物状态出现时, 由于它们的晶体构造不同, 其熔点、沸点、气化热、导热性、硬度、吸热性、化合能等也不相同, 因此需要通过试验和计算来确定延迟的时间, 待它们的蒸气云充满辅助电极间隙区后再放电激励, 才能获得较好的分析灵敏度。

参 考 文 献

- [1] «Interaction of High-Intensity Laser Beams with Metals», *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), No. 2, 614.
- [2] R. Mlockepkamper *et al.*; *Spectrochimica Acta Partb*; 1977, **32B**, 207.

附 表

元 素	波 长 (Å)	灵 敏 度					
		WJX-1 型		民德 LMA-10 型		激 发 电 位	电 离 势 能 (电子伏特)
		不 延 时	延 时	延 时			
Ba	2335.27 I	0.03	<0.1	0.01		6.00	5.21
B	2497.7 I	0.01	0.01			4.96	8.29
Mn	2576.1 II	<0.01	<0.01	2933.1	<0.01	4.81	15.63
Fe	2755.73 II	<0.01	≪0.01	<0.01			16.18
Si	2881.6 I	<0.01	≪0.01	2506.9	0.01		8.15
Mg	2990.8 II	<0.01	0.01	<0.01		4.43	15.03
Al	3082.1 I	<0.01	≪0.01	<0.01		4.02	5.98
Ca	3158.9 I	<0.01	≪0.01	<0.01		7.05	11.86
Ni	2416.1 II	0.03	<0.1	0.01			18.15
Zn	3345.0 II	0.03	0.01	0.03			17.96
Ag	3280.7 I	<0.01	≪0.01	0.003		3.78	7.57
Cu	3274.0 I	<0.01	<0.01	<0.01			7.72
Be	3130.4 II	≪0.01	≪0.01	≪0.01		3.95	18.2
V	3102.3 II	0.01		<0.01			14.65
Bi	3067.7 I	0.01		0.01		4.04	7.28
Ge	3039.1 I	0.01		2561.21	0.01	4.96	7.88
Mo	2903.3 II	0.1	2871 0.01	2816	0.01		16.15
Cr	2843.25	<0.01	2677.2 II 0.01	2677.2 II	0.01		16.49
Sn	2840 I	<0.01	3262.3 II <0.01	3262.3	0.03		7.34
Co	2580.3 II	0.03		0.01			17.05
Ta	2685.11 I	<0.3	0.03				7.88
Nb	3094.2 II	0.03	0.01	0.01		4.52	14.0
Ti	3234.5 II	<0.01	3349.4 II 0.01	3349.4	≪0.01		13.57

注：民德 LMA-10 型激光光谱分析延时试验数据由江西省二机局实验室提供。