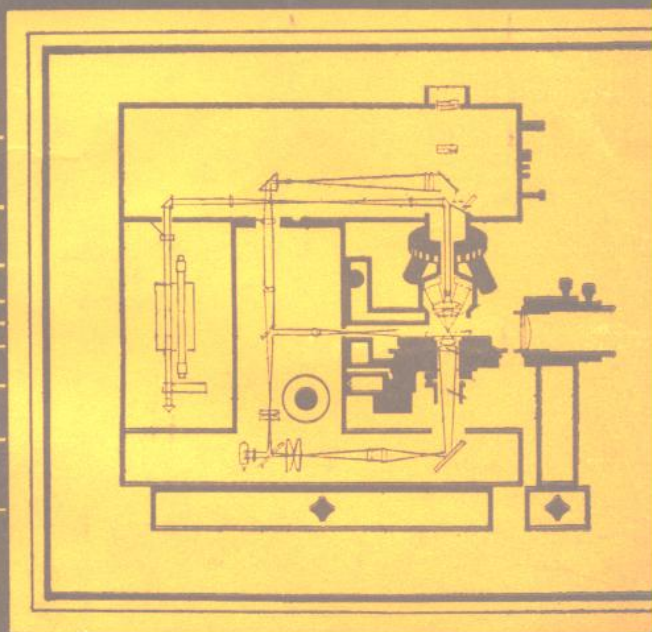


矿物激光显微 光谱分析



李维华 段玉然 著 地质出版社

56.852
273
C.2

矿物激光显微光谱分析

李维华 段玉然 著

210550/03

地质出版社

矿物激光显微光谱分析

李维华 段玉然 著

地质部书刊编辑室编辑

责任编辑 关英

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: $787 \times 1092^{1/32}$ 印张: $3^{5/16}$ 字数: 70,000

1981年10月北京第一版·1981年10月北京第一次印刷

印数1—2,080册·定价0.58元

统一书号: 15038·新740

序 言

激光显微光谱分析是近十几年来发展起来的新型微区分析技术，在地质、冶金、医学、考古、科学研究等部门有着重要的用途。

到目前为止，有关激光显微光谱分析应用方面的参考书籍很少。为了推动这项技术的普及与发展，作者根据多年来开展这项工作的研究成果和生产实践写成本书。本书主要介绍激光激发源的特性、矿物的定性分析、近似定量分析、定量分析以及测定重砂矿物量的技术和方法。这些方法也适用于金属、合金及其它类型样品分析。在第八章里介绍稀有金属矿物、黑色金属矿物、有色金属矿物等 150 余种矿物的元素谱线特征，作为鉴定这些矿物的依据或标志。供读者参考。

多年来，中国地质科学院矿床所、地质所、地质博物馆，一些省地质局实验室、地质队和其它单位提供了近万个矿物分析样品；中国地质科学院实验管理处曾家松、汪美凤同志对本书的写作给予热情的指导和帮助，在此一并表示深切谢意。

由于作者水平所限，难免有一些错误和不妥之处，敬请指正。

一九八一、一

目 录

第一章 绪论	1
第二章 激光显微光谱分析仪	3
一、固体激光器的结构及工作原理	3
二、显微镜系统的功用	15
三、控制电源	16
四、摄谱与光电记录	19
第三章 样品的蒸发与激发	21
一、激光蒸发、激发样品	21
二、辅助电极火花放电激发样品	24
三、辅助激发火花隙里谱线强度的分布	28
第四章 定性分析	29
一、概述	29
二、测定元素及检测极限	30
三、操作及注意事项	31
四、释谱	32
第五章 近似定量分析	35
一、概述	35
二、仪器及工作条件	35
三、标准样品的制备	36
四、分析方法	38
第六章 定量分析	42
一、概述	42
二、分析条件的选择	43
三、应用举例	44

36329

第七章 测定重砂矿物量	47
一、仪器及工作条件	47
二、试样的制备	48
三、矿物的鉴别	49
四、测定方法	51
第八章 矿物元素谱线特征	54
附表1 元素分析线表	80
附表2 砂矿物分离特征表	87
附表3 砂矿物中主要造岩矿物成分表	90
附表4 矿物元素索引	97
主要参考文献	100

第一章 绪 论

激光显微光谱分析就是利用激光能量高度集中、单色性好、相干性好的特点，将激光光束聚焦到样品上，使样品蒸发、激发，做微区成分分析。它的主要特点是：适于做二十微米以上的微区成分分析；同时能分析锂—铀共七十多个元素；分析试样不需预先处理，可不破坏样品原形；操作简便、分析速度快。此外，仪器装量比较便宜，适于普及。

在激光显微光谱分析中，激光蒸发样品的量不仅与激光能量大小有关，而且与样品性质有关。例如，采用相同激光能量，对绿柱石、石膏、萤石、长石等矿物的蒸发量约为0.01—0.05微克，而对方铅矿、辉铋矿的蒸发量竟达10—15微克。人工很难制备出与矿物性质相同的标准样品。因此，在激光显微光谱分析中，矿物与标样之间以及各种不同矿物之间的蒸发量是不相同的，因此分析方法的研究中要考虑到这一因素。

在地质研究工作中，激光显微光谱分析有着重要的用途。它既可以测定挑出来的一颗矿物的成分，也可以在光薄片上直接测定矿物成分，与传统的偏光显微镜的研究相结合，对于矿物的分析研究具有较重要的意义。在目前，激光显微光谱分析主要有下列用途。

1. 鉴定矿物。这是目前激光显微光谱分析的主要用途。大家知道，矿物具有一定的化学组成，可以通过测定矿物成分鉴定矿物。本书介绍的相对比值法是测定矿物成分方法之

一。相对比值法测出的结果只表示矿物里各元素含量之间的相对比值，这种比值通常不受矿物用量多少的影响。测得的相对比值也可换算为百分含量表示。方法简便、快速，对大多数矿物鉴定准确、效果较好。适用于测定各种矿物成分。

鉴定矿物，还有一简便的方法，即以矿物的元素谱线特征为依据，通过释谱鉴定矿物。所谓矿物元素谱线特征就是用元素谱线波长及其相对强度（黑度）的大小来表示矿物的组成特征。适用于非同质矿物的鉴定。

2. 测定重砂矿物量。测定的准确度和效率都高于传统的显微镜下定量法。为研究矿床的物质组成和元素赋存状态提供了新的途径。

3. 激光显微光谱可以定性及定量地测定已知矿物中的次要及杂质成分。测定不必事先分离单矿物。激光显微光谱还能直接在试样表面进行点、线、面空间分析，可直接研究岩矿样品中化学成分的空间变化。

激光显微光谱不适合做一般的粉末状地质样品。因为处理样品费工又费时，不如采用其它手段分析更为有利。

十几年来，激光显微光谱分析仪的研究与制造日趋完善，仪器性能基本满足分析的要求。当前的任务是应用问题。矿物中杂质元素的定量分析基本成熟，只要选择合适的分析条件，其准确度能够达到要求。在目前，矿物中主成分的定量分析尚存在困难，分析准确度还达不到要求。这也是今后激光显微光谱分析的主要研究任务之一。一旦这个问题得到解决，激光显微光谱分析将会发挥更大的作用。

第二章 激光显微光谱分析仪

激光显微光谱分析仪是由激光器、显微镜、控制电源和摄谱仪组成。其结构如图 2—1 所示。

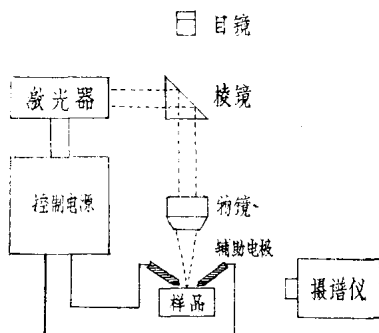


图 2—1 激光显微光谱分析装置结构示意图

本章主要介绍显微光谱分析用的激光器的结构及其工作原理，激光调Q的原理及其方式，激光显微分析仪的特殊显微镜的功用，控制电源的结构与工作原理，以及与摄谱仪匹配使用的要求。

一、固体激光器的结构及工作原理

(一) 结构

激光器的种类很多，根据所采用的工作物质的状态不同，区分为固体激光器、气体激光器和液体激光器等。激光

显微光谱分析仪几乎都采用固体激光器，它是由脉冲氙灯、工作物质、聚光器、全反射镜和半反射镜组成，如图 2—2 所示。

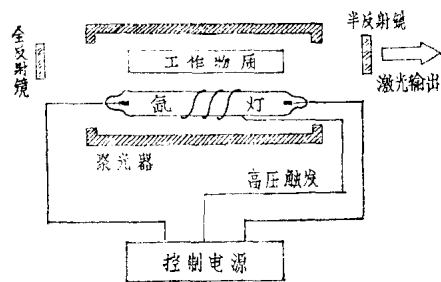


图 2—2 固体激光器结构示意图

1. 脉冲氙灯 直管式灯管，管内充有气压为200—300毫米水银柱高的氙气。灯管为透明石英管，电极为钨钍或钨钽合金材料。控制电源的储能电容器通过氙灯放电，使氙灯产生足够强的闪光，照射工作物质，使其产生出激光。

2. 工作物质 常用红宝石和钕玻璃两种，另外还有掺钕钇铝石榴石。工作物质加工成圆棒，棒的侧面加工要求不高，两个端面要互相平行，与棒的轴线垂直，并要光学抛光。棒的直径和长度应与氙灯基本一致。工作物质装在一个支架上，其位置可调。或者将工作物质固定在聚光器上，聚光器整体位置可调。

红宝石是在三氧化二铝(Al_2O_3)中掺入约0.05%的三氧化二铬(Cr_2O_3)，制成单晶体。产生激光的是铬离子(Cr^{+3})。通常把三氧化二铝称为基质材料，把铬离子称为激活离子。红宝石的特点是：辐射波长在可见光谱范围(6943 Å)，耐高温，导热性好。缺点是阈值高，生长均匀的红宝石晶体较

困难。

钕玻璃是在硅酸盐玻璃里掺入0.13—10%的三氧化二钕(Nd_2O_3)制成的。产生激光的是钕离子(Nd^{3+})，玻璃是基质材料，钕离子是激活离子。钕玻璃的特点是：辐射波长在红外区域(1.06微米)，可制成大尺寸的工作物质，光学均匀性好，阈值比红宝石低，转换效率略高于红宝石。缺点是导热性差，由氙灯引起的升温明显，破坏阈值低。

掺钕钇铝石榴石(YAG: Nd^{3+})的激活离子也是钕离子，阈值比前二者更低，转换效率更高，是一种比较好的工作物质。但目前培养晶体的工艺较困难，价格较贵。

3. 聚光器 其作用是把氙灯发出的光有效地、均匀地会聚到工作物质上。用金属(铝、铜)或玻璃制成，内壁抛光镀银或镀铝，再抛光，或嵌入抛光的银皮、铝皮。常用聚光器有圆筒形或椭圆筒形。圆筒的长度应与氙灯、工作物质的长度一致。圆筒聚光器里氙灯和工作物质平行地置于轴线两侧对称位置上，适当靠近些。椭圆筒聚光器里氙灯和工作物质分别置于椭圆腔的2个焦线上，其聚光效率比圆筒形高。

在工作过程中，由于氙灯照射，聚光器内温度会升高。工作物质因温度升高，其均匀性变坏，发光效率降低。氙灯因温度升高，其寿命要缩短。所以，工作时聚光器必须进行冷却。一般用循环水冷却，也有用抽风冷却。为防止水污染腔体，应采用去离子水做循环水。

氙灯闪光中的紫外成分，会使工作物质效率降低，必须滤去。常用的滤光材料有在循环水里加入0.5%的重铬酸钾或加入1—4%的亚硝酸钠。在工作物质的外面加棕黄色玻璃管也能滤去紫外光。

4. 光学谐振腔 是由全反射镜和半反射镜组成。对工

作波长的光的反射率，前者接近100%，后者约为50—60%。反射镜是在经过研磨和抛光的光学玻璃上镀多层介质膜制成。反射镜装在支架上，可调节二反射镜互相平行并与工作物质的端面平行。光学谐振腔的作用是使光振荡放大。

当电源供给氙灯足够能量，触发氙灯闪光，经聚光器会聚照射工作物质，通过谐振腔振荡放大作用，就可以由半反射镜一端输出激光。

(二) 工作原理

激光是由受激辐射产生的单色亮度很高的光，基本特点是光能量在空间、频率、时间上高度集中，表现为亮度高、方向性好、单色性好、相干性好。

1. 受激辐射 众所周知，在正常情况下，绝大多数的粒子（原子、分子和离子）处于基态。如果要使这些粒子产生辐射作用，就得把处于基态的粒子激发到高能态上去。为此，可以从外界用适当的方法传送给它一定能量来实现。在激光器里，可用脉冲氙灯闪光照射的方式把光能传给工作物质，将铬离子或钕离子从基态激发到高能态。这种过程叫光抽运，氙灯的闪光象个“泵”，把基态上的粒子抽运到高能态上去。处在高能态上的粒子很不稳定，总是力图回到低能态或基态，其跃迁形式有三种。在不受任何外部光能作用的情况下，粒子由高能态 E_2 自动跃迁到低能态 E_1 ，释放出多余的能量，以热的方式释放称为无辐射跃迁；以光的形式辐射出来，称为自发辐射跃迁，辐射的光子能量为 $h\nu = E_2 - E_1$ 。处于高能态 E_2 上的粒子在它还没有来得及向低能态 E_1 发生自发辐射之前，在能量为 $h\nu = E_2 - E_1$ 的光子诱导下，从高能态跃迁到低能态，产生光辐射，称为受激辐射跃迁。受激辐射跃迁产生的光子与引起此过程的人射光子有着完全

相同的特征：频率、相位、方向和偏振都一致。受激辐射的结果使光得到放大。因此，受激辐射是形成激光的重要基础。

2. 粒子数反转 自发辐射跃迁产生的光子通过介质时，有可能被粒子吸收，使光子数减少；又可能引起处于高能态的粒子产生受激辐射，使光子数增加。受激辐射的几率和光吸收的几率是相同的。在一般情况下，处在低能态上的粒子数总是远远大于处于高能态的粒子数，吸收占主导地位。但是，可以有这种情况，即在外来能量的激励下，使处在高能态的粒子数大于处于低能态的粒子数，这种状态称为“粒子数反转”。在这种情况下，如果有一束光子通过，而光子能量恰好等于这两个能态相对应的能量差，这时，受激辐射就可以占主导地位，输出的光得到放大。粒子数反转程度越高，对入射光的放大系数越大。在激光器里，这一束入射光子来源于自发辐射。

3. 光的振荡放大、输出激光 受激辐射和光放大是在光学谐振腔内进行的。在氙灯闪光的激励下，工作物质中形成粒子数反转。起初，发生自发辐射，而且自发辐射是主要的，受激辐射是次要的。由于自发辐射是向四面八方发光，偏离工作物质轴线的光，很快通过其侧面逸出腔外。而沿工作物质轴线方向的自发辐射产生的光，在沿轴线传播的过程中，引起受激辐射，受激辐射的光子仍和引起该受激辐射的光子有完全相同的特征。它们仍沿工作物质轴向传播，并不断地被放大，它们射到谐振腔的反射镜上又被反射回来通过工作物质继续放大。这样，经过谐振腔的两个反射镜的多次反射，使光往返多次地通过工作物质，沿轴线方向的光就越来越强。光越强，就越引起更强的受激辐射。经过这样的雪崩式的过程，谐振腔内的光越来越强，当其大于损耗时，就

从半反射镜端输出激光。

例如，在红宝石激光器里，当氙灯闪光照射红宝石时，处于基态 E_1 的铬离子，吸收脉冲氙灯闪光中的绿光和蓝光，跃迁到高能级 E_3 上（图 2—3）处在 E_3 的铬离子寿命很短，约为 10^{-9} 秒，很快地以无辐射跃迁的方式落入能级 E_2 中， E_2 是个亚稳态，寿命很长，约为 3 毫秒。因此，在 E_2 上就可以大量积聚铬离子。当照射光足够强时，就可能使 E_2 上的铬离子数超过基态 E_1 的铬离子数，形成粒子数反转。可见，亚稳态能级的存在提供了形成激光的重要条件。当 $h\nu = E_2 - E_1$ 的光子（来源于自发辐射）诱导时，就可产生能级 E_2 对 E_1 的受激辐射跃迁。通过由全反射镜和半反射镜构成的光学谐振腔的作用，使光子谐振，受激辐射越来越强，由半反射镜输出激光。红宝石是属三能级系统，其特点是激光跃迁的低能级和基态是重合的。

在钕玻璃或掺钕钇铝石榴石激光器里，产生激光的钕离子是属四能级系统，如图 2—4 所示。激光就是从能级 E_3 到能级 E_2 的跃迁产生的。在正常情况下，能级 E_2 几乎是空着的，上面没有粒子。当氙灯闪光激发时，处于基态的钕离子被激发到能级 E_4 上，在此寿命很短，很快以无辐射跃迁的形式转

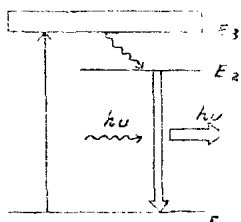


图 2—3 三能级系统
(图中最下直线为 E_1 能级)

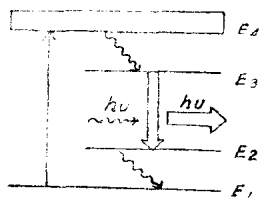


图 2—4 四能级系统

移到亚稳态 E_3 上积聚起来，在 E_3 和 E_2 之间形成粒子数反转。先发生能级 E_3 对 E_2 的自发辐射，在谐振腔谐振过程中，反复多次引起受激辐射，并且越来越强，就从半反射镜端输出波长为1.06微米的激光。因为能级 E_2 几乎是空着的，所以四能级系统比三能级系统容易实现粒子数反转。因此，钕玻璃和钕铝石榴石的阈值比红宝石低。

(三) Q 开关激光的产生

显微光谱分析采用一般的脉冲固体激光器的输出能量为一焦耳左右。激光持续时间0.2—0.5毫秒。若使激光持续时间缩短到几十毫微秒，把激光能量尽可能集中到单一的脉冲内，那么激光的峰值功率可达到兆瓦数量级，即得到巨脉冲激光，称为Q开关激光。

1. 调Q的原理 普通固体激光器输出的激光脉冲是由许多尖峰组成的，尖峰宽度为0.1微秒到10微秒。尖峰产生的机理如下：由于脉冲氙灯的激励，形成粒子数反转，超过阈值时，就开始出激光。由于受激辐射过程是雪崩式的过程，光子数迅速增加，反转粒子数迅速减少，而光泵来不及补充激光上能级反转粒子数的减少，结果使反转粒子数密度下降。当反转粒子数密度下降到临界反转粒子数时，则第一个尖脉冲达到顶峰。反转粒子数继续下降，激光光强开始衰减，便形成一个尖峰。由于光子数密度下降，受激辐射速度降低，光抽运过程又占优势，在激光上能级又积累粒子数，经过一段时间，反转粒子数再超过阈值，便又输出激光，产生第二个尖峰。此种过程循环往复，便产生许多尖峰。由此可见，一般的脉冲固体激光器只是在阈值附近振荡，称为临界振荡。对于每个小尖峰，阈值之上的反转粒子数密度很低，激光功率很低，受激辐射过程也不快，脉冲较宽。提高输入能量，

增加氙灯闪光强度，只是使尖峰的数目变得又密又多，而且所有尖峰分布的时间范围也更宽，结果只使得脉冲激光能量增加，而激光功率并不显著提高。可见，提高激光功率的主要障碍是临界振荡，它导致反转粒子数密度不能提高。要获得高功率的巨脉冲激光，关键在于提高反转粒子数密度。

如果有意在腔内加一个可以变化的损耗，在光激发的初期，先使谐振腔的损耗增大，阈值升高，不形成激光振荡，便可在激光上能级积累大量的粒子数，接着再突然使损耗迅速减少，阈值骤然降低，这样，积累在上能级的大量粒子便以极快的速率发生受激辐射，迸发出一个峰值功率很高的单脉冲，即巨脉冲激光。

谐振腔的损耗与Q值是有直接联系的。而谐振腔的Q值定义为：

$$Q = 2\pi \times \frac{\text{腔内存储的能量}}{\text{每个周期内损失的能量}}$$

它是激光器损耗的量度。损耗愈小，Q值愈大，因而阈值愈低。上述产生巨脉冲激光的过程就是改变损耗的过程，也就是先使谐振腔的Q值降低，再突然使Q值升高。这种技术称为调Q技术，产生的激光称为Q开关激光。

2. 调Q的方法 由于谐振腔的Q值与许多因素有关，例如，反射镜片的透射损耗；反射镜不平行性引起的损耗；激光偏离腔轴的损耗；工作物质的散射和非共振吸收；衍射损耗等等。所以，改变谐振腔的Q值的方法很多，调Q的方法也多种多样。例如染料调Q、转镜调Q、声光调Q、电光调Q等等。下面简略介绍四种Q开关的结构及其工作原理。

(1) 染料调Q 有些染料对特定波长的光有饱和吸收的性质。例如，染料调Q的红宝石激光器中常用的隐花青

的丙酮溶液，当 $6943 \text{ \AA}$ 的光很弱时，它能把光全部吸收。当 $6943 \text{ \AA}$ 的光的功率高达一定程度，吸收达到饱和，不再吸收光能量。此时，它对 $6943 \text{ \AA}$ 的光几乎是透明的。这种现象是由染料分子自身的性质决定的。

染料调Q技术就是利用染料的饱和吸收现象，在谐振腔内放入染料盒，例如，把染料盒放在全反射镜和工作物质之间，如图2—5所示。由于它的吸收作用，使谐振腔的Q值降低，不产生受激辐射和光谐振，没有激光输出。当腔内的光强高到一定程度时，染料盒立即变成透明的，腔的Q值突然增高，积累在激光上能级的大量粒子以极快的速率发生受激辐射，立即形成巨脉冲激光。染料调Q属于被动式调Q方式。

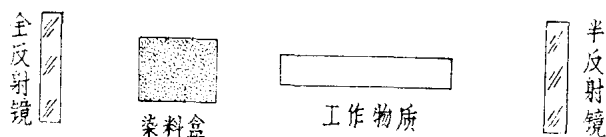


图 2—5 染料开关示意图

适于红宝石激光器调Q的染料除隐花青外，还有叶绿素D、酞花青等。

适于钕玻璃和掺钕钇铝石榴石激光器调Q的染料有五甲川和十一甲川。

(2) 转镜调Q 谐振腔的Q值与两个反射镜的平行度有关。转镜调Q就是利用这一特点，把谐振腔的全反射棱镜装在一个高速马达的轴上，进行高速旋转，以达到Q值突变的目。如图2—6所示。

例如，用每分钟24000转的高速马达，那么转镜一微秒就大