

He 中 N₂ 的光譜定量分析*

吳 振 球

气体混合物的光譜定量分析,虽然在若干具体問題上已有成效地被应用于生产^[1,2],但是,这种分析方法的成熟程度,則比固相和液相物質的光譜分析要差得多。这是因为:第一,进行气体的光譜分析存在着一系列的原則性的困难;第二,使用的实验設備和技术也比较复杂,例如,由于分析的对象是气体,就必须在高真空中进行,而一般真空材料在某种条件下要吸附气体,而在另一种条件下又要放出气体,这样就大大的影响了分析灵敏度和精确度;第三,現代进行气体分析一般都采用高频无极放电作为光源,然而至今对于这种光源的特性的了解还很不够,特别是它的电学参量与光学参量之間的关系了解得更少。由于以上原因,在生产上广泛的应用气体混合物的光譜分析方法是受到限制的。

我們在进行 He 中 N₂ 的光譜分析时,对于利用水晶材料作为放电管时的吸附現象作了較仔細的实验,从而获得了較好分析灵敏度和精确度。

工作中的真空系統的真空度达到 4×10^{-6} 毫米 Hg。如果在 10 毫米 Hg 的压力下工作,則每次消耗光譜純 He 为 2—4 c.c. 激发光源是仿 BF-2 型自制高频发生器,由于采用了国产大功率 ΓV-80 振荡管,因此輸出功率可达 700 瓦左右,振荡频率可从 6 兆周到 19 兆周,频率的測量是用高频感应频率計来进行的。放电管的材料是水晶,由于我們的分析对象是难激发物質中的易激发成分,因而选用了直径較粗 (6 毫米) 的水晶管作为放电管^[3]。光譜仪为德国蔡斯三稜鏡光譜仪,暗箱焦距为 270 毫米。标准样品是按两种气体的压强比等于該两种气体的浓度比来配制的,例如,在放电管中先冲入 4.3×10^{-3} 毫米 Hg 压力的氮气,再冲入 10 毫米 Hg 压力的氦气,則 He 中 N₂ 的含量为 4.3×10^{-4} 。

采用玻璃材料作为放电管时,管壁对气体的吸附現象对光譜分析的影响早被人們所注意^[2];但是,在水晶材料的放电管中,这一現象則重視不够。事实上,在我們的工作中証实了利用水晶材料作为放电管时,也应该特別重視这一現象。最初,我們利用光譜純 He 进行摄譜时,发现 He 中 N₂(3998 Å) 带很強。当时我們有下列的疑問: 1) 光譜純 He 可能本身不純; 2) 真空系統可能有微小漏气; 3) 在放电过程中放电管释出它所吸附的空气。为了回答上述問題,进行了如下的实验: 利用光譜純 He 对放电管进行多次的冲洗和放电鍛炼,其步驟是首先将系統抽到最高真空度,再冲 He 到 10 毫米 Hg 的压力,在电流强度为 250 毫安下来进行摄譜,然后又在这个条件下,再将系統抽至最高真空度,繼冲 He 到 10 毫米 Hg 的压力,在完全相同的条件下进行摄譜,如此重复多次。結果如图 1 a 所示。在图中給出了 He 中 N₂ 的 3998 Å 光带的黑度 S 与放电管的洗鍛次数 n 的关系。从图 1 a 可以看出,随着放电管洗鍛次数的增加,純 He 中 N₂ 光带的黑度迅速减少,并且最后达到稳定值。因此可以认为: 光譜純 He 中确有微量的 N₂ 存在。但是洗炼之前 N₂ 带如此之

* 1961 年 6 月 5 日收到。

強,則主要是由於放電管在空氣大氣壓下吸附了相當量的空氣,而在低壓和放電時的高溫條件下釋放出來的原因而引起的。經過多次洗煉之後,使原來吸附的氣體全部驅出,因而表徵純 He 中 N₂ 含量的光帶黑度達到穩定值。此外,我們還進行了下述實驗:經過 6 次洗煉的放電管,保持約 14 小時之後,再按上述同樣的步驟進行洗煉,其結果如圖 1 b 所示。

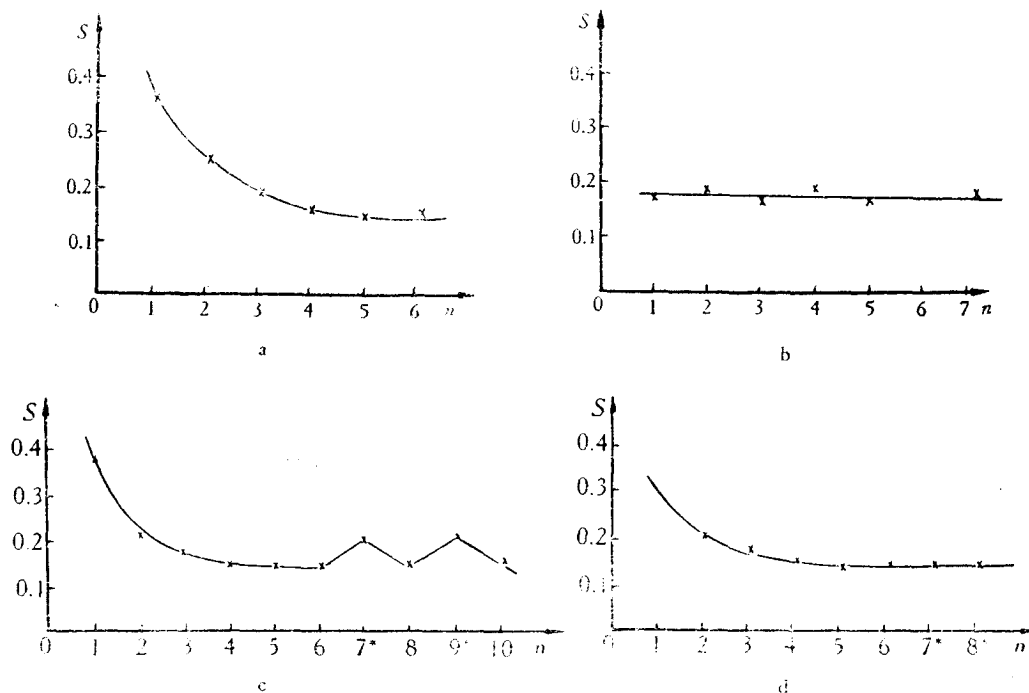


圖 1 He 中 N₂(3998 Å) 的光帶黑度 S 與放電管的清洗、洗煉次數 n 的關係

從這結果可以看到:第一,真空系統是可靠的,並無漏氣現象;第二,放電管經過 6 次洗煉之後,原來吸附之氣體全部被驅出,得到了進一步的證明。由於配制樣品時要預先充入氮氣,所以即使經過洗煉的放電管,也有可能吸附氣體,為此又進行了如下的實驗:當放電管經過洗煉達到平衡時,沖入 N₂ 13 毫米 Hg 的壓力,保持 10 分鐘,然後抽到高真空,再充入 He 到 10 毫米 Hg 的壓力,與洗煉相同的條件下進行攝譜。結果如圖 1 c 中橫坐標的 7*、9* 所示。由此看出:在上述的條件下,管壁吸附氣體的效應是存在的。但在這種情況下,經過一次洗煉之後,就可達到平衡。在實際配制樣品中,每次沖入 N₂ 的量遠小於 13 毫米 Hg (一般為 5×10^{-2} — 1×10^{-3} 毫米 Hg), 並且很快就沖入較高壓的 He (10 毫米 Hg)。因此,我們按上述同樣的步驟,沖入 N₂ 3 毫米 Hg, 僅保持 1 分鐘, 結果如圖 1 d 橫坐標的 7*、8* 所示。由此得出結論:經過洗煉的放電管,在適當的操作條件下,管壁吸附氣體的現象是可以消除的。

電流強度是放電過程中基本參數之一,它直接影響譜綫的強度^[4], 因而影響分析靈敏度。經過洗煉的放電管,用 150 毫安的電流,在光譜純的 He 中滲入 N₂ 的含量為 4×10^{-4} 時, N₂ 3998 Å 的光帶不出現。只當 N₂ 的含量為 5.6×10^{-4} 時, 這個光帶才有痕跡。但如果改變電流強度, 即增加電流強度, 觀察到 N₂ 3998 Å 帶的黑度 S 與電流強度 I 的關係如

图 2 所示。从图 2 可以看出,随着电流强度的增加, N_2 带的黑度显著地增加, 当电流强度

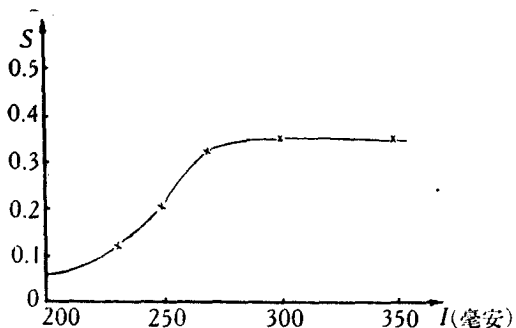


图 2 He 中 $N_2(3998 \text{ \AA})$ 光带的黑度 S 与放电电流 I 的关系曲线

增加到 270 毫安时, 该光带黑度趋向稳定值。这个结果使我们一方面提高了分析灵敏度, 另一方面找到了较稳定的激发条件。在实际的分析工作中, 我们选用的电流为 300 毫安。

由于我们得不到更高纯度的 He, 所以工作曲线采用残余曲线法。一方面由于选择内标有困难, 另一方面由于选用的放电条件比较稳定所以采用了绝对强度的分析方法。分析线是 $N_2 3998 \text{ \AA}$ 光带。现将所得谱片之一的数据列举如下:

得谱片之一的数据列举如下:

$C\%$	3.85×10^{-1}	1.23×10^{-1}	8.10×10^{-2}	6.25×10^{-2}	4.7×10^{-2}
$\log C$	$\bar{3}.59$	$\bar{3}.09$	$\bar{4}.91$	$\bar{4}.80$	$\bar{4}.67$
S	1.02	0.61	0.46	0.38	0.30

工作曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出, 由于试样本身含有 N_2 , 因而曲线从 C_3 开始弯曲。

以 x 表示纯 He 中原有 N_2 的含量, 则从图 3 可得:

$$C_1 = 4.70 \times 10^{-4}, C_1 + x' = 5.32 \times 10^{-4}, \therefore x' = 6.2 \times 10^{-5}$$

$$C_2 = 6.25 \times 10^{-4}, C_2 + x'' = 6.83 \times 10^{-4}, x'' = 5.8 \times 10^{-5}$$

$$C_3 = 8.10 \times 10^{-4}, C_3 + x''' = 8.71 \times 10^{-4}, x''' = 6.0 \times 10^{-5}$$

$$\therefore x = 6.0 \times 10^{-5}$$

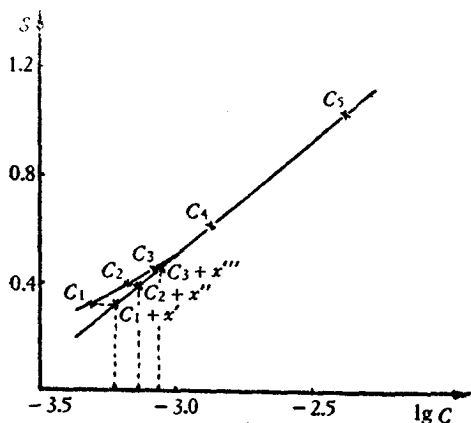


图 3 工作曲线

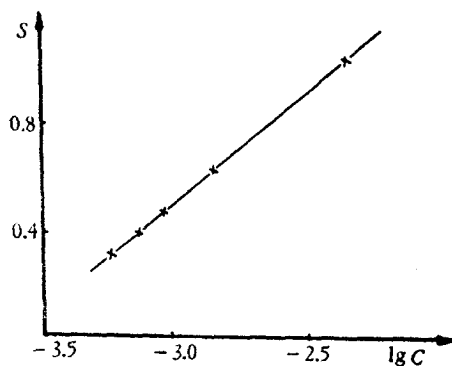


图 4 经过第一次校正后的工作曲线

经过第一次校正之后, 工作曲线已成直线如图 4 所示。由此可以确定 He 中 N_2 的含量为 $6.0 \times 10^{-3}\%$ 。重复几次的结果分别为 $6.4 \times 10^{-3}\%$, $6.0 \times 10^{-3}\%$, $6.9 \times 10^{-3}\%$, 平均为 $6.4 \times 10^{-3}\%$ 。再现性约为 5%。

另外, 我们在实验中还观察到一个有趣的现象: 当 He 中加入不同含量的 N_2 时, 放电管的颜色和发光柱的形状也会改变。经过长期的、多次重复的观察, 可以得到如下的判

据: 1) 当 He 中含有 10^{-2} 数量級的 N₂ 时, 放电顏色是粉紅色, 光柱充滿整个放电管, 在电极处有青藍色。2) N₂ 的含量为 10^{-3} 数量級时, 顏色是淡紅色, 光柱与管壁稍有脫离, 在脫离的間隙中成一混沌状态。3) 当 N₂ 的含量为 10^{-4} 数量級时, 放电顏色为米黃, 光柱与管壁截然分开。应用这几种現象, 使我們可以发现配制样品中的錯誤和检查真空系統漏气的情况。我們认为上述現象, 对于生产流成中成品的初步檢驗是很有帮助的。

王文碧、吳元根、刘文杰、張維礼諸同志曾先后参加过本工作, 并同李維城先生作了許多有益的討論, 特此致謝!

参 考 文 献

- [1] О. П. Бонкова, *Вестник ЛГУ*, 16, 3, 19 (1959).
- [2] 波契柯娃、施雷捷尔, 气体混合物光譜分析(中譯本, 科学出版社, 1958).
- [3] А. А. Запцев, Е. И. Янковская, *ДАН С.С.С.Р.* 29 (1941), 562.
- [4] С. Э. Фриш, *Вестник ЛГУ*, No. 8, 119 (1953).