

火花中光谱激发过程的瞬时观测*

王 紹 民

(杭州大学物理系)

提 要

对火花光源中谱线激发强度的时间过程进行了测量;所用装置的分辨时间为 1×10^{-7} 秒。在放电时间约为 2×10^{-6} 秒,工作于临界阻尼状态下的火花中,激发电位高的离子线先出现,而且很短暂。用实验证明在 $3961.5\text{\AA}$ 重迭的两条 AlII 与 MoII 谱线在时间上几乎完全可以分开,提供回避干扰而利用这些灵敏线作光谱分析的可能性。

一、引 言

在非稳定放电的光谱激发过程中,光源温度随时间激烈变化,在短暂时间内(约 $10^{-7} \sim 10^{-10}$ 秒)建立极高温度,然后随着放电过程的衰落温度逐渐降低。由于温度变化,不同激发能的谱线在放电的不同时期出现,例如,火花线发光先于电弧线,这在 Abramson 以及 Мандельштам 等的工作中已经得到证明^[1-3]。鉴于光谱激发过程这一特性,人们可以采用时间分辨的方法对光谱进行瞬时的分别观察,从而探讨光源等离子体重要参量随时间的变化。在充分了解某一光源的谱线发光各有先后这一属性之后,我们也有可能在实际光谱分析实践中予以利用。

光谱分析中灵敏度的提高是广大光谱工作者多年来致力目标。但是,无论使用现代电子控制脉冲光源或光电测量方法,谱线间的干扰和背景对弱谱线的影响依旧是限制分析灵敏度的主要因素。例如,Mo 线和 Al 线的干扰妨碍采用最灵敏的谱线作分析线。又如,惰性气体混合物的分析,尤其是其中难激发元素如氖气和氩气的分析,即使采用良好的放电条件,也难于分析万分之几以下的杂质^[4]。Dieke 等曾经利用时间分辨的方法进行 Fe 中 Cr 的分析,可以提高工作曲线斜率^[5]。Бочкова 等也曾阐述过利用时间分辨提高气体分析灵敏度的可能性^[6]。

为了测量变化过程中的瞬时光谱强度,我们装置了一具时间分辨仪。配合工作于临界阻尼状态下的火花光源,在金属分析中,用以分辨了 AlII $3961.53\text{\AA}$ 与 MoII $3961.50\text{\AA}$,提供了回避干扰而利用这些灵敏线作光谱分析的可能性;在气体分析中,作了提高 N 中 Ne 分析灵敏度的尝试。

二、实验装置

时间分辨仪具体安排如图 1 所示。

与时间分辨仪配合使用的光源有下列要求:(1)有足够的激发灵敏度;(2)放电时间

* 1962年7月1日收到。

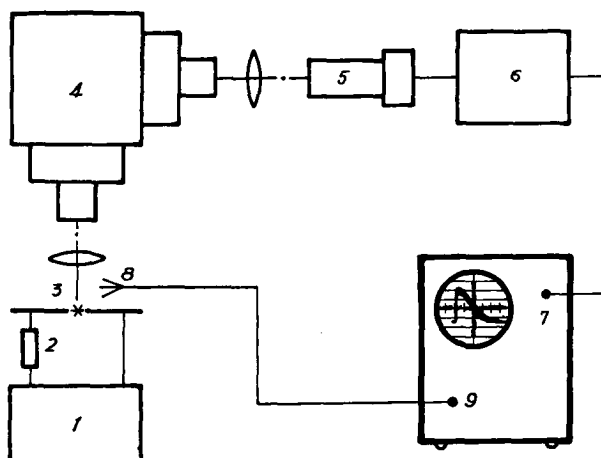


图1 時間分辨儀裝置示意图

- | | |
|------------------------|-----------------|
| 1, ИГ-3 型火花光源; | 6, 寬頻放大器; |
| 2, 使火花振蕩放电产生临界阻尼的附加电阻; | 7, 1035 型同期示波器; |
| 3, 放电間隙; | 8, 控制触发扫描的接收天綫; |
| 4, УМ-2 型单色仪; | 9, 触发扫描輸入. |
| 5, RCA-5819 型光电倍增管; | |

短 (10^{-6} 秒左右); (3) 稳定性、重复性良好。在兼顧这几个要求下我們选用了一般金属分析的火花光源 (ИГ-3 型), 并采用了“火花性”最强的条件 ($C = 0.02 \mu\text{f}$, $L = 0 \text{ mH}$)。但是在实际迴路中显然存在着分布电感, 使放电产生振蕩, 而且持續达十几微秒。由于 Бочкова 工作的启发^[7], 我們在火花放电迴路中串联了无感电阻, 使放电过渡到临界阻尼, 整个放电过程在 2×10^{-6} 秒左右即可完成见图 2。

分光仪采用中型色散的 УМ-2 型单色仪。对時間分辨仪的重要部件——光电倍增管, 我們作了較多的探討: 为此設置了短脉冲光源 (发光時間 $5 \sim 8 \times 10^{-8}$ 秒), 选择和調节光电倍增管, 使其分辨時間达到 2×10^{-8} 秒以下^[8]。光电倍增管輸出的电脉冲幅度太小, 故經由脉冲电綫輸入寬頻放大器。放大器的輸入級和輸出級都是阴极輸出器, 主放大器是由三級复式电感补偿放大器組成, 电子管应用互导大、极际电容小的 6П9。放大器上升時間小于 1×10^{-7} 秒, 放大倍数 100 倍。

經放大后的脉冲訊号輸入 1035 型同期示波器。示波器响应是 $10 \text{ Hz} \sim 10 \text{ MHz}$ 。由于譜綫发光時間比重复周期短得多, 而且沒有严格的周期性, 所以我們利用触发扫描展

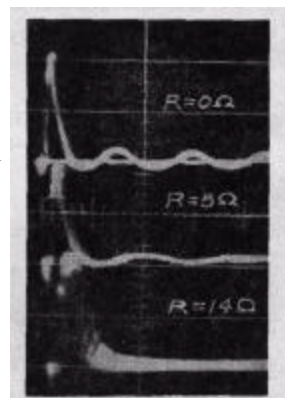


图2 火花放电电压变化过程示波图

- 第一波形—— $C = 0.02 \mu\text{f}$,
 $L = 0.002 \text{ mH}$, $R = 0 \Omega$;
 第二波形—— $C = 0.02 \mu\text{f}$,
 $L = 0.002 \text{ mH}$, $R = 5 \Omega$;
 第三波形—— $C = 0.02 \mu\text{f}$,
 $L = 0.002 \text{ mH}$, $R = 14 \Omega$;
 示波器采用触发扫描, 扫描速度:
 $2 \mu\text{s/cm}^{(1)}$ 。

1) 这里 L 是分布电感, 由公式 $L = \frac{1}{4\pi^2 f^2 C}$ 計算所得, 其中 C 是放电电容, f 是在示波图上所显示的振蕩頻率。临

界电阻由公式 $(R + R')^2 = \frac{4L}{C}$ 表达, R' 是放电迴路中原有的电阻。

2) 示波图中横座标每大格 (共 5 小格) 相当于示波屏上 1 cm 。

示波形。触发信号由控制天线接收后输入触发扫描仪, 1035 型示波器所附带的触发扫描仪的最快扫描速度可达 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{s}/\text{cm}$ 。

时间分辨率的分辨时间是 1×10^{-7} 秒。

三、实验结果

(i) 提供用干扰线作分析的可能性

用图 1 所示的时间分辨装置, 我们首先观察了 Al 谱线的发光过程, 得出以下两点结论: (1) 原子线发光时间最长, 单电荷离子的谱线次之, 双电荷离子谱线发光时间最短, 见图 3; (2) 激发电位低的谱线发光时间长, 激发电位高的发光时间短, 见图 4。

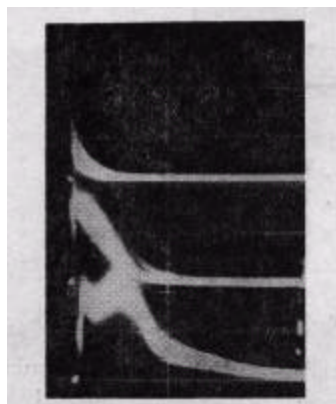


图 3 Al 谱线发光时间示波图
第一波形——AlIII 4479.97 Å, 发光时间¹⁾ 8.7 μs;
第二波形——AlII 6243.40 Å, 发光时间 16.0 μs;
第三波形——AlI 3961.53 Å, 发光时间 24.0 μs;
扫描速度: 10 μs/cm。

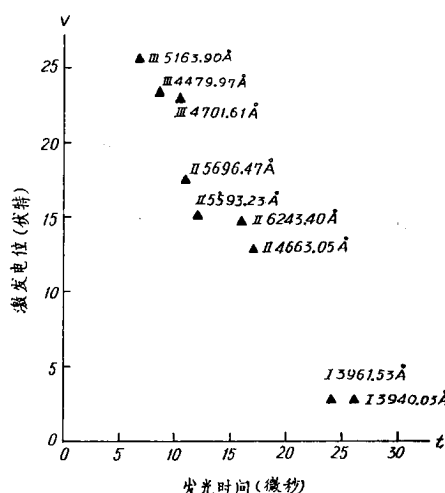


图 4 Al 谱线发光时间与激发电位关系图。

在进行金属中 Al 和 Mo 的分析时, 往往会因 AlI 3961.53 和 MoII 3961.50 相互干扰, 而不得不放弃使用这一最灵敏的谱线。但是, AlI 3961.53 Å 是原子线而且激发电位低 (3.14V), MoII 3961.50 Å 是离子线而且激发电位高 (6.26V), 就使得利用时间分辨的方法回避 Al 和 Mo 之间的干扰有了可能。我们观察的结果表明: AlI 3961.53 Å 和 MoII 3961.50 Å 发光几乎完全在不同时间, 见图 5。如果截取不同时间的光进行测量可以在很大程度上避免干扰, 见表 1。

如果我们选取发光时间 2 微秒以前的部分进行测量, 可以把 Al 对 Mo 的干扰减少到 1/20 以下; 而如果选取 6 微秒到 8 微秒之间进行测量, 则可以把 Mo 对 Al 的干扰减少到 1/5 以下。

(ii) 提高气体分析灵敏度的尝试

作为只有激发过程而没有蒸发过程的气体发光, 我们首先对 N 进行了观察, 结果表明: 气体发光强度按时间分布与金属有相似的规律, 见图 6。

1) 发光时间是指开始发光直至发光光强衰减到最大光强 1/10 的时间。

表 1 AlI 3961.53 Å 和 MoII 3961.50 Å 在不同发光时间的相对强度

发光时间 μs	相 对 强 度 ¹⁾					
	第一波形 d	第二波形 $D_1 + d$	第三波形 $D_2 + d$	AlI 3961.53 Å D_1	MoII 3961.50 Å D_2	强 度 比 $\Sigma D_1 / \Sigma D_2$
0.4	14.0	14.0	14.0	0.0	0.0	$\frac{4.0}{26.0}$
0.8	12.0	12.0	14.0	0.0	2.0	
1.2	7.0	7.0	14.0	0.0	7.0	
1.6	3.0	3.0	13.0	0.0	10.0	
2.0	2.0	6.0	9.0	4.0	7.0	
2.4	1.5	12.0	7.0	10.5	5.5	$\frac{157.5}{48.5}$
2.8	1.0	14.0	5.0	13.0	4.0	
3.2	1.0	14.0	3.5	13.0	2.5	
3.6	1.0	14.0	3.0	13.0	2.0	
4.0	1.0	14.0	2.0	13.0	1.0	
4.4	0.5	14.0	2.0	13.5	1.5	
4.8	0.5	13.0	1.5	12.5	1.0	
5.2	0.5	12.0	1.5	11.5	1.0	
5.6	0.5	11.0	1.5	10.5	1.0	
6.0	0.5	10.0	1.0	9.5	0.5	
6.4	0.5	9.0	1.0	8.5	0.5	$\frac{33.5}{2.5}$
6.8	0.5	8.0	1.0	7.5	0.5	
7.2	0.5	7.0	1.0	6.5	0.5	
7.6	0.5	6.0	1.0	5.5	0.5	
8.0	0.5	6.0	1.0	5.5	0.5	

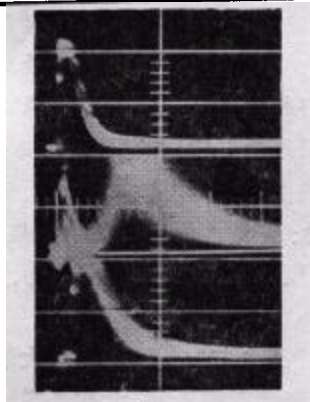


图 5 AlI 3961.53 Å 和 MoII 3961.50 Å 发光时间示波图

第一波形——背景发光按时间展示;
第二波形——AlI 3961.53 Å 和背景发光按时间展示²⁾;
第三波形——MoII 3961.50 Å 和背景发光按时间展示;
扫描速度: $2 \mu s/cm$.

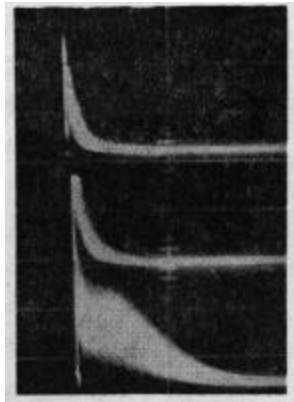


图 6 N 谱线发光时间示波图

第一波形——NIII 4097.35 Å,
激发电位 30.45 V, 发光时间 $6.0 \mu s$;
第二波形——NII 4630.55 Å,
激发电位 21.15 V, 发光时间 $8.5 \mu s$;
第三波形——NI 4935.03 Å,
激发电位 13.19 V, 发光时间 $16.0 \mu s$;
扫描速度: $10 \mu s/cm$.

- 1) 表中的三种波形,是在严格控制相同放电条件下拍摄的。测量时采用比长仪,尽量量取线的重心(平均值),所得表中数据没有经过归一化。
- 2) 此波形与图 3 第三波形不同在于: 阻尼电阻增至临界阻尼,随着放电过程的短暂,发光时间也有所缩短,但效应更为显著。

惰性气体分析,尤其是其中难激发元素的分析是相当困难的,原因是:(1)惰性气体的共振线在真空紫外,不易用于分析;(2)激发电位相差悬殊,以致难激发元素分析灵敏度极低。为了分析难激发元素,Бочкова 等^[4]曾采用低气压、细放电管以及脉冲放电等方式进行激发,但也只能把N中He、Ar中He和空气中Ne的分析灵敏度提高到万分之几。

由于谱线发光与背景发光可能有时间上的差别,就使我们企图利用时间分辨的方法分离谱线与背景,从而进一步提高难激发元素气体分析的灵敏度。我们选定N中Ne的分析。在具有相当灵敏度,又对时间分辨有利的条件下我们选用了NeI 5852.48 Å 作分析线。气体分析通常使用的简单大电容脉冲放电在回路中只要有零点几欧姆接线电阻或零点几微亨分布电感,就会使放电时间很长。所以,我们仍然试用在金属分析时所改进的火花光源;观察所见电极物质很少被蒸发和激发,这就确定了采用临界阻尼的火花放电,配合时间分辨仪进行分析。分析条件是: $C = 0.02 \mu\text{f}$ 、 $L = 0 \text{ mH}$ 、 $R = 44 \Omega$ ¹⁾。分析时气体压强是 50 mm Hg ~ 100 mm Hg,这是同时考虑激发灵敏度、时间分辨性、回路电阻不致破坏临界阻尼以及放电时干扰的大小等因素而确定的。

在目前条件下,NeI 5852.48 Å 发光光强按时间分布与背景较难分开。进行多次测量,分析灵敏度²⁾提高一倍左右。

四、讨 论

我们实验依据是示波图,多次放电重复性欠佳使波形模糊,测量不便。估计用单次扫描拍摄而进行大量测量,准确度可提高一些。

如果要进一步作准确的分析测量,前面所述的示波图的方法并不适宜,因为它有下列缺点:(1)读数没有积分性质,故稳定性、重复性较差;(2)示波屏上波形读数与强度的线性关系较差。所以当采用时间分辨作定量分析时较好的办法是:利用控制脉冲在展开波形中截取一小段时间,或由经多道时间分析器输出积分后进行测量。Ериаков 和 Мак曾用类似方法探讨过光源等离子体重要参量随时间的变化^[9]。

应用时间分辨,在金属分析中得到较肯定的结论;在惰性气体分析中效果不太显著。问题在于气体分析尚未找到配合时间分辨用的光源;预计采用高压(数十万伏)火花放电和多球隙脉冲放电,可以获得更好的结果。

本工作于1960年受苏联专家 И. С. Абрамсон 启发,1961年在复旦大学作为毕业论文的一部分而完成。在此期间,得到光学教研组各老师谆谆教诲,尤其是周同庆教授的关怀和指导以及朱昂如先生、李富铭先生的指导和帮助,在此一并致以衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Абрамсон, И. С., Мандельштам, С. Л., *Изв. АН СССР. сер. физ.*, **11** (1947), 223.
- [2] Мандельштам, С. Л., Суходрев, Н. К., *Ж. Э. Т. Ф.*, **24** (1953), 701.
- [3] Mandelstam, S. L., *Spectrochimica Acta*, **15** (1959), 255.
- [4] Бочкова, О. П., Шрейдер, Е. Я., *Изв. АН СССР. сер. физ.*, **19** (1955), 75.

1) 临界阻尼电阻比金属分析时大,根据观察,是由于分布电感有变化。
2) 灵敏度的定义是:谱线减弱到背景的1.3倍时的杂质含量。

- [5] Dicke G. H., et al., *Spectrochim. Acta*, **5** (1952—53), 436.
- [6] Бочкова, О. П., Шрейдер, Е. Я., Спектральный анализ газовых смесей. (1955). (中譯本: 气体混合物的光譜分析).
- [7] Бочкова, О. П., Вестник ЛГУ., *сер. матем. физ. хим.*, № 16 (1956), 57.
- [8] 王紹民: 物理学报, **18** (1962), 607.
- [9] Ериakov, В. А., Мак. А. А., П. Т. Э., № 3 (1959), 94.

INSTANTANEOUS OBSERVATION OF THE SPECTRAL EXCITATION PROCESSES IN THE SPARK*

WANG SHOU-MIN

(Department Physics, Hangchow University)

ABSTRACT

The time resolution process of excitation intensity of spectral lines in the spark light source is measured. In the spark, operating under the critical damping state, with flash time at about 2×10^{-6} Sec., the ion lines of higher excitation potential first appear and appear shortly. Experiments show that, as to time, two lines, AlII and MoII, piled up at $3961.5 \text{ \AA}$, may be fully separated, providing the possibility to avoid the interferences and to use the sensitive line as spectrum analysis.