

应用于原子荧光光谱分析的空心阴极灯-As 灯电流与激发光强度及延时关系的研究

黄跃 李可 魏建山 赵志华 窦智^①

(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所 河北省廊坊市 065000)

摘要 用 XGY-6080 型全自动双通道原子荧光光谱仪和高速数据采集系统, 采集了 As 空心阴极灯激发光强度和灯电流波形, 分析和讨论了 As 空心阴极灯激发光强度与灯电流幅度和时序之间的关系, 为原子荧光光谱分析中选择空心阴极灯电流及脉宽提供一些参考依据。

关键词 原子荧光光谱仪, 高性能空心阴极灯, 灯电流, 时序, 激发光强度。

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2007)02-0231-05

1 前言

原子荧光光谱法是 1964 年以后发展起来的分析方法, 是以原子在辐射能激发下发射的荧光强度进行定量分析的光谱分析法, 是目前卫生、环保、地质、冶金等部门和行业较常用的一种化学分析方法^[1-3], 它具有灵敏度高、测量范围宽、分析速度快、可以多元素同时测定等优点。

假设原子只吸收某一频率的光能, 在被激发至特定的能级后发出荧光, 且在荧光池中不被重新吸收。激发光的强度为 I_0 , 吸收光程为 L , 原子荧光量子效率为 Φ , 峰值吸收系数为 K , 单位长度内的基态原子数为 N , 忽略二次光子的再吸收对荧光强度的影响, 则荧光强度 I_f 定量分析的基本关系为^[2]:

$$I_f = \Phi I_0 (1 - e^{-KLN}) \quad (1)$$

式(1)又称为朗伯-比耳定律。

当 N 很低时, 将(1)式按泰勒级数展开时, 可忽略其高次项, (1)式简化为:

$$I_f = \Phi I_0 KLN \quad (2)$$

这是原子荧光定量分析的基本关系式。

光源是原子荧光分析仪器的的重要组成部分, 它提供基态原子能级跃迁的能量, 其性能直接影响原子荧光光谱分析时的检出限、精密度。

近年来, 我国科技工作者为原子荧光分析技术开发研制了高性能空心阴极灯, 它是在普通空心阴极灯中, 加上一对辅助电极, 其作用是产生第二次放电, 从而大大提高空心阴极灯的激发光强度, 为新一代高性能的氢化物原子荧光分析仪器的研制奠定了基础。

张锦茂、刘明钟等对高效特种空心阴极灯的一些性能做了比较详细的研究和分析^[4,5], 黄本立等利用强短脉冲供电, 对空心阴极灯激发微波等离子体离子/原子荧光光谱进行了较为详细的研究^[6-10]。黄跃等分析和讨论了空心阴极灯的主、辅阴极电流与激发光强度的关系^[11]。

① 联系人, 手机: (0) 13831604933; E-mail: hy640419@163.com

作者简介: 黄跃(1964—), 男, 湖南省邵东县人, 教授级高级工程师, 学士, 主要从事地球物理地球化学仪器的研制与生产。

收稿日期: 2006-11-24; 接受日期: 2006-12-07

但已有的文献对于空心阴极灯发射的激发光强度和灯电流幅度及时序之间的关系,分析和研究不多。

本研究利用自行研制的 XGY-6080 型全自动双通道原子荧光光谱仪和高速数据采集系统记录了 As(As-2 型)灯主、辅电流的实际波形,记录光电管接收激发光强度波形,分析和讨论了 As 空心阴极灯激发光强度和灯电流幅度、时序之间的关系。下面将有关实验的过程及结果介绍给大家。

2 实验部分

2.1 实验仪器

XGY-6080 型全自动双通道原子荧光光谱仪(中国地质科学院物化探研究所仪器研制中心)。仪器负高压的稳定度优于 $\pm 0.01\%$; 灯电流的稳定度优于 $\pm 0.1\%$; 检测系统的稳定度优于 $\pm 0.5\%$ 。

2.2 空心阴极灯

北京有色金属研究总院生产的 As(AS-2 型)空心阴极灯。

2.3 高速数据采集系统

中国地质科学院物化探研究所仪器研制中心自行研制,双通道同步采样,最高采样率 $3\mu\text{s}$ 。

2.4 实验条件及方法

仪器工作方式:单道工作;

负高压: -210V ;

灯调制脉冲:间歇式脉冲供电,脉冲频率: 200Hz (5ms);

占空比有两种: $1:24$, 供电脉宽 $200\mu\text{s}$ 。

$1:14$, 供电脉宽 $333\mu\text{s}$ 。

预热方式:被测试灯预热 1024s , 灯主、辅电流均设置为 40mA (峰值电流);

灯电流:主辅电流相等,从 $80-24\text{mA}$, 8mA 一个间隔。

实验方法:在原子化器炉口上方放置一个专用的反射器,将空心阴极灯的激发光经反射、衰减后,由光电管接收。

记录空心阴极灯发射的激发光波形,将光电管的前放电路输出信号接入自行研制的高速数据采集系统的 A 输入端,数据采集系统的 B 输入端接到灯电流脉冲控制端。

记录空心阴极灯灯电流脉冲波形,将空心阴极灯电流取样电阻上的信号经放大后,接入自行研制的高速数据采集系统的 A 输入端,数据采集系统的 B 输入端接到灯电流脉冲控制端。

数据采集系统采样速率为 $3\mu\text{s}$, 采样长度 $4096 \times 3 = 12288\mu\text{s}$ 。

2.5 实验数据

图中曲线都是灯电流或激发光信号的实测波形,没有进行叠加和滤波等处理。

图 1 为供电脉宽 $200\mu\text{s}$ 时主电流实测波形,图 2 为供电脉宽 $200\mu\text{s}$ 时辅电流实测波形,图 3 为供电脉宽 $200\mu\text{s}$ 时激发光信号实测波形;图 4 为供电脉宽 $333\mu\text{s}$ 时主电流实测波形,图 5 为供电脉宽 $333\mu\text{s}$ 时辅电流实测波形,图 6 为供电脉宽 $333\mu\text{s}$ 时激发光信号实测波形;图 7 为供电脉宽 $200\mu\text{s}$ 时两个灯脉冲间激发光信号实测波形。

每个图中均有 9 条曲线,其中的方波曲线为供电脉冲控制波形,其余的 8 条曲线分别是从上往下分别是灯电流为 $80, 72, 64, 56, 48, 40, 32\text{mA}$ 和 24mA 时灯电流或激发光信号的实测波形。

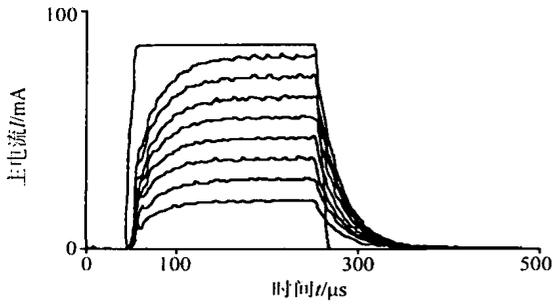


图 1 供电脉宽 200 μ s 时主电流波形

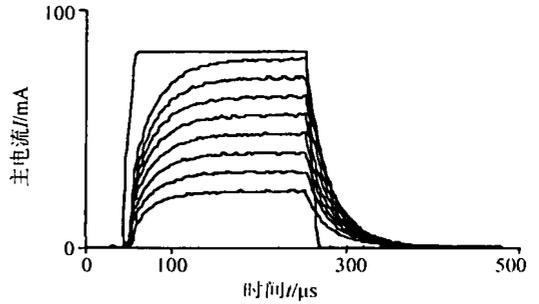


图 2 供电脉宽 200 μ s 时辅电流波形

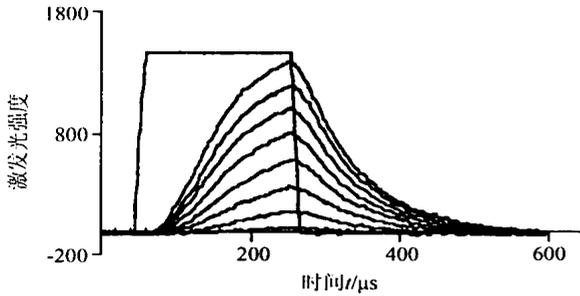


图 3 供电脉宽 200 μ s 时激发光波形

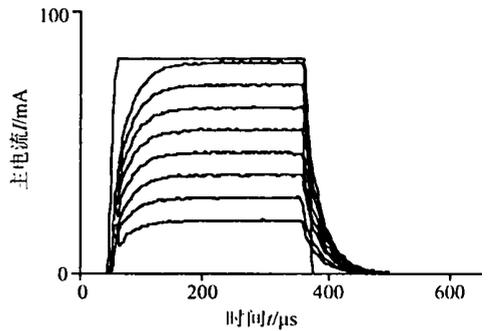


图 4 供电脉宽 333 μ s 时主电流波形

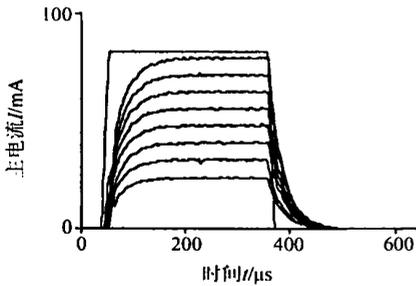


图 5 供电脉宽 333 μ s 时辅电流波形

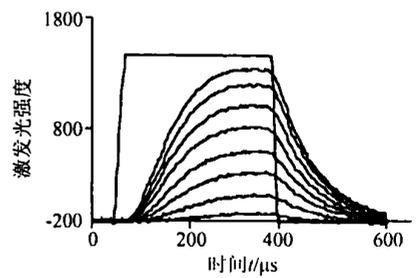


图 6 供电脉宽 333 μ s 时激发光波形

3 分析与讨论

(1) 从图 1、图 2、图 4、图 5 中可以看出, 在采用了高性能的闭环稳流控制电路后, 可以得到高稳定性的灯电流信号。从采集波形上看, 灯电流相对于供电控制脉冲约有 3—9 μ s 延时, 灯电流在灯控制脉冲开启后, 到灯电流达到设定值, 大约 60—100 μ s 的延时时间, 此延时时间与闭环稳流控制系统的滤波、消振性能有关, 并随灯电流增大而增大。

(2) 在灯控脉冲关断后, 灯电流约有 80—100 μ s 的拖尾, 时间长短与闭环稳流控制系统中的滤波、消振电路性能有关, 并随灯电流增大而变大。

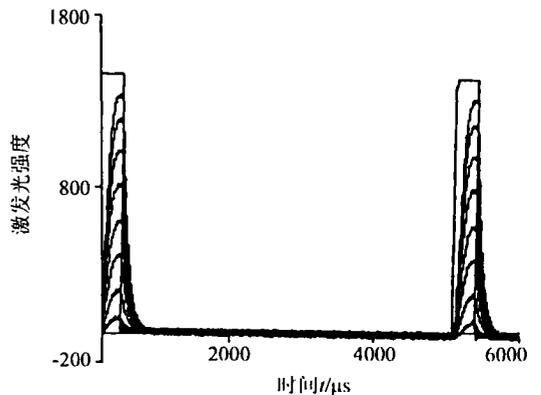


图 7 供电脉宽 200 μ s 时激发光波形

(3) 从图 3、图 6 可以看出, 由于激发光的延迟和余晖以及来自光电倍增管分布电容的影响, 使得接收到的激发光信号相对与灯电流脉冲, 发生了比较明显的畸变和延时, 空心阴极灯的激发光信号相对于供电脉冲约有 30—40 μs 的延时, 延时时间基本不受供电电流大小、供电脉宽长短、供电脉冲频率高低的影响。

(4) 从图 3、图 6 中可以看出, 空心阴极灯在灯控制脉冲开启后, 经过 30—40 μs 的延时开始发射激发光信号, 激发光的前沿大约有大于 180 μs 的缓慢上升期。

在 200 μs 的供电脉宽, 供电控制信号关断时, 激发光信号仍然处于上升期, 没有达到最大值。

在 333 μs 的供电脉宽, 空心阴极灯在灯控脉冲开启后, 经过 30—40 μs 的延时开始发射激发光, 激发光的前沿大约经过 200 μs 的上升期后, 基本进入一个平台, 接近于激发光信号的最大值。

(5) 从图 3、图 6 中可以看出, A_s 灯在主辅电流相等时, 灯电流在 32—80mA 范围内, 激发光强度随灯电流增加而基本呈线性增加, 这与文献[11]给出的结论是基本一致的。

(6) 从图 3、图 6、图 7 中可以看出, 在供电控制信号关断后, 空心阴极灯激发光信号的后沿还有发射的余辉, 余辉的长度在 400—600 μs , 随供电电流增大而增大。

4 结束语

(1) 以上分析及讨论仅供参考, 不妥之处敬请各位专家和同行批评指正。

(2) 本文所讨论的只是空心阴极灯电流与激发光信号幅度和时序之间的关系, 为进行原子荧光光谱分析时空心阴极灯电流及脉宽的选择提供一些参考依据。实际应用中, 有较大的激发光强度只是原子荧光光谱分析获得较好测试效果的基本条件之一, 有效的化学反应体系, 仪器信号检测系统以及主要部件的供电或驱动电路质量, 光电倍增管负高压供电电路等, 以及空心阴极灯本身性能变化等等, 都是影响最终的测试效果的因素。

参考文献

- [1] 国家质量技术监督局, 中华人民共和国国家计量检定规程. 非色散原子荧光光度计[S]. JJG 939-98. 北京: 中国计量出版社, 1998. 1—5.
- [2] 邓勃, 迟锡增, 刘明钟等. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 28—34, 63—72.
- [3] 李安模, 魏继中. 原子吸收及原子荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 67—69, 291—303.
- [4] 张锦茂, 陈浩, 张勤. 用于氢化物原子荧光光谱中特种空心阴极灯某些性能的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(4): 39—40.
- [5] 刘明钟, 郭小伟, 张锦茂. 脉冲空心阴极灯作为氢化物发生-非色散原子荧光法的光源研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(4): 89—90.
- [6] 张绍雨, 弓振斌, 杨芑原等. 稀土元素的原子/离子荧光光谱分析进展[J]. 光谱学与光谱分析, 1997, 17(2): 95—103.
- [7] 张绍雨, 弓振斌, 黄立本等. 强流微妙脉冲供电 Yb, Eu, Y, Sm 空心阴极灯的增强发射光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 1997, 17(5): 65—75.
- [8] 弓振斌, 梁枫, 杨芑原等. 微波等离子体炬离子/原子荧光光谱研究-稀土元素铈的离子/原子荧光光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 356—359.
- [9] 弓振斌, 梁枫, 杨芑原等. 空心阴极灯激发的微波等离子体炬原子/离子荧光光谱研究-钙的原子/离子荧光光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(1): 63—66.
- [10] 张绍雨, 弓振斌, 黄立本等. 碱土金属的强短脉冲供电空心阴极灯激发常规炬电感耦合离子体离子荧光光谱初步研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 331—335.
- [11] 黄跃, 李可, 赵志华等. 应用于原子荧光光谱分析的空心阴极灯灯电流与激发光强度关系的实验[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 388—390.

The Study on the Relationship between Lamp Current of As Hollow Cathode Lamp and Exciting Light Intensity and Delay Time in Atomic Fluorescence Spectrometry

HUANG Yue LI Ke WEI Jian-Shan ZHAO Zhi-Hua DOU Zhi

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration CAGS, Langfang, Hebei 065000, P. R. China)

Abstract An XGY-6080 double-channel automate atomic fluorescence spectrometer and high speed data acquisition system were used to collect the data of the As hollow cathode lamp exciting light intensity and lamp current. The analysis and discuss on the relationship between lamp current of As hollow cathode lamp and exciting light intensity and delay time offer a guidance in choosing the lamp current and impulse duration correctly in atomic fluorescence spectrometry.

Key words Atomic Fluorescence Spectrometer, High Performance Hollow Cathode Lamp, Lamp Current, Time Sequence, Exciting Light Intensity.

本刊论文发表的正常周期: 2—8 个月

——您的发明创造得到“优先权”荣誉的必要保障

缩短论文发表周期,是尽早实现学术论文的社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为我在世界上取得“优先权”荣誉的必要保障,因为发明创造的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊在严格保证质量的条件下,把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

来稿要符合“《光谱实验室》投稿须知”(见本刊 1994—2003 年每年第 1 期)、特别是其中第 4—7 项要求,做到“齐、清、定”。“齐”即全稿包括表、图和照片等齐全,符合本刊对稿件的各项要求;“清”即书写清楚,段落分明,便于排版和校对;“定”即做到稿件内容完整,在排校过程中无须增删修改)是保证论文质量不可缺少的条件。如果您希望论文早日发表(如 2—8 个月),请务必按“须知”写稿。

如果来稿附有同行专家评语及单位推荐信,论文还可以更快发表(0.5—2 个月)。

来稿请用 Word 或北大方正排版,用电子邮件发到本部电子信箱[E-mail: 1) gpsys@263.net; 2) gpsys81@citiz.net; 3) gpss@chinajournal.net.cn; 4) gpsys@periodicals.net.cn]。为避免某一电子信箱的服务器发生故障而延误收稿,建议作者向本刊几个信箱同时发送电子邮件,并请作者发了邮件后,打电话通知编辑部,以便及时查询;在尚未开通电子邮件业务的情况下,作者也可向本刊投稿处直接邮寄纸质稿件两份。稿件邮寄地址:北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,100095。

本刊收到作者来稿后,都会及时(1—3 日)回信,并发出“关于收到稿件的通知”。因此,作者发送稿件后 10 日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的详细地址、办公室和家中的电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而耽误出版由作者自己负责。

《光谱实验室》编辑部