

# 关于混合气体放电中光电流光谱分析

王裕民 归振兴 张顺怡 王润文  
(中国科学院上海光学精密机械研究所)

## 提 要

本文给出了气体放电光电流光谱定量分析的一般原理, 测量了混合气体(He+Ne, He+Xe+Ne, He+Xe+CO, He+Xe等)不同谱线光电流特性。获得杂质与基底谱线光电电压响应率比的对数与杂质浓度的对数有线性关系的经验公式。

## 一、引 言

利用光电流光谱技术进行定量分析的想法是很吸引人的, 但是到现在为止痕量分析还只限于用火焰光电流光谱方法<sup>[1]</sup>, 众所周知, 利用火焰作为分析源是有很大的局限性的, 如对气态的、难溶的或一些有机物质就很困难。本文研究了在放电条件下利用光电流光谱技术进行定量分析的可能性。因为光电流大小与放电介质组分浓度的关系复杂, 它除了与某一成分的吸收(增益)系数有关外(这一点与普通光谱分析一样), 还与被光扰动能级的电离过程、放电管伏-安特性等因素有关。因此, 尽管光电流技术具有简单性、高灵敏度等特点, 但在分析化学中一直未能得到广泛应用。

为了解决这一问题, 我们先分析了多组元放电介质中作为分析基础的光电流效应的一般原理: 将混合物中某组元的某一跃迁的光电流响应率写成与具体跃迁有关的部分及无关部分之积, 前者决定于有关组分的浓度及与它有关的电子温度、气体温度; 后者是与浓度无关的, 由放电参量决定, 光电压的不确定性主要来自后者。我们发现, 如果将不同谱线光电电压响应率相比, 就可以消除宏观放电参量如伏-安特性、放电回路的影响, 给出与浓度的确定关系。大量实验表明, 响应率比的对数  $\log(R_a/R_b)$  与浓度对数  $\log(P_a/P)$  是线性的。我们测量了四种混合物体系都显示了这个结果。因此给出了利用光电流技术进行定量分析的可能性。由于它测量的是电信号, 除了装置简单(不用光谱仪和接收器), 灵敏度高外, 且可实时显示分析的结果, 因此对化学反应中成分的自动检测和控制可提供一种方便的方法。

## 二、两种组分放电介质光电流效应的一般理论分析

Lawler 成功地给出原子气体放电稳态光电流模型<sup>[2]</sup>, 我们发现即使与它机理不同的分子红外光电流效应也可用此模型描述<sup>[3]</sup>。不牵涉光电流效应的具体机理(不论对电离模型还是 VT 热弛豫模型), 从一般唯象处理, 总可将稳定光电流效应用以下三个过程描述:

(1) 光的共振吸收(或辐射)引起能级粒子分布变化的过程;

收稿日期: 1984年7月30日; 收到修改稿日期: 1985年1月17日

(2) 电离过程(例如通过被扰动能级粒子的直接碰撞电离或由于粒子能级分布变化引起电子温度改变而引起电离速率的变化等等);

(3) 带电粒子数变化引起放电的宏观参数(电压、电流等)变化过程。前两个过程涉及激发态的激发及电离,是与具体跃迁有关的过程,第三个过程只与放电等离子体参量有关,与具体跃迁无关。

设混合气体包括两组元  $\alpha = a, b$ , 入射到放电管光强为  $I_a$  的光引起  $\alpha$  组元由下态  $l \rightarrow$  上态  $u$  跃迁(吸收), 产生的光电压为  $\Delta V_a$ , 从电离及电流方程给出<sup>[2,3]</sup>

$$\Delta V_a = \frac{z_a}{1 + (z_a/z)} \cdot \frac{(\partial J / \partial n_e)}{(\partial G / \partial n_e)} (\Delta G)_a \Delta S, \quad (1)$$

其中  $J = e\mu_e E \cdot n_e$  为放电电流密度,  $e, \mu_e$  和  $n_e$  分别是电子电荷、迁移率(设  $\mu_e \gg \mu_+$ ) 和密度,  $E$  为电场强度,  $\Delta S$  为入射光束截面。  $z_a = (dV/di)$  为放电管动态阻抗,  $G$  为带电粒子产生的净速率(ion pairs/s·cm<sup>3</sup>)。

$$G = n_e \sum_{\alpha} \sum_j K_j^{(\alpha)}(T_e) N_j^{(\alpha)} + \sum_{\alpha, \beta} S_j^{(\alpha, \beta)}(T) N_j^{(\alpha)} N^{(\beta)} - \gamma n_e, \quad (2)$$

式中  $N_j^{(\alpha)}$  是  $\alpha$  组元  $j$  能级上的粒子密度。  $K_j^{(\alpha)}(T_e) = \langle \sigma_{jl}^{(\alpha)} v_e \rangle$  是  $\alpha$  组元  $j$  能级电子碰撞电离速率系数。  $S_j^{(\alpha, \beta)}(T) = \langle \sigma_{jl}^{(\alpha, \beta)} v \rangle$  是  $\alpha$  组元处在  $j$  态的分子被基态  $\beta$  分子碰撞电离系数(缔合电离或彭宁电离)。(2)式最后一项是表示电子向壁的扩散损失速率(对低压纵向放电情况它是主要损失机构)。当光被介质共振吸收后,引起粒子分布的变化为  $\Delta N_j^{(\alpha)}$ , 关于原子能级跃迁与分子振转跃迁时,  $\Delta N_j^{(\alpha)}$  对电离速率  $G$  的影响是不同的,前者是通过扰动能级粒子的碰撞电离直接影响  $G^*$ , 即

$$(\Delta G)_a = \sum_{\alpha} \sum_j (\partial G / \partial N_j^{(\alpha)}) \Delta N_j^{(\alpha)}. \quad (3)$$

另外,从粒子密度的速率方程出发,把感应跃迁的影响看作对粒子分布的微扰(一级)则可得

$$\left. \begin{aligned} \Delta N_j^{(\alpha)} &= \tau_j^{(\alpha)} q_{\alpha}, \\ q_{\alpha} &= \frac{I_a}{h\nu_a} G^{(\alpha)} \left( N_e^{(\alpha)} - \frac{g_l^{(\alpha)}}{g_u^{(\alpha)}} N_u^{(\alpha)} \right) = \frac{I_a}{h\nu_a} K^{(\alpha)}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中  $q_{\alpha}$  是  $\alpha$  组元共振跃迁  $l \rightarrow u$  发生时,单位体积中光子被吸收的速率(photon/s·cm<sup>-3</sup>),  $K^{(\alpha)}$  是相应跃迁的吸收系数,  $\tau_j^{(\alpha)}$  是有效寿命。对共振跃迁的上能级或与它近共振的其它能级,  $\tau_j^{(\alpha)} = |\tau_j^{(\alpha)}|$ ; 对共振跃迁下能级或与它近共振的其它能级则  $\tau_j^{(\alpha)} = -|\tau_j^{(\alpha)}|$ 。

对于混合原子气体,将(3)、(4)式或代入(1)式得

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_a &= u \cdot \eta_a \cdot Q_a, \\ u &= \frac{z_a}{1 + (z_a/z)} \cdot \frac{e\mu_e E}{(\partial G / \partial n_e) d}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中  $u$  是放电管中每秒出现一对离子时所引起的电压变化,称为电压系数(V/s),它由伏-安特性放电的宏观参量决定

$$\left. \begin{aligned} \eta_a &= \Gamma_u^{(\alpha)} |\tau_u^{(\alpha)}| - \Gamma_e^{(\alpha)} |\tau_e^{(\alpha)}| + \sum_{\alpha' (\neq u, l)} \Gamma_j^{(\alpha')} \tau_j^{(\alpha')}, \\ \Gamma_j^{(\alpha)} &= K_j^{(\alpha)} n_e + \sum_{\beta} S_j^{(\alpha, \beta)} N^{(\beta)}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

\* 对于分子的振转跃迁是通过 VT, VVT 弛豫影响气体温度,改变约化电场( $E/N$ ),而影响各种电离系数  $K_j^{(\alpha)}$  及  $S_j^{(\alpha, \beta)}$ , 则  $(\Delta G)_a = [\partial G / \partial \ln(E/N)] \sum_{\alpha, j} \beta_j^{(\alpha)} \Delta N_j^{(\alpha)}$ 。

式中  $\Gamma_j^{(a)}$  是  $a$  组元  $j$  态原子由于电子碰撞(正比于  $n_e$  的项)或其它原子碰撞( $\alpha N^{(a)}$ )的电离速率,  $\eta_a$  为  $a$  原子每秒吸收一个光子所产生的离子对数, 称为电离效率(无量纲量)<sup>[7]</sup>。

$$Q_a = (\Delta s \cdot d) q_a = \frac{W_a d}{h\nu_a} K^{(a)}, \quad (7)$$

式中  $Q_a$  是光子吸收速率( $\text{sec}^{-1}$ ),  $W_a$  为入射光功率。由(5)~(7)式所表示的物理过程是: 每秒吸收  $Q_a$  个光子, 产生  $\eta_a Q_a$  对离子, 从而引起放电管电压改变为  $\Delta V_a = u \cdot \eta_a Q_a$ 。

将(5)式用光电压响应率(或称光电压灵敏度)表示, 则

$$R_a = \frac{\Delta V_a}{W_a} = \left( \frac{u}{h\nu_a} d \right) \eta_a \cdot K^{(a)}. \quad (8)$$

(5)~(8)式是光电流光谱分析的基本关系式。

(i) 系统完全处在热平衡状态, 如在火焰中<sup>[4]</sup>或高温等离子体中, 此时电离效率主要考虑上能级  $u$ 。  $\eta_a \propto \exp[-(E_{iu}/kT)]$ ; 吸收系数  $K^{(a)} = \sigma^{(a)}(N_i^{(a)} - N_u^{(a)})(g_i^{(a)}/g_u^{(a)}) \simeq \sigma^{(a)} \exp[-E_e/kT] N^{(a)}$ 。设  $E_{iu} \gg kT$ , 于是

$$\left. \begin{aligned} R_a &\propto u \cdot \exp(-E_e/kT) \cdot \exp(-E_{iu}/kT) N^{(a)}, \\ E_{iu} &= E_{ion} - E_u. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

(ii) 系统并不处在热平衡, 有时甚至很难用气体温度  $T$ , 电子温度  $T_e$  来描述, 必须解粒子数方程, 完全写出(8)式的具体表达式是困难的。吸收系数可以形式上写为  $K^{(a)} = \sigma^{(a)}(n_e, T_e, T) N^{(a)}$ , 而  $T_e$  又是气体组分的函数(在固定管径, 气压积情况下), 因此  $K^{(a)}$  与  $N^{(a)}$  一般不是线性关系<sup>[5]</sup>, 在光谱分析中经常可利用经验关系<sup>[6]</sup>

$$K^{(a)} = A \cdot N^{(a)n}, \quad (10)$$

式中  $n$  的值与组分、 $T$  等都有关, 一般可在 0.1~1.5 间。电离效率(6)式, 若以电子碰撞电离为主, 则  $\eta_a \propto n_e$ ; 若以彭宁电离为主,  $\eta_a \propto N^{(b)}$ 。当然由于电子温度  $T_e$  和气体温度  $T$  也是浓度的函数, 所以  $\eta_a$  与浓度也不是线性关系。

光电压响应率  $R$  对放电回路、放电参量是非常敏感的, 放电参量(特别是放电电流)的起伏会造成  $R$  的很大起伏(将会在图 1~5 中看到), 从以上分析可见, 这一项的影响可以利用不同谱线响应率相比的办法来抵消, 因为  $u$  与谱线无关。由(8)式

$$(R_a/R_b) = (\eta_a K^{(a)}/\eta_b K^{(b)}) \simeq f(n_e, N^{(a)} \dots) N^{(a)}/N^{(b)},$$

如上所述给出具体表达式是困难的。

### 三、实验及结果

用 OO 选支激光器为光源, 光束经 400 cps 调制后入射到充有气体混合物的放电管(内径 4 mm, 正柱区长 25 cm, 管壁及电极都经过真空除气)中, 放电管感生的光电压信号由选频放大器测量。由于入射光功率很低, 不存在多光子过程, 并且感生的光电压与入射光功率为线性关系, 因此利用光电压响应率  $R(V/W)$  来表示光电流效应的大小。

为了探讨利用光电流效应定量分析的可能性, 我们首先测量了放电条件(主要是放电电流)对光电压响应率的影响, 图 1 及图 2 是两个典型例子: 图 1 为 He+Ne 混合气体(总电压 2.5 Torr, 氖为 0.36 Torr)中不同谱线的光电压响应率  $R$  与电流的关系。选用的谱

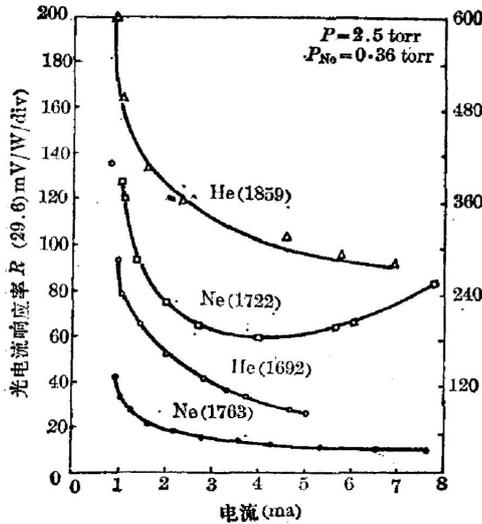


图 1 He, Ne 混合气中光电压响应率随放电电流的变化

Fig. 1 Optogalvanic voltage responsivities in gas mixtures of He and Ne as functions of discharge current

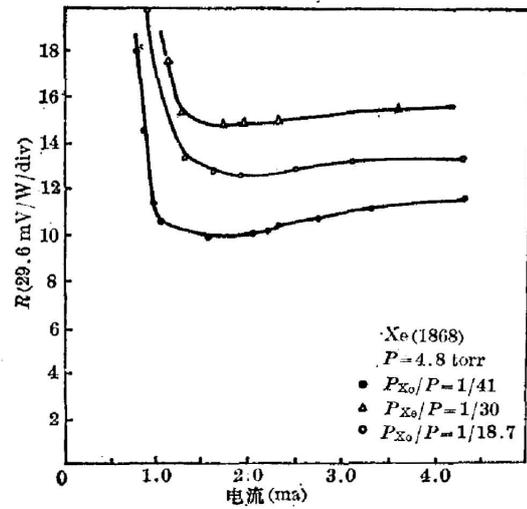


图 2 He, Xe 混合气中光电压响应率随放电电流的变化

Fig. 2 Variation of the optogalvanic voltage responsivity in He, Xe mixing gases as a function of the current

线有 HeI(1859  $\text{cm}^{-1}$ ;  $7f'F_3^0-17d'D_2$ ), HeI(1692  $\text{cm}^{-1}$ ;  $6f'F_3^0-9d'D_2$ ), NeI(1722  $\text{cm}^{-1}$ ;  $6s[3/2]_1-6P'[1/2]_0$ ), NeI(1763  $\text{cm}^{-1}$ ;  $5s[3/2]_2^0-5P[5/2]_2$ )。图 2 是 He+Xe 系统中(总气压为 4.8 Torr)对应于不同氙分压下谱线 XeI(1868  $\text{cm}^{-1}$ ;  $7f(5/2)_3-19d(3/2)_1$ )的光电压响应率  $R$  与电流  $i$  的关系。可见放电电流对光电压响应率  $R$  影响是很大的,特别是在小电流下,因此没法消除放电电流的影响,对利用光电流进行定量分析是非常重要的。

关于杂质浓度对混合气体中光电压响应率的影响,我们选用了四组混合气体样品:

(i) He+Xe, 氙含量从 0.018  $\rightarrow$  0.063, 总气压 12 Torr;

(ii) He+Ne, 氦含量从  $0.97 \times 10^{-3} \rightarrow 0.144$ , 总气压 2.5 Torr;

(iii) He+Xe+Ne, 氙含量固定在  $2 \times 10^{-4}$ , 氦含量从  $0.76 \times 10^{-3} \rightarrow 0.27$ , 总气压 3.5 Torr;

(iv) He+Xe+CO, 氙含量固定在  $5 \times 10^{-2}$ , CO 含量从  $1.5 \times 10^{-3} \rightarrow 3 \times 10^{-2}$ , 总气压 3.6 Torr。

测量不同谱线的光电压响应率

$R$  与杂质含量 ( $P_{\text{杂质}}/P_{\text{总}}$ ) 的关系, 图 3 给出—典型结果[情形(iii) He+Xe+Ne 系统]: 随着氦含量的增加, Ne 谱线 ( $1763 \text{ cm}^{-1}$ ) 及 He 谱线 ( $1859 \text{ cm}^{-1}$ ) 的光电压响应率  $R$  都是先增

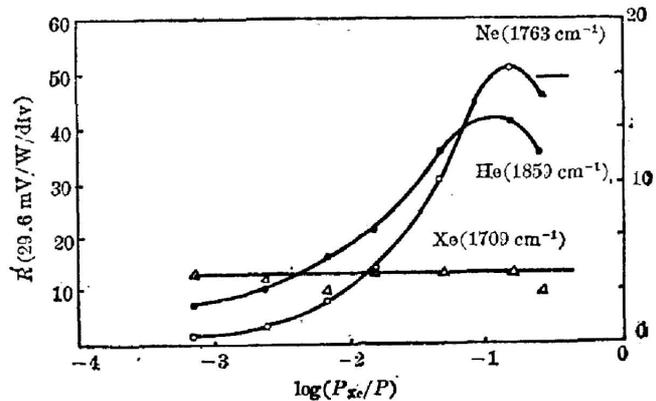


图 3 光电压响应率  $R$  与 Ne 浓度的关系 (在 He, Xe, Ne 混合气中)

Fig. 3 Optogalvanic responsivity  $R$  versus relative concentration of Ne (in He, Xe, Ne gas mixtures)

加,后下降,而 Xe(1709 cm<sup>-1</sup>)的 R 却不变。如果我们将 He(1859 cm<sup>-1</sup>)线做内标线,作不同谱线光电压响应率与 He(1859 cm<sup>-1</sup>)线光电压响应率之比的对数与氖浓度的对数的关系图,可以看到它们呈线性关系(如图 4 所示),对四组样品,我们都得到了类似的结果。另外,还有一个重要特点是:采用内标法可以消除放电电流对光电压带来的影响。图 5 给出一个例子,利用第(ii)组样品,得到 NeI(1763cm<sup>-1</sup>)与 HeI(1859 cm<sup>-1</sup>)的光电压响应率之比的对数与氖的相对浓度对数的线性关系图 5(b),但在这组实验中不同的点选用的放电电流是不同的(它们依次为 1.0 ma, 3.8 ma, 1.2 ma, 1.2 ma, 1 ma 和 1.4 ma),如果将不同电流下测量的 R 划在图中(图 5(a)),由于因子 u 的原因曲线是非常不平滑的。

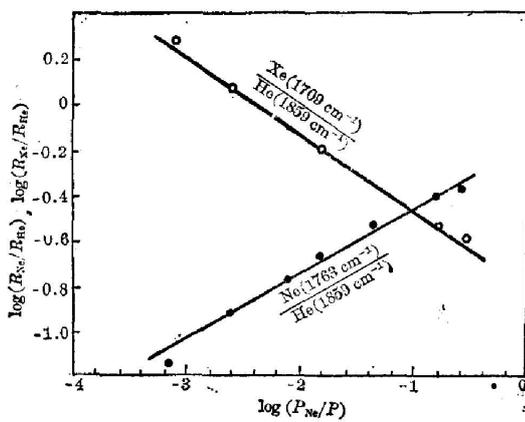


图 4 光电压响应率之比的对数与 He 相对浓度的关系(3 ma)

Fig. 4 The log of the ratio between the responsivities of Xe(1709cm<sup>-1</sup>), Ne(1763cm<sup>-1</sup>) and He(1859 cm<sup>-1</sup>) against the relative concentration of Ne (current 3 ma)

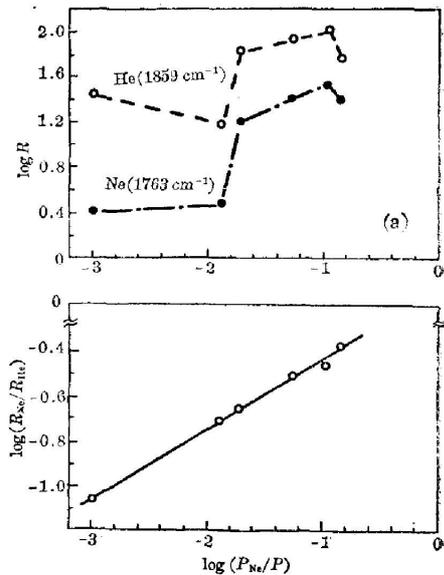


图 5 在非控制放电电流下,光电压响应率与 Ne 相对浓度的关系

Fig. 5 Responsivity versus relative concentration of Ne under the condition of uncontrolled discharge current

### 四、讨 论

以上的结果显示了光电流分析比普通吸收光谱分析在机理上更为复杂,因为它不仅取决于吸收系数  $K^{(6)}$  大小,而且还直接与扰动能级的电离效率  $\eta_a$  及放电管伏-安特性的动态组抗  $Z_a$  有关,随着放电电流减小,公式(5)、(8)中因子  $u$  迅速增大,这对应于图 1、2 中电流减少  $R$  增大。但对较大的电流趋于常量,此时光电压响应率  $R$  将主要取决于电离机理及吸收系数的变化。对于氖来说,被光扰动的是高激发态,它的电离不是电子碰撞,而是缔合电离或彭宁过程,但对于氖及氙的谱线,扰动能级的电离主要通过电子碰撞,因此电离系数  $\eta$  与电子密度的依赖关系对氖与氖、氙是不同的,表现在  $R$  与电流  $i$  的关系上后者更复杂些(图 1, 2)。为了消除响应率  $R$  受电流变化的影响,我们采用了内标方法,消掉了最敏感的因素  $u$ , 部补偿了因放电电流波动给分析带来的误差。

分析灵敏度取决于对数响应率的斜率,如图4所示,我们给出的这四组样品中其斜率都小于1,这主要是因为杂质增加时,不论杂质线还是基底组分的响应率都发生了变化,这可以从公式(4)~(6)看出。杂质对光电流响应率 $R$ 的影响是通过两个途径:一是通过激发态粒子数的变化直接影响电离效率及吸收系数;另一途径是改变放电介质的 $T_e$ 或 $T$ ,而影响激发及电离系数。在He中加少量Ne或He+Xe中加少量Ne,由于 $T_e$ 变化不大<sup>[9]</sup>,所以主要通过第一个途径,当然当Ne含量足够大时, $T_e$ 下降比较多,He的激发态被激发的速率减小,或由于Ne的猝灭,激发态寿命也减小<sup>[8]</sup>, $K_{(He)}$ 及 $\eta_{He}$ 的减少引起 $R_{He}$ 的降低。另一个例子是He中加Xe,因 $T_e$ 下降较大,使He的 $R$ 有下降的趋势。正是因为作为内标线的He的光电流响应率也随Ne(Xe)而变化,因而使直线斜率不为1。为了提高分析灵敏度,希望能找到其斜率大于1的线对。我们发现在He+Ne系统中加入微量Xe,由于He的光电压随Xe加入而下降,而Xe的光电压随Xe加入而升高,因此, $\log [R_{Xe(1825\text{ cm}^{-1})}/R_{He(1859\text{ cm}^{-1})}]$ 的斜率大于1<sup>[10]</sup>。

## 五、结 论

(1) 本文探讨了利用光电流技术进行定量分析的原理。采用不同谱线光电压响应率比的办法消除了等离子体宏观参量的影响,并且在He或He+Xe系统中加Ne中加Xe,He+Xe中加CO等体系中,在一定的浓度范围内,作者认为可由下述经验公式给出

$$\log(R_a/R_b) \simeq \log(A/B) + m \log(N^{(a)}/N^{(b)}).$$

(2) 由于电离效率的影响,光电流光谱分析不同于一般光谱分析,杂质对基底组元光电流影响也较大,很多情况(如本实验中情况)作为基底光电流谱的He,其响应率也随杂质而增大,因此降低了杂质对基底光电压响应率比的对数的斜率(斜率 $<1$ ),这对分析灵敏度不利。但也可能找到一些情况使斜率大于1,从而提高分析灵敏度。

## 参 考 文 献

- [1] J. C. Travis, J. R. Devoe; *Lasers in Chemical Analysis* ed by G. M. Hieftji et al.; (The Humana press Inc., 1981), Chap. 5, 53.
- [2] J. E. Lawler; *Phys. Rev. (A)*, 1980, **A22**, No. 3 (Sep), 1025.
- [3] 王裕民等;《光学学报》,1983,3, No. 9 (Sep), 797.
- [4] G. C. Turk et al.; *Analy. Chem.*, 1979, **51**, No. 14 (Dec), 1890.
- [5] О. П. Гонкава, Е. Я. Шрейбер; *Спектральный Анализ Газовых Смесей*, (Государственное издательство Москва, 1963).
- [6] Jezsof Mira, T. Torok; *Analytical Emission Spectroscopy*, (Akademiai Kiado, Budapest, 1974), 40.
- [7] J. Jackson et al.; *Opt. Commun.*, 1980, **33**, No. 3 (Jun), 351.
- [8] A. Hitachi et al.; *Phys. Rev. (A)*, 1980, **22**, No. 3 (Sep), 856.
- [9] R. J. Young; *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, No. 7 (Jul), 2324.
- [10] 归振兴等;《中国激光》(待发表)

## Optogalvanic spectral analysis of discharged gas mixtures

WANG YUMIN GUI ZHENXIN ZHANG SHUNYI AND WANG RUNWEN

*(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)*

(Received 30 July 1984; revised 17 January 1985)

### Abstract

The principle of a quantitative analysis of optogalvanic spectra (OGS) in discharged gas mixtures is discussed. Characteristics of OGS in gas mixtures (such as He+Ne, He+Xe+Ne, He+Xe+CO, He+Xe etc) have been measured. It was found that the logarithm of impurity OGS responsivity of the impurity to that of background gases is linearly dependent on the logarithm of the impurity concentration.