

电弧及辉光微等离子体大气压取样的发射光谱研究

段正超¹, 张天亮¹, 梁春霞¹, 何 锋^{1*}, 赵 高², 欧阳吉庭¹

1. 北京理工大学物理学院, 北京 100081

2. 郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州 450044

摘 要 在线化学分析需要实现开放环境下的样品取样和电离/激发。相比于激光切削或者激光诱导击穿, 大气压微等离子体系统结构简单, 更利于小型化。因而基于大气压微等离子体的在线化学分析技术引起行业的广泛关注。为了确定合适的微等离子体源进行样品的在线元素检测, 需要进一步了解各放电模式及工作参数下微等离子体的自身特性以及取样效果。该工作主要研究了电弧及辉光放电微等离子体在大气压下对样品铁取样发射光谱的特性。实现了在开放环境下对高熔点金属样品的在线检测, 并发现电弧放电微等离子体与光谱分析源联用具有更高的取样效率。高采样效率的电弧放电微等离子体源为实现金属及难解离样品的检测提供了一种新的方法。同时, 相较于传统的取样装置, 避免了复杂的样品制备、样品传输过程。实验装置采取简单的针对板放电结构, 分别利用高压脉冲电源、直流电源获得电弧放电和辉光放电。实验的结果表明, 在放电功率近似相等的条件下, 电弧放电产生的微等离子体对样品铁取样的光学发射谱中, 样品元素的特征谱线占据主导地位, 同时伴随有空气中氮气的谱线, 而且铁离子(Fe^{II})谱线的相对强度显著高于氮气分子谱线的相对强度。而在直流辉光放电中, 样品铁原子(Fe^{I})谱线相对强度非常不明显。由此说明, 电弧放电产生的微等离子体具有更高的采样效率。放电在样品表面留下的溅射坑也得出了相同的结论。增加辉光放电电流到 25 mA, 发现样品元素铁的谱线仍然没有明显的增强。同时, 也研究了采样间距对两种采样模式的影响。实验结果表明, 间距对两种模式的采样光谱没有显著的影响。采用主要成分为铝的合金铝箔进行了上述对比实验, 得出相同的结论, 即电弧放电微等离子体更适合作为光谱分析源来实现对金属样品的实时快速检测。

关键词 发射光谱; 微等离子体; 电弧放电; 辉光放电; 大气压取样

中图分类号: O532 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1935-05

引 言

在线化学检测方法无需对样品进行预处理, 可实时、便捷地给出检测结果, 这一优点使其在近二十年里倍受科研及工业领域的重视^[1-2]。在线化学检测要求分析装置能够在开放的环境下对样品进行取样、激发和电离, 然后通过光谱或者质谱的方法对样品成分进行分析。激光切削(LA)或者激光诱导击穿(LIBS)是一种有效的大气压下取样和激发、电离手段^[3-4], 但超快、高功率激光系统造价昂贵, 且不易于小型化。另一个主要的大气压取样方法是微等离子体^[5]。相比于LA/LIBS, 大气压微等离子体优点是系统结构简单紧凑, 更易于小型化。

目前, 已有一系列基于微等离子体的技术应用于在线化学分析^[6-12]。一些研究将微等离子体作用于样品表面实现样品成分的取样和电离, 然后通过质谱分析, 从而检测出样品的组成成分。放电所产生的微等离子体还产生发射光谱, 因此可直接利用光谱进行材料成分(特别是材料组成元素)的分析。人们已利用直流辉光^[13], 交流/高频放电^[14], 电弧放电^[15], 电感耦合放电产生的微等离子体进行样品取样, 并基于光学发射谱来标定样品元素。

化学检测分析系统的性能很大程度上受微等离子体特性的影响^[16-17]。对活性生物样品的分析, 采用温度接近室温的低功率等离子体, 以避免对样品分子的破坏。而对于难解吸附的合金、矿石等样品, 则需要利用高功率密度的等离子体。不同放电模式下产生的微等离子体其特性有较大差异,

收稿日期: 2018-11-30, 修订日期: 2019-03-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(11475019)资助

作者简介: 段正超, 女, 1993年生, 北京理工大学物理学院博士研究生 e-mail: 1724397162@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: hefeng@bit.edu.cn

从而影响到对样品的分析。Zhang 等研究了射频和直流放电微等离子体对铁样品进行取样时产生的发射光谱,发现射频放电的光谱特性与直流放电的光谱特性基本一致^[20]。Li 等研究了直流和脉冲微放电在氮气中对样品铁取样的发射光谱,并在两种放电模式下得到了不同的样品元素光谱^[8]。因而,为了确定合适的微等离子体源进行样品的在线元素检测,需要进一步了解各放电模式及工作参数下微等离子体的取样效果及发射光谱特性。

本文研究了大气压下脉冲电弧与直流辉光放电产生的微等离子体对铁材料的取样特性。比较了两种放电模式下的电学特性、作用于样品后材料表面图像及其发射光谱,并分析了两种放电模式下电极间隙对发射光谱的影响。

1 实验部分

图 1 为实验装置示意图。实验中采用高压脉冲源来获得电弧放电,采用直流电源来获得辉光放电。实验中在电弧和辉光放电电路中分别采用 200 Ω 和 10 k Ω 限流电阻。两种微放电都是在典型针-板放电结构下产生的。钨针为放电的阳极,针体直径 D 为 250 μm ,针尖直径 80 μm 。实验前对钨针进行清洁以去除针尖上的污染物。纯度为 99.99% 的铁片作为放电地电极,固定在可调平台上。可调平台的行程为 0~10 mm,调节精度为 10 μm ,用以调节针尖与平板电极的间距 d 。实验在开放环境下进行,工作气体为空气。

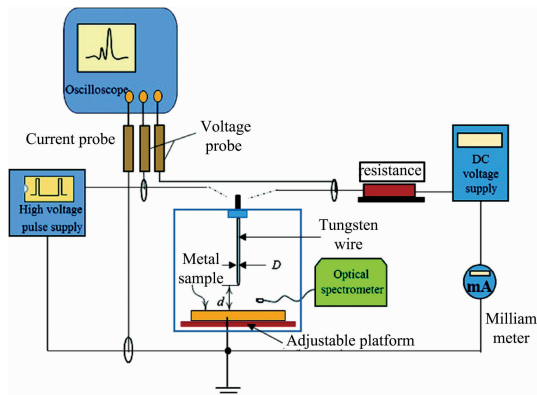


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

实验中,钨针电极上所施加的电压信号通过 Tek P6015A 高压探头测量,以 DPO4041B 示波器记录电压、电流波形。脉冲电弧放电的地电极电流通过 Pearson 2877 电流探头测量,直流辉光放电地电极电流通过安培表测量。放电等离子体的发射光谱由 AvaSpec3648 光谱仪获取。

2 结果与讨论

2.1 直流辉光放电和脉冲电弧放电的基本采样特性

首先研究了两种放电模式下的电学特性。实验中电极间距 d 均设置为 400 μm 。直流放电中,击穿后钨电极上电压维持为 460 V,平均电流 6 mA,其电学特性与辉光放电的特征

相符。根据上述参数计算可得直流放电的功率约为 2.4 W。

在脉冲放电中,高压脉冲的频率设为 1.25 kHz,脉冲宽度 t_w 为 5.5 μs 。阳极(钨针)上电压及接地端测量的电流波形如图 2 所示。从图上可以看到,阳极电压在 100 ns 内达到最大值 1.44 kV,然后迅速下降到几十伏。在高电压期间出现 4 A 的窄脉冲大电流,这对应于放电间隙击穿的过程。而在低电压阶段期间放电电流保持在 2 A 以上。低电压、大电流的放电状态表明脉冲放电在击穿后进入电弧模式,这已在先前的研究中得到证实^[18]。根据 $P_{\text{脉冲平均}} = \int_0^{t_w} V(t)I(t)dt / (t_w)$ 估算出整个电压脉冲期间的平均功率约为 200 W。然而,考虑到 0.7% 的脉冲占空比,一个周期内的平均功率约为 1.4 W,这与直流辉光放电的平均功率在同一量级。

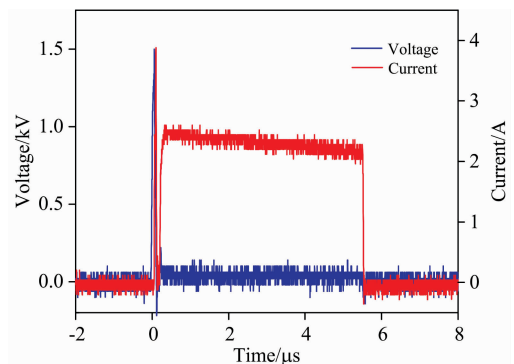


图 2 脉冲放电的电流电压波形图

Fig. 2 Current and voltage waveforms of pulse discharge

等离子体作用于样品后,通过 $\times 80$ 光学显微镜获得了样品表面图像。等离子与样品的作用时间为 2 min。所得的样品表面图像如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,辉光放电产生的微等离子体在样品表面溅射出一个直径约为 300 μm 的浅凹坑,这意味着辉光放电对样品表面有轻微的溅射作用。而脉冲电弧在样品表面形成了直径 700 μm 的溅射凹坑,如图 3(b)所示。所得表明,两种放电模式都可以实现对样品的取样,但在相同的平均放电功率下,脉冲电弧放电具有更高的取样效率。

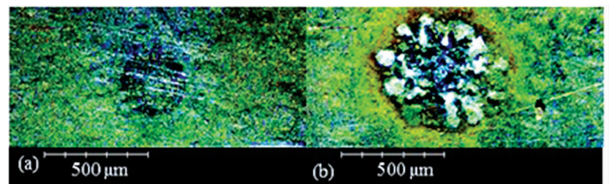


图 3 直流辉光(a)和脉冲电弧(b)作用后样品表面图像
Fig. 3 Images of the sample surface after DC glow discharge (a) and pulsed arc discharge (b)

2.2 辉光和电弧的发射光谱

图 4 和图 5 是实验获取的脉冲电弧放电和直流辉光放电微等离子体的发射光谱(波长 200~400 nm)。两种放电模式的工作参数与 2.1 节中一致。

从图 4 可以看到,辉光放电的紫外发射谱主要来自 N_2

的第二正带系($C_3\Pi_u - B_3\Pi_g$)。同时其中也包含 N_2 第一正带系($B_2\Sigma_u^+ - X_2\Sigma_u^+$) 的谱线,即存在 N_2 的 $A_3\Sigma_u^+$ 态,这表明所获得的辉光放电中存在高能电子^[19]。然而,铁的谱线强度非常低,不到 N_2 谱线强度的 0.05%。而图 5 中微电弧放电除了形成 N_2 的发射谱线外,主要的辐射为 200~300 nm 范围内的铁离子(Fe^{II})特征谱线,且强度远高于 N_2 分子的谱线。从图 5 还可以清楚地看出,铁离子(Fe^{II})谱线的强度高于铁原子(Fe^I)的谱线强度。结合图 3 的结果可知,脉冲电弧放电从阴极溅射出大量的样品原子并发生电离和激发。因此脉冲电弧放电的取样、电离/激发效率远高于直流辉光放电。

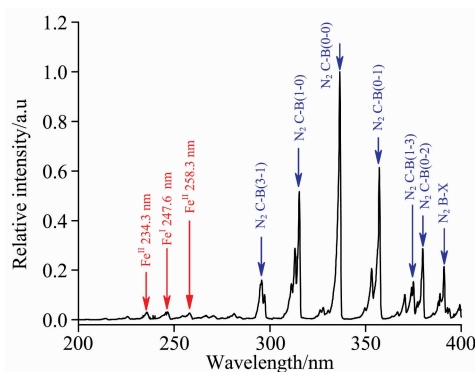


图 4 辉光放电的发射光谱

Fig. 4 Emission spectrum of glow discharge

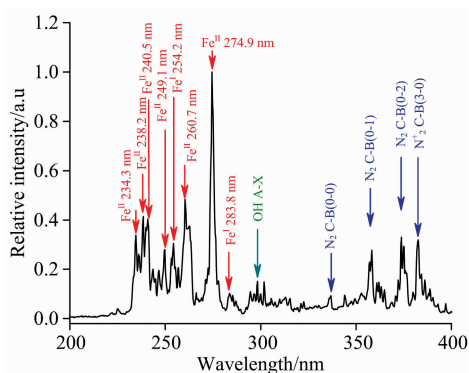


图 5 脉冲电弧放电的发射光谱

Fig. 5 Emission spectrum of arc discharge

通过实验进一步考察了电流/功率对辉光放电发射光谱的影响。电极间隙 d 设置为 200 μm , 阳极电压为 400 V。图 6 给出了不同放电电流下的直流放电谱线。从图 6 可以看到不同放电电流下,铁元素谱线的强度始终低于 N_2 的谱线强度。当电流从 6 mA 增加到 20 mA, N_2 谱线的强度呈明显增长,而铁元素谱线的强度随放电电流增加略有上升;当放电电流增加至 25 mA 时,发射谱的强度并没有进一步上升。这一结果表明,尽管辉光放电功率从 2.4 W 增加到了 10 W,样品元素发射光谱的相对强度即取样效率没有得到显著提高。

图 7 和图 8 给出了电极间隙 d 对两种放电模式下发射光谱的影响。除 d 外,其余实验参数与 2.1 节中一致。此外辉光放电中,随着 d 的增大,电压有略微上升,这也符合辉光

放电的电学特性。图 7 和图 8 表明,辉光放电及电弧放电的光谱受 d 影响很小。图 7 中不同电极间隙各辉光放电中观察到的所有特征谱线在下都可以观察到,且相对强度没有明显的变化。图 8 则表明, N_2 谱线的相对强度随着 d 的增大略有上升,而样品元素铁的谱线没有明显的增强。我们认为 d 的增大使电子运动距离增加,可以与更多空气/ N_2 分子发生激发碰撞,从而使 N_2 谱线有所增强。这间接表明溅射出阴极的 Fe 原子主要分布于阴极表面附近区域,Fe 原子电离后可进一步轰击阴极表面而形成有效的取样。根据上述实验结果,电极间隙变化不会对脉冲电弧放电的取样效率及样品元素的发射光谱产生显著影响。

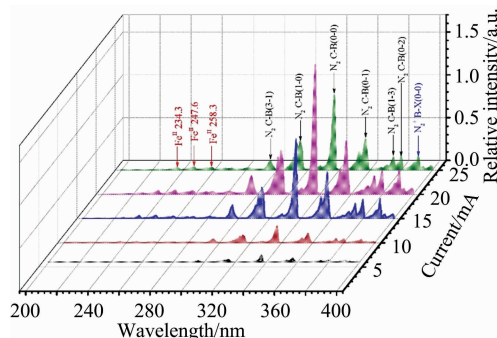


图 6 辉光放电中不同电流下的发射光谱

Fig. 6 Optical emission spectra at different discharge currents under glow discharge

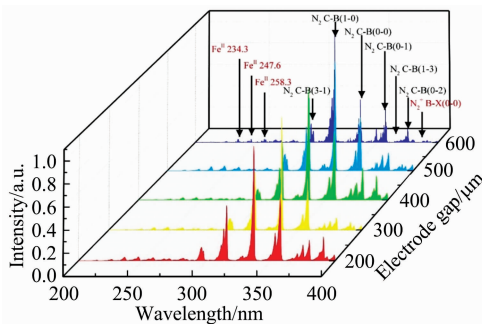


图 7 不同放电间隙下,辉光放电的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of glow discharge under different discharge gaps

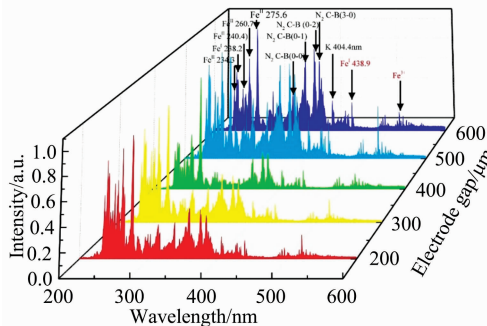


图 8 不同放电间隙下,电弧放电的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra of arc discharge under different discharge gaps

3 结 论

研究了脉冲电弧和直流辉光放电在大气压下对铁样品的取样特性,并对两种放电模式下的发射光谱进行了比较。实验结果表明,在相近的平均放电功率条件下,脉冲电弧放电在样品表面形成更大的溅射坑。脉冲电弧的发射光谱中,Fe^{II}谱线的强度远高于N₂分子的谱线强度,而直流辉光放电中,Fe元素谱线的强度非常微弱。即使放电电流或放电功

率增加5倍,直流辉光放电中Fe谱线相对强度也远远低于N₂的谱线强度。上述结果表明,电弧微等离子体具有更高的取样效率,可作为对金属等难熔导电材料进行取样和电离/激发的高效方法。不同电极间隙下的实验结果表明,电极间隙对大气压脉冲电弧放电的样品取样及发射光谱没有显著影响。同样,采用主要成分为铝的合金铝箔进行了上述对比实验,得出相同的结论。因此脉冲电弧微等离子体更适合作为在线化学检测系统中的样品取样及电离/激发源。

References

- [1] Ma Xiaoxiao, Ouyang Zheng. Trends in Analytical Chemistry, 2016, 85(A): 10.
- [2] Matsumoto A, Tamura A, Koda R, et al. Analytical Chemistry, 2015, 87(3): 1655.
- [3] ZHOU Xiu-qi, LI Run-hua, DONG Bo, et al(周秀杞, 李润华, 董 博, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(5): 1577.
- [4] Hahn D W, Omenetto N. Applied Spectroscopy, 2012, 66(4): 347.
- [5] Liu Shuang, Yu Yongliang, Wang Jianhua. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(11): 2118.
- [6] Bowfield A, Barrett D A, Alexander M R, et al. Review of Scientific Instruments, 2012, 83(6): 63503.
- [7] Bouza M, Orejas J, LaPez-Vidal S, et al. Analyst, 2016, 141(11): 3437.
- [8] Li W, Yin Z, Cheng X, et al. Analytical Chemistry, 2015, 87(9): 4871.
- [9] Jiang X, Xu X, Hou X, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2016, 31(7): 1423.
- [10] Zu Wenchuan, Yang Yin, Wang Yu, et al. Microchemical Journal, 2018, 137: 266.
- [11] Mo Jiamei, Zhou Lei, Li Xiaohong, et al. Microchemical Journal, 2017, 130: 353.
- [12] Aleksander Ganeev, Anna Gubal, Boris Korotetski, et al. Microchemical Journal, 2017, 132: 286.
- [13] Zhang Xinyue, Kazuaki Wagatsuma. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2017, 133: 72.
- [14] Huang Ruimin, Zhu Zhenli, Zheng Hongtao, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(6): 1178.
- [15] Gamaleev V, Furuta H, Hatta A. Jpn. J. Appl. Phys., 2018, 57(1): 0102B8.
- [16] Osamu Miura, Kikuyasu Sasaki, Kazuaki Wagatsuma. Microchemical Journal, 2018, 139: 62.
- [17] Jamróz P, Żyrcnicki W, Pohl P. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2012, 73: 26.
- [18] Duan Zhengchao, He Feng, Si Xinglu, et al. Journal of Physics D Applied Physics, 2018, 51(6): 065201.
- [19] Jiang P C, Wang W C, Zhang S, et al. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2014, 122(6): 107.

Comparison of the Optical Emission Spectra of Iron Sample in Pulsed Arc and Glow Micro-Discharge under Ambient Atmosphere

DUAN Zheng-chao¹, ZHANG Tian-liang¹, LIANG Chun-xia¹, HE Feng^{1*}, ZHAO Gao², OUYANG Ji-ting¹

1. School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. School of Physics and Electrical Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou 450044, China

Abstract In-stu chemical analysis requires sampling and ionization/excitation of sample in an open environment. The atmospheric pressure micro-plasma system is in a simpler structure and more advantageous for miniaturization than laser cutting or laser induced breakdown. Therefore, in-stu chemical analysis technology based on atmospheric pressure micro-plasma has attracted widespread attention in the industry. The micro-plasma sources produced by different excitation supplies have different parameter characteristics and sampling characteristics. In order to determine the appropriate micro-plasma source for in-stu element detecting, it is necessary to further understand the sampling and characteristics of the micro-plasma under each discharge mode and operating parameters. This paper focuses on the optical emission spectra of direct current(DC) glow and pulsed arc plasmas acting on iron samples in ambient atmosphere. The on-line detection of high melting point metal samples in an open environment was realized, and we also found that the arc discharge micro-plasma combined with the spectral analysis source has higher sampling efficiency. The high sampling efficiency of the arc discharge microplasma source provides a new method for the detection of metals and difficult to dissociate samples. At the same time, complex sample preparation and sample transfer processes were avoided compared to conventional sampling devices. The experimental device adopts a typical needle-plate discharge structure, which has the advantages of low price, convenient operation and quick analysis. Arc discharge and glow discharge are realized by using a high voltage pulse power source and a DC power source respectively. The sampling results of the two ways indicate that at the input of similar discharge power, the optical emission spectrum of the sample iron stimulated by the arc discharge micro-plasma, sample element lines occupies dominant position in the spectrum, accompanied by the line of nitrogen in the air. And the relative intensity of the iron ion (Fe^{II}) line is higher than the relative intensity of the nitrogen molecule line. In the DC glow discharge, the relative intensity of the sample iron atom (Fe^{I}) line is very weak. This shows that the micro-plasma generated by the arc discharge has higher sampling efficiency. The sputtering crater left on the surface of the sample can draw the same conclusion. The glow discharge current was increased to 25 mA, the spectral line of the sample elemental iron was still not significantly enhanced. At the same time, the effect of sampling spacing on the two sampling modes was also studied. Experimental results show that the spacing has no significant effect on the both sampling spectra of the two modes. In this paper, the above-mentioned comparative experiment was also carried out using the alloy aluminum foil whose main component is aluminum, and the same conclusion was obtained. It is concluded that the arc discharge micro-plasma is more suitable as a source of spectral analysis to achieve real-time rapid detection of metal samples.

Keywords Emission spectrum; Micro-plasma; Arc discharge; Glow discharge; Ambient sampling

(Received Nov. 30, 2018; accepted Mar. 9, 2019)

* Corresponding author