

关于光电流光谱分析的条件选择

Abstract: The optogalvanic responsivity R for He-Xe, He-Ne-Xe gas mixtures has been measured. It has been found that the dependence of $\lg \frac{R_{Xe}}{R_{He}}$ on $\lg \frac{P_{Xe}}{P_0}$ is a linear one. The influence of the pressure, discharge current, analytical line and gas compound on analytical sensitivity and accuracy have been studied in particular.

一、引言

激光光电流光谱技术可用于分析放电气体中的微量成分。我们在[1]中对光电流光谱分析的方法和机理作了讨论。我们用这种方法测量了He-Xe放电中 $\lg \frac{R_{Xe}}{R_{He}}$ 与氙浓度的关系,重点研究了定量光电流光谱分析的测试条件的选择。

二、实验结果和讨论

实验装置与[1]所描述的相同,感生的光电压(ΔV)用选频放大器读出,通过放电管的光强用功率计读出。微量氙气压的测量是用体积换算法求得的。实验主要结果如下:

1. He、Xe 的红外光电流谱及其基本特性

He、Xe 放电时的红外光电流谱列于表1。表中还给出了通过放电管的光强及其发生 OGE 的响应率 $R(R=\Delta V/I)$ 。

实验得到 He、Xe 跃迁所感生的 OGE 信号的符号全部为正(放电管加的负高压),这表明光通过放电管时发生的是近共振吸收跃迁,使得放电阻抗减小。

测量了氦、氙的光电压 ΔV 随入射光强的变化,发现除 XeI 1631.7153 cm^{-1} 发生饱和效应外,其它谱线 ΔV 基本上正比于 I , 因此可用 R 表征该跃迁发生 OGE 的强弱。从表1可看到, HeI 1696.51 和 XeI 1713.9664、1709.5858、1631.7153、1586.682 的 OGE 非常显著。

2. 工作气压对分析的影响

图1给出了在相同放电电流下,氦和氙某些跃迁的 R 随总气压 P_0 变化的典型结果。所有的 R 随气压升高而迅速增大,不过超过某个 P_{\max} 后 R 也将下降。

$\lg \frac{R_{Xe}}{R_{He}}$ 随气压变化的关系(本文取 HeI

表1 He-Xe 放电的红外光电流谱

(He:Xe=27:1, $P_0=12.1$ Torr, $i_0=1.5$ mA)

① 发生 OGE 的 Xe 光电流谱

入射 CO 激光谱线		光电响应率 $R(V/W)$
P 支跃迁	频率(cm^{-1})	
8-7 (20)	1880.9013	0.044
8-7 (22)	1872.3331	0.305
9-8 (17)	1868.1288	0.55
11-10(14)	1829.5952	0.053
11-10(15)	1825.6237	0.403
10-9 (22)	1821.9848	0.187
10-9 (23)	1817.7224	0.225
12-11(13)	1808.2365	0.044
12-11(14)	1804.3376	0.05
12-11(15)	1800.4037	0.062
12-11(18)	1788.4033	0.195
13-12(13)	1783.027	0.104
12-11(23)	1767.7589	0.062
12-11(24)	1763.5347	0.281
14-13(13)	1757.8987	0.148
13-12(24)	1738.7101	0.05
14-13(24)	1713.9664	1.021
15-14(19)	1709.5858	5.589
18-17(20)	1631.7153	最大,饱和
20-19(19)	1586.682	5.328

② 发生 OGE 的 He 光电流谱

入射 CO 激光谱线		光电响应率 $R(V/W)$
P 支跃迁	频率(cm^{-1})	
9-8 (19)	1859.8215	0.172
12-11(12)	1812.1030	0.036
16-15(16)	1696.5082	4.405
16-15(17)	1692.6488	0.234
16-15(20)	1680.8785	0.095
20-19(18)	1590.4651	0.78

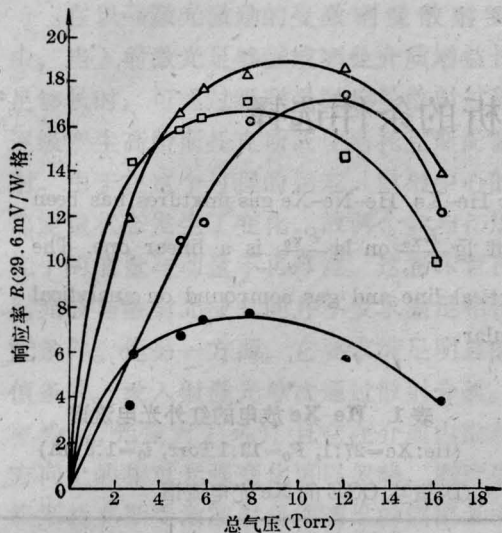


图1 光电流响应率随气压的变化
(He:Xe=27:1, $i_0=1.5\text{mA}$)

●—HeI 1859.8215 cm^{-1} ; □—HeI 1696.51 cm^{-1} ;
○—XeI 1868.1288 cm^{-1} ; △—XeI 1709.5858 cm^{-1}

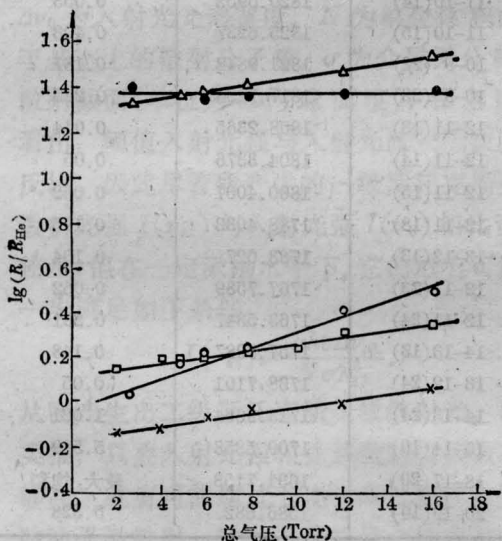


图2 $\lg \frac{R}{R_{\text{He}}}$ 与气压的关系
(He:Xe=27:1, $i_0=1.5\text{mA}$)

内标线—HeI 1859.8215 cm^{-1} ; ●—HeI 1696.51 cm^{-1} ;
○—XeI 1868.1288 cm^{-1} ; △—XeI 1709.5858 cm^{-1} ;
□—XeI 1825.6237 cm^{-1} ; ×—XeI 1821.9848 cm^{-1}

1859.8215 cm^{-1} 为内标线), 基本上是线性的, 见图2。图2中还给出了 HeI 1696.51 对内标线的响应率之比, 发现 $\lg \frac{R'}{R_{\text{He}}}$ 基本与气压无关, 这表明氩

的任一条跃迁都可以用作光电流光谱分析的内标线。

由此可见, 选择较高的工作气压对光谱分析是有利的。但是, 气压过高, 将影响放电的稳定性和缩小了无噪声工作区。各种气体的放电行为各不相同, 需要统筹兼顾, 在实验中选择最佳工作气压。

3. 放电电流对分析的影响

图3给出了氩、氙的 R 随电流变化的典型结果。可见在较小电流下, R 值大而且变化率也大。随着电流增大, R 的变化率趋向平缓。这主要是由放电气体的伏-安特性所决定的。由于这一特征, 也就决定了 $\lg \frac{R_{\text{Xe}}}{R_{\text{He}}}$ 随电流增大而增长, 结果见图4。

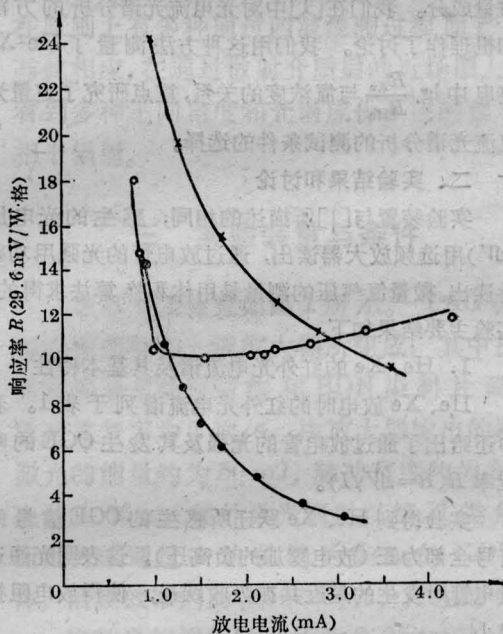


图3 光电流响应率与放电电流的典型关系
(He:Xe=40:1, $P_0=4.8\text{Torr}$)

●—He 1859.8215 cm^{-1} ;
○—Xe 1868.1288 cm^{-1} ;
×—XeI 1709.5858 cm^{-1}

因此, 光谱分析选取较大的放电电流为好。一则放电稳定, 二则即使电流发生漂移所带来的测量误差也减小, 而且 $\lg \frac{R_{\text{Xe}}}{R_{\text{He}}}$ 大而稳定。

图5给出了在不同放电电流下 $\lg \frac{R_{\text{Xe}}}{R_{\text{He}}}$ 与氙浓度的典型关系。结果表明: 不同的放电电流仅使 $\lg \frac{R_{\text{Xe}}}{R_{\text{He}}} \sim \lg \frac{P_{\text{Xe}}}{P_0}$ 的直线平移, 并不改变其斜率。所以, 用光电流光谱分析与所取的放电状态关系不大。

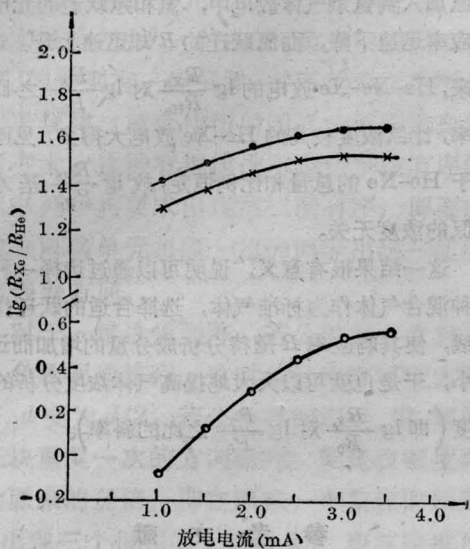


图4 $\lg \frac{R_{Xe}}{R_{He}}$ 与放电电流的关系

(He:Xe=40:1, $P_0=4.8$ Torr)

内标线—HeI 1859.8215 cm^{-1} ; ●—HeI 1696.51 cm^{-1} ;
×—XeI 1709.5858 cm^{-1} ; ○—XeI 1868.1288 cm^{-1}

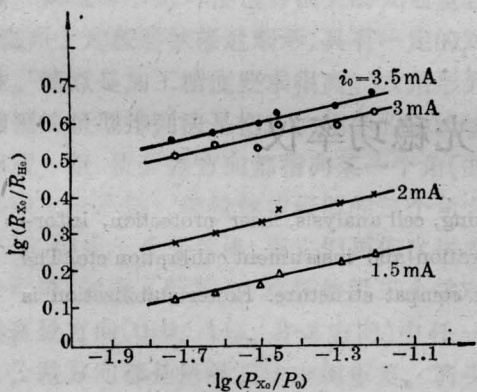


图5 不同放电电流下 $\lg \frac{R_{Xe}}{R_{He}}$ 与氙含量的关系

内标线—HeI 1859.8215 cm^{-1} ,
分析线—XeI 1868.1288 cm^{-1}

4. 对介质分析线的选择

图6是选取不同分析线的 $\lg \frac{R_{Xe}}{R_{He}}$ 与 $\lg \frac{P_{Xe}}{P_0}$ 的关系。发现不同的分析线其 $\lg \frac{R_{Xe}}{R_{He}}$ 和斜率差别很大。考虑到分析元素的灵敏度和定量测试的精度,所选择的待测元素的分析线应满足以下要求: ① 不发生饱和效应; ② OGE 强尽可能大的; ③ $\lg \frac{R_X}{R_{He}}$ 比

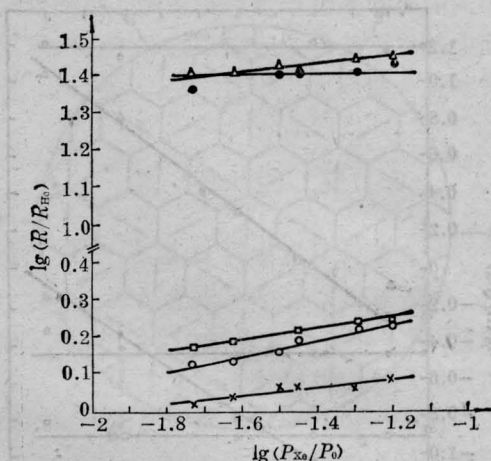


图6 不同分析线的 $\lg \frac{R}{R_{He}}$ 与氙浓度的关系

($P_0=4.8$ Torr, $i_0=1.5$ ma) (注同图2)

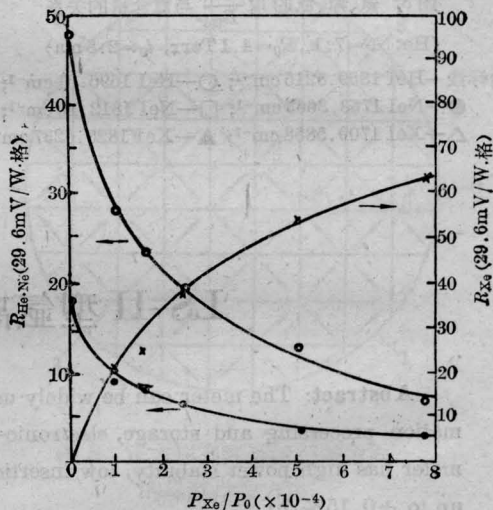


图7 氦、氖、氙的响应率随氙含量的变化

(He:Ne=7:1, $P_0=4.1$ Torr, $i_0=2.5$ ma)

●—HeI 1859.8215 cm^{-1} ; ○—HeI 1763.3663 cm^{-1} ;
×—XeI 1709.5858 cm^{-1}

$\lg \frac{P_X}{P_0}$ 斜率大的; ④ 选用各元素特征跃迁, 即避免用几种元素对同一频率光都发生 OGE 的跃迁。从图8可以得到, 选用 XeI 1709.5858 cm^{-1} 为氙的分析线比较理想, 因为即使氙含量极稀薄, 仍可获得较大的 OGE 信号。

5. 多元混合气体中 Xe 浓度的光电流谱分析

根据以上方法和原则, 我们测量了氦-氖-氙气体中氙的浓度。主要结果在图7和图8给出。当微

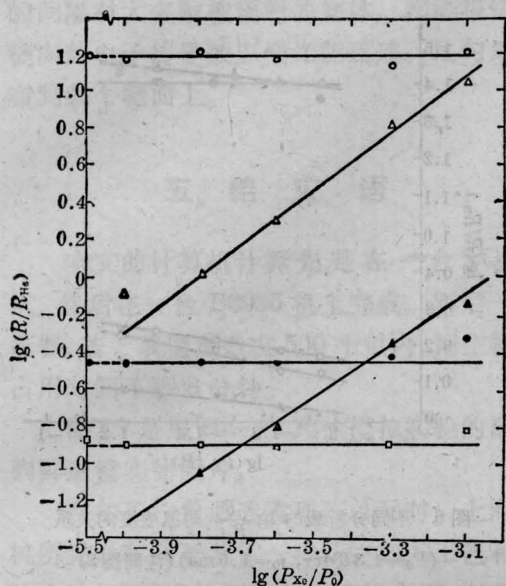


图8 氦、氖、氙的 $\lg \frac{R}{R_{He}}$ 与氙含量的关系

(He:Ne=7:1, $P_0=4.1$ Torr, $i_0=2.5$ ma)

内标线—HeI 1859.8215 cm^{-1} ; ○—HeI 1696.51 cm^{-1} ;
●—NeI 1763.3663 cm^{-1} ; □—NeI 1812.10 cm^{-1} ;
△—XeI 1709.5858 cm^{-1} ; ▲—XeI 1825.6237 cm^{-1}

量氙加入到氦氖气体放电中, 氦和氖跃迁的光电流响应率迅速下降, 而氙跃迁的 R 却迅速上升。这样一来, He-Ne-Xe 放电的 $\lg \frac{R_{Xe}}{R_{He}}$ 对 $\lg \frac{P_{Xe}}{P_0}$ 之比的斜率, 比氙浓度较高的 He-Xe 放电大得多, 见图 8。由于 He-Ne 的总量和比例恒定, 故 $\lg \frac{R_{Ne}}{R_{He}}$ 基本上与氙的浓度无关。

这一结果很有意义, 说明可以通过选择一种或二种混合气体作为标准气体, 选择合适的跃迁作内标线, 使其响应率 R 随待分析成分的增加而迅速减小, 于是也就可以大大地提高气体浓度分析的灵敏度 (即 $\lg \frac{R_x}{R_0}$ 对 $\lg \frac{P_x}{P_0}$ 之比的斜率)。

参 考 文 献

[1] 王裕民等;《光学学报》, 1985, 5, No. 6, 512.

(中国科学院上海光机所 归振兴

王裕民 张顺怡

1984年12月14日收稿)

LS-II 型氙离子激光稳功率仪

Abstract: The meter can be widely used in testing, cell analysis, laser protection, information processing and storage, electronic-color separation and instrument calibration etc. The meter has high power stability, low insertion loss and compact structure. Power stabilization is up to $\pm 0.15\%$ /hr.

一、仪器原理

本仪器主要由 360 型氙离子激光器、激光电源、电光调制器、调制器电加热恒温系统、伺服控制电路等组成, 工作原理见图 1。光学组件由铌酸锂电光晶体、检偏器、光分束片和光电二极管组成。由于氙离子激光器输出的是线偏振光, 为了提高输出的光功率值, 光路中省去了起偏器。

光路中采用 x 方向电场, z 轴通光的铌酸锂电光晶体。当加在电光晶体上电压发生变化时, 晶体的电致双折射效应也发生变化, 从而改变透过晶体的光强。电光调制器采用正交偏光工作方式, 当光功

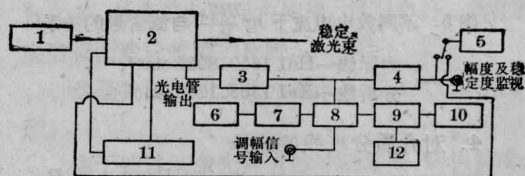


图1 氙离子激光稳功率仪原理图

1—氙离子激光器; 2—光调制器; 3—前置放大;
4、7—射极跟随; 5—数显电路; 6—基准电压;
8—加法电路; 9—电压放大; 10—功率放大;
11—温度控制电路; 12—高压源

率变大时, 只要降低电光晶体的工作电压, 即可使通