

光学镀铝合金膜中镁含量的直接光谱分析

——高频火花光源运动电极法

初真林 郭永廉

摘 要

采用高频小火花光源,将下电极改装为运动方式,直接测定了X光天文成像望远镜前置滤光片上铝镁合金镀膜层中镁的含量。通过实验确定了分析条件,建立了分析方法。用两台进口的大型ICP光源直读发射光谱仪器对实验结果进行了对照,求得修正系数K为0.7, K的数值反映着系统误差的大小。修正后的结果最大相对标准偏差为16.8%,最小1.7%。讨论了系统误差的来源和实验过程中的有关现象。本方法简便易行,技术、操作均容易掌握,不需昂贵费用,一般实验室都能实现。在不具备大型薄层分析仪器和受种种条件限制的地方,采用此法能一定程度地解决薄层分析任务,具有现实意义。

光学薄膜化学组分的测定对镀膜工作者考察成膜前后合金组分差别,以便改进镀膜工艺条件,选择蒸镀方法,研究薄膜光性等情况具有实际意义。对薄膜的分析,可通过适当改进经典的化学法、比色法以及火焰和无焰原子吸收法进行。在这些方法中,一个常常受到限制的问题是得到充足的样品,且制备样品需要从玻璃或其它基质上溶解剥离。微量称量的变化也常常引起结果的不准确性,干扰系列或基体效应也使实际分析复杂化。Kantor等人报道过激光雾化样品—火焰原子吸收结合联用,分析银、金和镍镀层的厚度^[1]以及氧化铝薄膜中的杂质含量^[2];Hogrefe等人将发射光谱用的石墨电极置于真空淀积室中取得样品,然后用直流大电弧放电激发,分析了集成电路元件的薄膜成分^[3];国内有人^[4]通过重量减失计算前后称量得到样品,采用比色法对硅片上磷硅玻璃薄膜中的元素进行了测定;等等这些及其它方法,各有特色,相对地也各有不足,而具体地针对几千埃厚的光学薄膜测定,却很少见到文献。本文叙述了用高频小火花发射光谱,将薄膜直接作为一个电极,并使电极在不断运动中放电激发的方法,分析了光学镀铝合金膜中镁的含量。

一、实验部分

1. 实验方法。

1) 光源试验。文献报道^{[5][6]},用高压火花光源逐层分析钢中渗铬层含铬量,取得满意结果。但我们用高压火花在薄膜上作放电试验,一瞬间整个膜层燃烧起来。经过反复试验观察,我们认为真空蒸镀中,根据凝结机理,快速铝蒸汽在冷基底上容易形成多核凝结中心,致使产生细小的均匀晶体结构^[7]。玻璃上附着的是合金晶体,合金导电性劣于纯铝,尤其是镀层很薄,所能承受的热容量小,基底玻璃的导电、散热性又很差。这样,放电时的热量集中于如此薄的合金膜上来不及迅速散开便在放电火花引燃下燃烧起来,犹如急流水通过很窄的渠道而能决堤一样。在这种情况下电极运动是无效的。于是我们又用高频火花作了试验,这种高频火花在WPF-2型交流电弧发生器中备有转换线路,它是把交流电弧的低压回路断开,只使用引燃的高频线路做激发光源的。由于功率比较小,限制了放电时对电极破坏的面

积和深度，并采用小的电容和电感，获得多次振荡放电，能够提高激发效率，其工作原理与高压火花完全相同。文献报道^[8]，采用这种光源分析合金元素，有消除第三元素及组织结构影响的效果。我们使用这种光源，膜层已不大面积烧毁，形成了下电极走动下激发斑痕成一条线的情况。但在分析间隙放电同时，电极压片与薄膜接触处也产生放电把周围的薄膜烧断而不能导通电路，如图1所示。为此我们进行了反复试验摸索，发现电极压片的平整度、与薄膜接触时压紧的程度、运动时电极线的拉力以及每次运动停止时机构的振动等均有影响。若薄膜太薄以致于上述操作最佳时也仍然烧断的话，可采取在电极接触部位二次镀膜的办法。对电极采用石墨，形状和尺寸如图2。标样为铝镁合金铸块，规格为55×55×13(mm)。

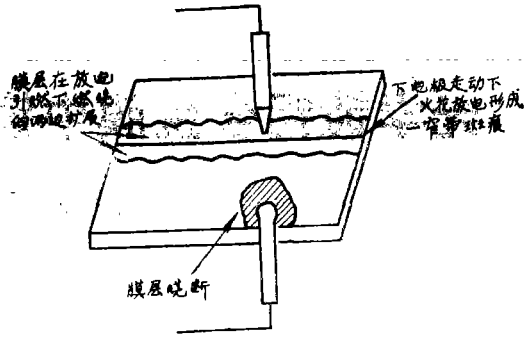


图1 薄膜样品放电燃烧示意图

2) 条件试验。分别作了分析线对选择、极距选择、单程运动次数、放电次数试验，如图3~6。分析线对采用镁2798.1Å和铝2816.2Å。其它见下面2中“分析条件”部分。

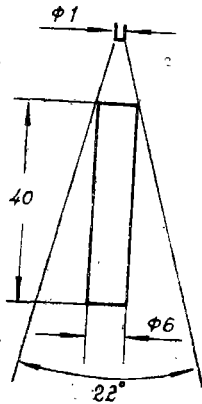


图2 对电极规格(mm)

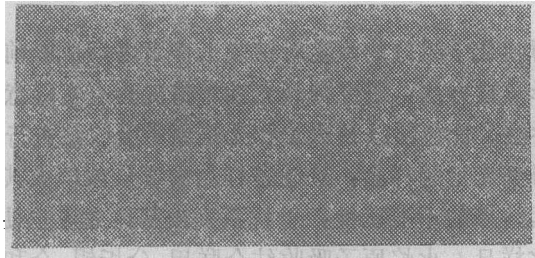


图3 样品谱线

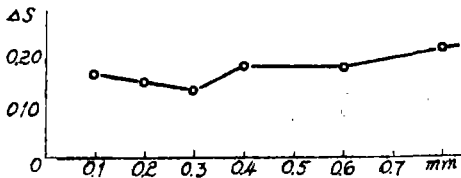


图4 极距与黑度差关系

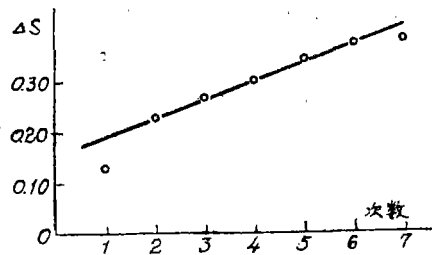


图5 走动次数与黑度差关系

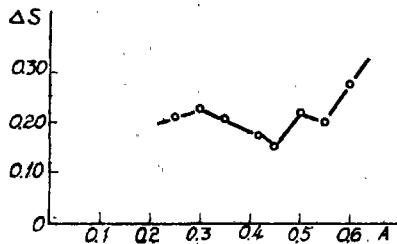


图6 电流与黑度差关系

2. 分析条件

1) 摄谱条件:

摄谱仪: 本所产 WLP—J3型中型石英摄谱仪。

狭缝宽度: $10\mu\text{m}$ 。

光学系统: 三透镜均匀照明。

遮光板: 全圆。

光源: WPF—2型交流电弧发生器中高频火花线路。

变压器初级电流: 0.42A 。

分析间隙: 0.4mm 。

辅助间隙: 近 0.4mm 。

每半周期放电次数: 3次。

对电极: 石墨。

下电极: 薄膜样品。

运动电极控制电压: 4.5V 。

单程运动方向: 左行。

单程曝光时间: 0.7秒 。

单程运动次数: 3次。

叠加曝光时间: 2.1秒 。

2) 显影条件:

感光板: 民德 ORWOUV 1型。

显影液: D—11配方。

定影液: F—5 配方。

显影温度: $20^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

显影时间: 4分。

定影时间: 15分。

水冲: 10分。

3) 测光条件:

测微光度计: Zeiss III型。

测光电压: 12V 。

灯丝电流: 4.0A 。

狭宽: $200\mu\text{m}$

标尺: S尺。

二、实验结果处理与误差统计

1. 实验结果处理

为了印证实验结果的可靠性, 我们用地质部长春计算站的一台由联合国开发署资助的 800 SERIES 865 MODEL PLASMA ATOMCOMP 仪器和长春应化所的一台美国 MODEL PS—1 SERIAL 仪器对实验结果进行了对照, 两台仪器均为等离子体光源直读发射光谱, 简称 ICP—AES法。以此数据为基准对实验结果进行了修正, 求得修正系数为 0.7。处理方法如下:

设ICP—AES结果为 C_I ，火花光谱结果为 C_s ，则修正系数

$$K = \frac{C_I}{C_s} \tag{1}$$

那么 $C_I = KC_s$ ，也就是说，将本实验结果乘上修正系数 K ，便相当于由ICP—AES法所得结果了。下面考察 K 值的意义及影响：

由定量分析基本关系式 $\Delta S = rb \log C + r \log a$,

$$\text{得 } \log C = \frac{\Delta S}{rb} - \frac{1}{b} \log a \tag{2}$$

其中 r 、 b 、 a 为常数，合并后得 $\log C = H \Delta S - \log A$ ，这里 $H = \frac{1}{rb}$ ， $A = a^{\frac{1}{b}}$ ，

$$\text{则 } C = 10^{(H \Delta S - \log A)} \tag{3}$$

本实验结果 C_s 即由上式而来，修正后 C_s 乘了一个系数 K ，表示为 C_s' ，

$$C_s' = KC_s$$

$$\text{即 } C_s' = K 10^{(H \Delta S - \log A)} \tag{4}$$

$$\text{取对数 } \log C_s' = \log K + H \Delta S - \log A \tag{5}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta S &= \frac{1}{H} \log C_s' + \frac{1}{H} \log A - \frac{1}{H} \log K \\ &= rb \log C_s' + r \log a - rb \log K \end{aligned} \tag{6}$$

由(6)式看出，修正系数对工作曲线的影响是使其产生平行移动，改变了黑度标上的截距而不影响线性关系。 K 值标志了系统误差的大小，通过使用 K 值，可消除系统误差。

$$\text{由(5)式得 } H \Delta S = \log C_s' - \log K + \log A \tag{7}$$

$$\text{即 } H \Delta S = \log \frac{AC_s'}{K}$$

$$\text{则 } K = 10^{-H \Delta S} \cdot A \cdot C_s' = A 10^{-\frac{\Delta S}{b}} C_s' \tag{8}$$

由(8)式看出， K 是 ΔS 与 C_s' 的复合函数， K 与 C_s' 表现为线性增减，而与 ΔS 成倒指数关系，随着 ΔS 的增大， K 值按指数量减小。 K 值除了与样品性质、蒸发条件、激发条件、谱线性质相关外，还与样品同标样的厚度差别有关，随着膜层厚度不同，各 K 值并不完全相同，我们取了平均值。

$$\text{由(7)式得 } \log K = \log C_s' - H \Delta S + \log A$$

$$\text{则有 } \log K_1 = \log C'_{s1} - H \Delta S_1 + \log A$$

$$\log K_2 = \log C'_{s2} - H \Delta S_2 + \log A$$

.....

$$\log K_n = \log C'_{sn} - H \Delta S_n + \log A$$

$$\text{两边加和 } \sum_{i=1}^n \log K_i = \sum_{i=1}^n \log C'_{si} - H \sum_{i=1}^n \Delta S_i + n \log A$$

$$\text{求平均得 } \log \bar{K} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log C'_{si} - \frac{1}{nr b} \sum_{i=1}^n \Delta S_i + \log A \tag{9}$$

这就是修正系数平均值 \bar{K} 与各含量 C'_{si} 及黑度差 ΔS_i 的统一表达式，计算 C'_{si} 时，我们用 \bar{K} 代替各 K_i ，即令

$$\log C'_{Si} - H \Delta S_i + \log A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log C'_{Si} - \frac{H}{n} \sum \Delta S_i + \log A$$

根据修正式(1), 求得修正系数列于表1中。

表1 ICP—AES 法对本实验结果校正表

样号	厚度(Å)	Cs (%)	C _I (%)	K _i	\bar{K}
1*	2050	3.2	3.0	0.9	0.7
2*	2500	2.5	2.1	0.8	
3*	2770	10.7	8.0	0.7	
4*	3150	8.9	6.0	0.7	
5*	3200	6.8	3.9	0.6	
6*	4700	8.3	5.6	0.7	
7*	5400	7.5	5.2	0.7	
8*	5565	3.3	2.3	0.7	
9*	6770	8.4	5.7	0.7	
10*	9000	7.7	6.5	0.8	
11*	10000	7.1	3.8	0.5	

2. 实验误差统计

令修正前的测定值为 X_i , 修正后的测定值为 X_{ki} , 平均值表示为 \bar{X}_k , 标准偏差表示为 S_k , 变动系数表示为 $C_k \cdot V_k$, 根据修正式(1), $X_{ki} = K X_i$, 其中 K 值为 0.7, 计算结果列入表2。由表中看出, 修正后测定结果的变动系数最大为 16.8%, 最小为 1.7%。经 t 检验法验证, 分析结果有 95% 的可靠性落在置信区间以内。

3. 与 ICP—AES 法精度比较

本方法是用普通高频小火花光源直接分析了几千埃厚的薄膜样品, 下面用统计量 F 来比较其与 ICP—AES 法的精度差异情况。因为修正后的结果受 ICP—AES 结果影响, 所以自由度不是 $(n-1)$, 为此我们用修正前的数据比较。

根据 F 值方程式
$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \tag{10}$$

其中 $S_1^2 = \frac{1}{n_1 - 1} \sum_{i=1}^{n_1} (X_{i1} - \bar{X}_1)^2$, $S_2^2 = \frac{1}{n_2 - 1} \sum_{i=1}^{n_2} (X_{i2} - \bar{X}_2)^2$, 判断标准按

$F_{算} < F_{表}$, 则差异小; $F_{算} > F_{表}$, 则差异大。

表3 本法与 ICP—AES 法精度比较

厚度(Å)	S_f^2	S_1^2	$F_{算}$	ϕ_f	ϕ_f	$F_{表}$	比 较	结 论
2500	0.02	0.28	14.0	1	2	199	$F < F_{表}$	差异小
2770	3.20	1.34	2.39	5	1	230	"	"
3150	0.67	0.008	83.6	4	1	224	"	"
3200	0.05	0.06	1.20	1	2	199	"	"
4700	0.03	0.19	6.33	2	3	19.2	"	"
5400	0.86	1.00	1.16	2	2	19.0	"	"
5565	0.14	0.008	17.5	5	2	19.3	"	"
6770	1.00	0.12	8.33	4	3	9.12	"	"
9000	0.02	0.50	25.0	1	2	199	"	"
10000	1.28	0.06	21.3	1	2	18.5	$F_{算} > F_{表}$	差异大

表 2 修正后测定结果偏差率

样厚(A)	X_i	X_{K_i}	\bar{X}_K	$X_{K_i} - \bar{X}_K$	$(X_{K_i} - \bar{X}_K)^2$	$\Sigma(X_{K_i} - \bar{X}_K)^2$	S_K	$C_K \cdot V_K$ %
2500	2.4	1.7	1.8	-0.1	0.01	0.01	0.1	5.6
	2.6	1.8		0				
2770	13.3	9.3	7.5	1.8	3.24	7.91	1.26	16.8
	12.0	8.4		0.9	0.81			
	11.2	7.8		0.3	0.09			
	9.6	6.7		-0.8	0.64			
	8.9	6.2		-1.3	1.69			
	9.0	6.3		-1.2	1.44			
3150	9.4	6.6	6.3	0.3	0.09	1.24	0.56	8.9
	10.0	7.0		0.7	0.49			
	8.9	6.2		-0.1	0.01			
	8.9	6.2		-0.1	0.01			
	7.8	5.5		-0.8	0.64			
3200	7.0	4.9	4.8	0.1	0.01	0.02	0.14	2.9
	6.7	4.7		-0.1	0.01			
4700	8.1	5.7	5.8	-0.1	0.01	0.02	0.10	1.7
	8.3	5.8		0	0			
	8.4	5.9		0.1	0.01			
5400	7.2	5.0	5.2	-0.2	0.04	0.93	0.68	13.1
	8.5	6.0		0.8	0.64			
	6.7	4.7		-0.5	0.25			
5565	3.7	2.6	2.3	0.3	0.09	0.37	0.27	11.7
	3.2	2.2		-0.1	0.01			
	2.7	1.9		-0.4	0.16			
	3.7	2.6		0.3	0.09			
	3.4	2.4		0.1	0.01			
	3.2	2.2		-0.1	0.01			
6770	9.2	6.4	6.0	0.4	0.16	1.82	0.67	11.2
	9.3	6.5		0.5	0.25			
	9.1	6.4		0.4	0.16			
	7.1	5.0		-1.0	1.00			
	7.8	5.5		-0.5	0.25			
9000	7.8	5.5	5.4	0.1	0.01	0.02	0.10	1.8
	7.6	5.3		-0.1	0.01			
10000	7.9	5.5	5.0	0.5	0.25	0.61	0.78	15.6
	6.3	4.4		-0.6	0.36			

令本法方差为 S_f^2 , 自由度为 ϕ_f , ICP—AES法方差为 S_r^2 , 自由度为 ϕ_r , 根据(10)式算得 $F_{\text{算}}$ 值, 与 $F_{\text{表}}$ 比较, 列入表3中。

表3中数值, 是根据高斯分布, 按照两组数据的自由度 ϕ_1 、 ϕ_2 统计计算制成的表^[9], 因总是把方差大的作为分子, 故 F 值恒大于零。 F 值比较是取95%的置信水平。由结论一栏看出, 除最后一个样品外, 其余结果两方法精度均无显著性差异。

三、讨 论

1. 系统误差来源

本方法实验结果与ICP—AES法比较, 存在着一个修正系数 K 。以这两台大型仪器结果为基准的话, 则正向偏离的量便是系统误差的大小。此系统误差的来源, 我们认为主要是由于样品与标样在厚度上的差别引起的, 因为它带来了下面的问题:

1) 标样放电后的痕迹是一条窄而深的斑痕, 样品放电后的痕迹是一条宽而浅的斑痕。薄膜样品附着在玻璃基底上, 放电后穿透, 样品量无法向深处扩展。但由于标样深而窄, 样品浅而宽, 所以两者有所补偿, 由此因素产生的系统误差不会十分大。

2) 样品薄, 烧得宽。其原因是: 合金膜附着在玻璃基底上, 玻璃的导电、散热性能都很差。样品膜作为放电中的一个电极, 在放电一瞬间, 由电能转换的热能一下子集中在只有埃级厚的薄膜上, 这样在放电火花引燃下, 放电周围的薄膜就跟着燃烧起来, 所以样品烧得宽。

3) 样品背景大, 标样几乎无背景。原因是薄膜样品在火花引燃后, 除了放电间隙由于激发而发出待测元素辐光外, 燃烧还向两边扩展, 发出火焰亮光。真正激发区是电极所对应的部分, 而两边缘只是燃烧部分, 其燃烧温度难以使燃烧过程中产生的氧化物解离, 主要以分子形态存在, 这样受激分子辐射出连续光谱背景, 标样则不存在燃烧的问题。

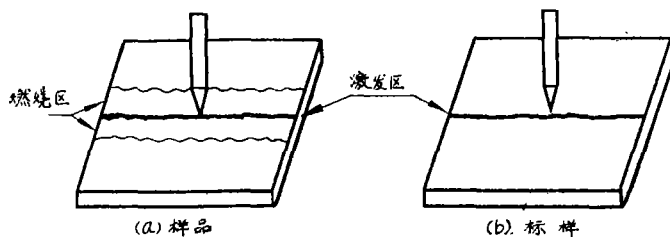


图7 样品与标样放电燃烧斑痕示意图

4) 样品线对强度比标样高。这可能是样品激发温度比标样高的原因。我们用原子强度值, 以六条铁谱线, 按公式 $\log\left(\frac{I \lambda^8}{gf}\right) = -\frac{5040}{T}E + C$ 作图, 算得火花间隙的激发温度是8542K, 这只是参考温度, 因为不是用样品谱线计算的。

发射光谱激发的谱线强度, 与试样含量、激发温度、受激粒子在放电间隙的停留时间、电极种类、试样形状和大小以及光源作用面积等诸多因素有关, 但归根到底, 是受试样含量及激发温度影响的, 其它因素都产生影响这两个因素的效果。在大气压力下, 激发间隙等离子体中粒子具有同一温度的特性, 达到局部热力学平衡状态。在此条件下, 原子(离子)的激发主要是热激发, 分配在各激发态和基态的原子浓度, 由波茨曼公式决定:

$$N_i = N_o \frac{g_i}{g_o} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (11)$$

其中, N_i, N_0 分别为单位体积内处于激发态和基态的原子数; g_i, g_0 分别为激发态和基态的统计权重; E_i 为激发态能量; K 为波茨曼常数; T 是激发温度。

此式表明, 激发温度越高, 处于激发态的原子数越多。而两能级间受激粒子跃迁产生的谱线强度

$$I = N_i A h \nu \quad (12)$$

式中, A —跃迁几率; h —普朗克常数; ν —频率。

将(11)式代入(12)式得

$$I = H_0 \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i}{kT}} A h \nu \quad (13)$$

若等离子体中只有中性原子及一次离子, 则将(3)式常数合并、简化, 得谱线强度公式如下:

$$\text{对原子线有 } I^0 = H N e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (14)$$

$$\text{对离子线有 } I^+ = H^+ N (KT)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{V}{kT}} e^{-\frac{E_i^+}{kT}} \quad (15)$$

式中, H^+ —常数; N —原子及离子总浓度; V —电离电位; E_i^+ —离子线电位。

在一定条件下, N 正比于样品中元素的含量 C , 即 $N = aC$, a_i^0 为常数。若考虑谱线自吸, 则谱线强度正比于 C^b 。这样离子谱线强度为

$$I^+ = m (KT)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{V}{kT}} e^{-\frac{E_i^+}{kT}} C^b \quad (16)$$

其中 m 为 H^+ 和 a 的合并常数。

$$\text{对分析线有 } I_{\text{分}}^+ = m_{\text{分}} (KT)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{V_{\text{分}}}{kT}} e^{-\frac{E_{\text{分}}^+}{kT}} C_{\text{分}}^{b_{\text{分}}} \quad (17)$$

$$\text{对内标线有 } I_{\text{内}}^+ = m_{\text{内}} (KT)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{V_{\text{内}}}{kT}} e^{-\frac{E_{\text{内}}^+}{kT}} C_{\text{内}}^{b_{\text{内}}} \quad (18)$$

于是分析线对的强度比

$$R = \frac{I_{\text{分}}^+}{I_{\text{内}}^+} = M e^{-\frac{V_{\text{分}} - V_{\text{内}}}{kT}} e^{-\frac{E_{\text{分}}^+ - E_{\text{内}}^+}{kT}} C_{\text{分}}^{b_{\text{分}}} \quad (19)$$

式中 M 为 $m_{\text{分}}, m_{\text{内}}$ 及 $C_{\text{内}}^{b_{\text{内}}}$ 合并而得。取对数得

$$\ln R = \ln M - \frac{V_{\text{分}} - V_{\text{内}}}{KT} - \frac{E_{\text{分}}^+ - E_{\text{内}}^+}{KT} + b \ln C \quad (20)$$

其中 b, c 为去掉脚注的 $b_{\text{分}}, C_{\text{分}}$ 。整理得

$$T = \frac{V_{\text{分}} - V_{\text{内}} + E_{\text{分}}^+ - E_{\text{内}}^+}{K(\ln M + b \ln C - \ln R)} \quad (21)$$

将分子常数再合并, 表示为 n , 则

$$T = \frac{n}{\ln M + b \ln C - \ln R} \quad (22)$$

从(22)式看出, 谱线相对强度 R 的大小, 可以反映出激发温度的高低, 若 R 大的话, 则能说明激发温度 T 也高。本实验中, 尽管样品进入激发区的量少于标样进入量, 但样品的谱线黑度却大, ΔS 也高。根据黑度差与谱线强度关系式 $\log R = \frac{\Delta S}{r}$ 可以说明, $\Delta S \uparrow$, 则 \log

$R \uparrow$, 则 $T \uparrow$ 。因此说, 样品的激发温度是比标样高的。

5) 除激发温度对谱线的强度影响外, 样品与标样的薄厚差别也引起两者在激发区的浓度不同。样品进入激发区的量少, 浓度相对低些, 这样在激发温度下解离的镁和铝离子在粒子的互相碰撞中复合为原子的机会相对减少, 受激粒子向分析间隙外扩散的速度受浓度和温度的影响, 浓度低, 扩散速度慢; 浓度高, 扩散速度快。样品浓度低, 扩散速度慢, 离子复合机会少, 因此其平均运动路程增加, 影响到谱线的黑度增强。

综合以上几点, 我们认为, 系统误差的根本来源是样品与标样在厚度上的差别所致, 这种差别导致了本方法分析结果普遍偏高, 为此进行了修正。为了进一步验证系统误差是否来源于此, 我们用相同条件对一个标准样品进行了十六次测定的误差统计计算, 该标准样品的含量是 2.71, 测定结果及误差如表 4。由表中数据得

$$\text{标准偏差} = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.5609}{15}} = 0.19$$

$$\text{变动系数} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.19}{2.81} \times 100\% = 6.8\%$$

通过对标样的测定及误差统计, 可以看出, 在样品厚度相同的情况下, 不存在系统误差修正项, 而相同条件下测薄膜样品, 若不修正的话, 误差普遍正向偏高, 这进一步说明了系统误差的来源主要是样品与标样在厚度上的差别引起的。对于样品与标样在组织结构上的影响, 我们没作考察, 不过文献报导^[10], 使用高频火花光源, 有消除第三元素和组织结构影响的效果。在我们的情况下, 即便有影响的话, 也在修正处理中予以消除了。另外从标样误差统计, 可以认为, 这种电极运动状态下放电激发的方法, 如果分析金属块状样品表层, 如涂层、镀层、渗层等, 可望会得到更满意的结果, 是一种实际可行的薄层分析方法。

2. 关于高频火花光源

高频火花光源, 只应用交流电弧的引燃线路, 功率比较小, 放电火花是小的弱火花, 电极温度低, 对样品破坏的深度浅。但是由于频率较高, 每半周波获得多次振荡放电。粗略计算, 我们使用的这种线路, 振荡频率在 1 兆赫左右, 若按每半周波三次放电的话, 则一秒钟内有几百万次的放电击穿, 因此火花性质却很强, 是“硬”放电火花, 曝光也不需要长时间。这种光源的工作原理与高压火花完全相同, 火花在电极之间击穿时, 形成了很细的导电管道, 在导电管道中, 气体被强烈电离。火花由导电管道和电极物质蒸气喷射的火炬两部分所构成。管道形成后, 电容通过管道放电, 在短时间内释放较大能量, 使管道具有较高温度。但由于光源功率低, 火花小, 每次击穿面积不大, 且频率高, 每次击穿时间很短, 因此对样品烧损不大。我们用吉林省计量测试所的 TALYSURF 4 型轮廓仪测量标样的斑痕深度, 得平均深度 $5 \mu\text{m}$ 。

表 4 标样误差统计

n	$X_i(\%)$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$
1	2.66	-0.15	0.0225
2	2.75	-0.06	0.0036
3	2.75	-0.09	0.0081
4	2.74	-0.07	0.0049
5	2.60	-0.21	0.0041
6	2.72	-0.09	0.0081
7	2.63	-0.18	0.0324
8	2.51	-0.30	0.0900
9	2.87	0.06	0.0036
10	3.28	0.47	0.2209
11	2.79	-0.02	0.0004
12	3.09	0.28	0.0784
13	2.92	0.11	0.0121
14	2.98	0.17	0.0289
15	2.86	0.05	0.0025
16	2.83	0.02	0.0004
$\bar{X} = 2.81$		$\Sigma = 2.33$	$\Sigma = 0.5609$

3. 不需预燃时间的解释

第一, 样品进入分析间隙主要不是靠电极温度蒸发, 而是靠两电极间的冲击放电, 被放电冲击的样品, 在火花中蒸发, 呈白炽气流状与放电电流的振荡同步地跳入分析间隙, 在形成的导电管道中被电离、激发。因频率较高, 所以在两次相继放电的间隔气体还来不及扩散, 下一次放电就接续发生。这样, 温度对扩散速度的影响表现不出来。

第二、因采取断续曝光形式, 每单次曝光时间不到一秒, 电极连续工作的时间短, 且光源功率小, 所以放电中电极温度随时间增加的连续变化很小。另外, 样品电极呈大块状, 放电期间整个电极的温度基本恒定不变。

第三, 样品电极在运动情况下, 均匀地进入放电间隙, 间隙中气体组份与火花作用前样品表面的组份及块状样品的总体组份保持不变, 且放电冲击的每一点都是一个新的界面, 每一点的物化性能都相同, 类似于光谱撒样法, 其蒸发速度与燃弧时间无关, 蒸发过程中, 元素的谱线强度可以保持不变^[1]。在高频火花光源情况下, 样品蒸发量直接受放电次数冲击的影响, 而放电频率是固定不变的, 所以我们认为是不需要预燃的, 可以直接曝光。

参 考 文 献

- [1] T.Kantor et al.; Spectrochimica. Acta, 1979, 34B, 341.
- [2] T.Kantor et al., Talanta, 1977, 23, 585.
- [3] Arnold W.Hogrefe and Robert K.Lowry; Appl.Spectrosc., 1978, 32, 281
- [4] 汪厚基等; 科学通报 (分析化学专辑), 1980, 52, 55.
- [5] 郭永廉; 理化检验通讯, 1963, 4, 32.
- [6] 郭永廉; 理化检验通讯, 1964, 1, 32—39.
- [7] 袁幼心; 光学机械, 1982, 3.
- [8] 发射光谱编写组编;《发射光谱分析》, 132页, 冶金工业出版社, 1977.
- [9] C.R.N.Strouts et al.;《Chemical Analysis》, .1, 39, Oxford University Press, 1962.
- [10] 发射光谱编写组编;《发射光谱分析》, 冶金工业出版社, 1977.
- [11] 发射光谱编写组编;《发射光谱分析》, 冶金工业出版社, 206页, 1977.