

激光显微发射 光谱岩矿分析法

王昭宏 主编



科学出版社

激光显微发射光谱 岩矿分析法

王昭宏 主编

科学出版社

1990

前 言

激光显微发射光谱分析法是 60 年代初建立起来的一种新的微束分析测试技术。国外目前有较好的商品仪器,已出现的分析方法有比值法、体积校正法、加权因子法、内标法、显线法和激光能量校正法等。但这些方法大多数处于试验研究和发展阶段,尚难于满足生产和科学研究的定量分析要求。

自 1965 年北京 1411 研究所研制成我国第一台红宝石激光显微发射光谱分析仪后,二十多年来,我国激光显微发射光谱分析工作无论在理论研究、仪器研制还是在专业队伍的建设等方面,都取得了很大的进展。近十年来,分析方法的研究方面,在引进国外分析方法的基础上,根据我国实际情况,进行了研究和改进,有所发展和创新,取得了可喜的成果。目前较广泛应用的有六种分析方法:基线换算法、相对比值法、绝对黑度-绝对元素量矿物成分法(简称 S-M 法)、零值换算法、加权因子法和双光路法等。

激光显微发射光谱分析法,由于它在微粒、微区和表面分析上有很大的优越性,因此目前已在矿物学、冶金学、考古学、医学、刑侦学、生物学、环保科学等领域里得到了广泛的应用。

根据广大从事激光显微发射光谱分析工作者的迫切要求,我们撰写了这部既包括理论和方法,又有仪器安装调试与维修和实际应用等方面的《激光显微发射光谱岩矿分析法》专著,借以推广它的应用及促进这一技术的发展。

本书除前言外,共分九章:第一章为激光显微发射光谱分析法发展概况及国外分析方法的评介;第二章为激光显微发射光谱分析仪的操作与维护;第三章为激光与物质相互作用机理及辅助激发机理;第四章为激光显微发射光谱基线换算法;第五章为激光显微发射光谱相对比值法;第六章为激光显微发射光谱零值换算法;第七章为激光显微发射光谱绝对黑度-绝对元素量法;第八章为激光显微发射光谱加权因子法和双光路法;第九章为激光显微发射光谱分析法在岩矿领域中的应用。本书作者较系统和全面地总结了我国激光显微发射光谱分析的实际经验和新的研究成果。

参加本书编写的作者有:上海工业大学王昭宏(第一章);合肥工业大学龚维纯(第二章);同济大学陈扬光(第三章、第八章第二节);上海工业大学王昭宏及长春地质学院郭树平、董振亮、马顺义(第四章);新疆地质矿产局中心实验室王士元(第五章);湖北省地质矿产局实验研究中心周基安(第六章);核工业部华东地质勘探局二七〇研究所叶如亮(第七章第一至第四节);中国有色金属工业公司西南冶金地质研究所张茂兴(第八章);中国科学院地球化学研究所冯强波(第九章);成都地质学院沈映光、袁毅,上海机械学院杨文德和何桂芬(第七章第五节);前言由核工业部华东地质勘探局二七〇研究所原副所长杨乡珍执笔。

本书由王昭宏、杨乡珍、叶如亮、陈扬光、龚维纯组成编委,王昭宏教授任主

编。

本书得到中国矿物岩石地球化学学会的大力支持,科学出版社、中国科学院地球化学研究所出版组的热情帮助,刘永康同志为本书的出版做了组织工作,并审阅了全稿,在此一并致谢!

一九八八年四月

目 录

前言

第一章 激光显微发射光谱分析法发展概况及国外分析方法的评介	1
第一节 激光显微发射光谱分析法的概况及其发展趋势	1
一、激光显微发射光谱分析法概况	1
二、激光显微发射光谱分析法发展趋势	3
第二节 激光显微发射光谱定量分析基本公式	6
一、常规原子发射光谱分析法光源中的气态样品量与谱线强度的关系	6
二、激光显微发射光谱定量分析基本公式表达形式	8
第三节 国外几种定量和半定量分析法评介	10
一、比值法	10
二、激光取样孔穴体积校正法	13
三、加权因子法	16
四、移植内标法	19
五、其它方法	23
第二章 激光显微发射光谱分析仪的操作与维护	24
第一节 仪器的技术指标	24
一、一般性能指标	24
二、LMA-10 型仪器的主要性能指标	25
第二节 仪器的安装与调节	29
一、仪器的安装	29
二、仪器的调节	32
第三节 仪器的维护与保养	37
一、光学元件的维护	37
二、清洁光学元件	38
三、显微镜机械部分的维护	38
四、常见故障及排除	39
第三章 激光与物质相互作用机理与辅助激发机理	41
第一节 激光与物质相互作用机理	41
一、激光蒸发物质现象	41
二、不同激光与不同物质的相互作用	42
第二节 辅助激发机理	48
一、辅助火花二次激发	49
二、其它激发方法	56
第三节 激光-ICP 法概况	57
第四章 激光显微发射光谱基线换算法	60
第一节 基线换算法理论依据	60
一、基线换算法公式	60

二、 r 值公式	63
第二节 分析工作步骤	67
一、标样制备	67
二、分析线选择	68
三、 r 值计算步骤	68
四、样品中元素相对百分比计算步骤	69
第三节 基线换算法分析精密度和准确度	70
一、分析精密度	70
二、分析准确度	70
第四节 分段计算方法	73
一、分段计算公式	73
二、计算步骤	75
第五章 激光显微发射光谱相对比值法	77
第一节 方法的理论依据	77
一、公式推导	77
二、分析换算步骤	79
第二节 标样的制备	80
一、制备方法	80
二、标样的元素组合	80
第三节 方法要点	81
一、标准工作曲线的制作与应用	81
二、高含量元素的分析	81
三、换算总量的选取	83
四、取样的代表性	84
五、样品总成分的影响	85
第四节 应用	86
第五节 讨论	87
一、校正系数 K	87
二、自吸校正系数 b_i	88
三、辅助火花的影响	88
四、方法的适用性	88
第六章 激光显微发射光谱零值换算法	89
第一节 方法的理论依据	89
一、本方法采用的基本公式	89
二、零值换算法公式	90
第二节 工作步骤	91
一、制备标样	91
二、绘制工作曲线和求 $\lg X_{i_0}$ 及 b'_i 值	93
三、求分析线对黑度差	96
四、计算待分析元素相对百分比值	97
五、举例	97
第三节 方法的准确度和精密度	98
一、分析准确度	98

二、分析精密度·····	100
第四节 讨论·····	101
第七章 激光显微发射光谱绝对黑度-绝对元素量法·····	102
第一节 方法的理论依据·····	102
第二节 分析工作步骤·····	105
一、“S-M”法标样的制备·····	105
二、未知矿物的分析方法·····	105
三、已知矿物的分析方法·····	106
四、工作条件·····	108
第三节 分析实例·····	108
一、未知矿物·····	108
二、已知矿物·····	109
第四节 方法的精密度和准确度·····	110
一、采用天然单矿物标样·····	110
二、采用人工配制多元素粉末标样·····	111
第五节 “S-M”法微型计算机数据处理程序·····	114
一、“S-M”法 IBM-PC 微型计算机数据处理程序·····	114
二、“S-M”法 PC-1500 微型计算机数据处理程序·····	118
第六节 结语与讨论·····	120
一、“S-M”法 IBM-PC 微型计算机数据处理程序·····	121
二、“S-M”法 PC-1500 微型计算机数据处理程序·····	128
第八章 激光显微发射光谱加权因子法和双光路法·····	135
第一节 加权因子法·····	135
一、概述·····	135
二、理论依据·····	136
三、标样的制备·····	137
四、通用分析条件·····	138
五、分析工作步骤·····	139
六、分析实例·····	142
七、讨论·····	149
第二节 双光路法·····	154
一、激光能量稳定性与参比元素的应用问题·····	154
二、方法原理·····	155
三、应用实例·····	157
四、讨论·····	158
第九章 激光显微发射光谱分析法在岩矿领域中的应用·····	159
第一节 激光显微发射光谱分析法在岩矿领域中的应用·····	159
一、微选区分析·····	159
二、微细疑难矿物鉴定·····	160
三、矿石类型划分方面的应用·····	160
四、铀矿普查工作中的应用·····	161
五、矿物成因研究工作中的应用·····	164

六、矿物宏观物理性质与其化学成分之间关系研究工作中的应用.....	164
七、矿物包裹体研究工作中的应用.....	165
八、元素赋存状态的查定.....	166
九、类质同像系列矿物研究工作中的应用.....	167
第二节 激光显微发射光谱分析法在其它领域中的应用	167
一、表面镀层材料分析.....	167
二、钢材及金属夹杂物分析	168
三、晶体和半导体中微量杂质分析方面的应用.....	169
附录 I 灵敏线与次灵敏线表.....	171
附录 II 常用元素原子量与化合物分子量换算系数表.....	177
附录 III 各类主要矿物换算总量及其化学元素组成表	179
参考文献.....	188

第一章 激光显微发射光谱分析法发展概况 及国外分析方法的评介

Maiman (1960) 研制出第一台激光器的两年后, Brech 等 (1962) 提出了激光显微发射光谱分析法。二十四年来, 该技术方法已成为微量固体颗粒或固体微选区化学成分分析的一种有效手段。在此期间, 这一技术方法的仪器装置、测试方法、专业理论以及应用等方面都取得了很大成就。但至今有关激光取样的代表性, 发光云中元素分布的均匀性, 辅助激发的稳定性, 及其它元素对待分析元素的光发射影响和标样制备等方面存在的问题, 仍未获完满解决; 成熟的定量分析方法的研究工作未获突破性进展。

本章拟对激光显微发射光谱分析法的目前概况, 定量分析方法的研究工作中存在的问题和发展趋势, 定量分析基本公式以及国外已发表的六种定量和半定量分析方法作一简要介绍和评述。

第一节 激光显微发射光谱分析法的概况及其发展趋势

一、激光显微发射光谱分析法概况

自 Brech 等 (1962) 研制成激光显微发射光谱分析装置并命名为激光微探针法 (laser microprobe analysis) 以来, 国内外学者, 特别是欧美等国的学者多沿用之。由于这一术语仅能反映它是以激光为手段的微量物质或物质微选区的某些未加说明性质的测试技术方法, 而不包含它是物质化学成分的原子发射光谱分析法的本征属性。因此, 自该法提出至今, 许多激光显微发射光谱分析的专家, 按照各自的认识提出了多种多样的命名, 导致有关术语长期未能统一的状况。例如, 民主德国的 Moenke 等 (1966, 1967, 1970)、联邦德国的 Schroth (1971, 1972)、英国的 Belcher (1979)、苏联的 Никитина 等 (1975) 和 Глазунова 等 (1976) 以及 Арнаутков 等 (1977)、印度的 Kalyaman 等 (1973), 称之为激光显微光谱分析法 (laser-mikro-spektral analyse, лазерный микроспектральный анализ); 又例如, 民主德国的 Moenke 等 (1973) 及 Quillfeldt 等 (1977)、苏联的 Petukh 等 (1978)、加拿大的 Barringer 等 (1980), 则称之为激光光谱化学分析法或激光显微光谱化学分析法 (laser spectrochemical analysis 或 laser micro-spectrochemical analysis); 民主德国的 Nickel 等 (1975, 1978) 和 Moenke 等 (1968, 1975) 等还称之为激光显微发射光谱分析法 (laser-mikro-emission-spektralanalyse); Кривчикова 等 (1973), Felske (1970), Фельске (1972 等) 等称之为用激光作光源的光谱分析法 (оптический спектральный анализ с лазерным источником света 等); 再如, 苏联的 Eremin (1975)、加拿大的 Kwong 等 (1979), 称之为激光显微分析法 (laser micro-analysis);

日本的 Kagawa 等(1982)称这一技术为激光微探针光谱化学分析法(laser microprobe spectrochemical analysis);民主德国的 Kirchheim 等(1976)称之为激光微探针分光计法(laser microprobe spectrometry);南非的 Scott 等(1970)、美国的 Thurm(1980)、英国的 Key 等(1980),称之为激光等离子体发射光谱法(spectroscopy of laser-produced plasma, spectral identification of laser induced plasma emission)等。总之,这一技术方法的命名至今仍未统一。由于这一技术实质上是一种以聚焦微激光束取样的或与取样同时又激发的原子发射光谱分析法,因此可参考 Moenke 和 Moenke-Blankenburg 等(1968, 1975), Nickel 等(1975, 1978)和作者等(即长春地质学院中心实验室激光组)(1976, 1985)等所采用的术语含义,把本技术方法的仪器装置称作激光显微发射光谱分析仪(laser microemission spectral analyser),简称为 LMESAr;将该方法称之为激光显微发射光谱分析法(laser microemission spectral analysis),简称为 LMESA 法,以避免与其它激光显微光谱分析法相混淆。

该技术方法按微激光束所取出的样品进一步激发方式的不同,又可分为如下三类:用其它手段对微激光束取出样品原地再激发者称之为同位二步法;把所取出的样品吸附于固相载体,溶于液相载体或混入气相载体后,转移到激发光源再激发者称之为异位二步法;微激光束既取样又激发者称之为同步法。目前第一类技术方法比较成熟,应用较广泛。

LMESA 法与其它原子发射光谱分析法的主要区别是:微量或选区微量的激光取样方式,多样而特殊的定量和半定量分析法,专用的仪器设备,初露端倪的专业理论,以及对不同性质、不同状态样品的广泛适用性等。

70 年代中期至今,国内外学者对 LMESA 法有两种不同的评价:一种观点认为这一技术方法难以进行定量分析,从而在与其它微束测试方法(亦称为微束分析方法)的竞争中受到较少的支持。例如美国学者 Barnes (1976)认为,LMESA 法对非均质样品难以达到定量分析的精密度;英国学者 Belcher (1979)指出,LMESA 法在与电子探针法的竞争中受到有限的支持;荷兰学者 Van Deijck 等(1979)认为,“交互激发(cross excitation)”的 LMESA 法(即同位二步法)只限于定性分析,不宜用于定量分析。另外一种观点则认为:LMESA 法有其突出的优点,还有潜力。例如,联邦德国学者 Laqua (1978)认为,包括 LMESA 法在内的激光原子光谱法在光谱分析中的作用还未充分发挥出来,分析精密度还可提高,分析准确度优于其它方法;美国学者 Van Loon (1980)指出,LMESA 法虽有其不足之处,但它有显而易见的优点;苏联学者 Boitsov 等(1981)用以分析人工合成氧化物单晶及其中凝聚物的成分,取得良好效果;日本学者 Kagawa 等(1982)根据其采用 N_2 激光器的初步实验结果认为,谱线明显变锐而背景可略去不计,检测限可改善至十万分之一或更低,定量分析可达到满意的精密度。随后,日本和美国等国家的学者(Radziemski 等, 1983; Kagawa 等, 1983; Belliveau 等, 1983)把原先采用的低或中等能量的脉冲激光器,改为可输出较大能量的 Nd:YAG 等,并选用性能更为优越的阶梯光栅单色仪,使之能分析气态样品,又可分析液态和固状样品,灵敏度也有所改进,扩大了 LMESA 的功能,并称这种方法为 LIBS 法(laser induced breakdown spectroscopy),认为是一种新型的原子发射光谱技术。1984 年,美国学者 Cremers, Radziemski 和 Loree 用 LIBS 法分析 $6\mu\text{g/ml}$ 浓度的 Li, 相对标准偏差达 4--8%。我

国有关专业人员也有类似的两两种看法。

与其它微束测试技术方法相比较, LMESA 法具有无可替代的优点, 也有一定不足之处。与目前已知能用于固体物质微粒或微选区的物理性质和化学性质微束测试技术方法(约有能谱法或波谱法、衍射法、显微成象法及活化分析法四大类八十余种)相比较, 主要功能与 LMESA 法相似的约有三十余种, 其中主要是电子探针法、各种电子能谱法、一次离子散射能谱法、二次离子散射能谱(离子探针)法、拉曼探针法(激光拉曼光谱法)、质子探针法以及激光荧光光谱法等。这些技术方法都有其独特的优点, 但它们也存在如下诸项中的一项或几项不足之处: 设备复杂昂贵; 对轻元素检测困难; 可分析的元素种类较少; 定量分析困难或低含量元素分析精密度较差; 不能同时测定多元素; 样品制备复杂; 须在真空条件下工作; 操作技术要求高以及方法难度较大等。而 LMESA 法的优点, 特别是与电子探针相比较, 其优点是: 它既可分析样品中高含量元素, 又可分析微量元素, 还可分析原子序数较低的元素; 可在大气气氛下分析未加工处理的导体和非导体样品; 用激光预蒸发易于清除样品表面的污染; 可同时分析多元素, 且可把能够分析的元素全部光谱信息永久记录下来; 仪器设备价格低廉, 实验费用不高; 操作简易快速等。但与其它微束测试法比较, LMESA 法也存在如下不足之处: 空间分辨率目前仅可达 $5\mu\text{m}$; 对样品的微米级范围而言, 是破坏性的, 不能重复测试; 对 20—30 种激发电位较高的元素还不能分析; 仅能检测与原子或离子外壳层电子能级相关的光谱信息; 此外, 目前除少数几种 LMESA 定量分析法, 对一些特殊样品的部分元素分析精密度可达 1—5% 外, 多数定量或半定量分析方法对一般样品中大部分元素, 特别是低含量元素的分析精密度还仅可达 5—25%, 较电子探针法低。

二、激光显微发射光谱分析法发展趋势

自从研制出第一台 LMESA 仪器后的十多年期间, 美国、民主德国、联邦德国、苏联、日本、中国和加拿大等国家的学者, 在仪器研制、微激光束作用于样品所产生的“蒸气云(或等离子体、激光羽)”和辅助激发发光机理研究, 定量和半定量分析方法的研究, 标样制备方法的探索及扩大应用领域等方面做了大量工作。70 年代中期以来, 一般性的试验结果报道逐渐减少, 各个领域争相采用 LMESA 法的势头逐渐低落, 而具有本技术方法特色的定量和半定量分析方法及标样制备的研究, 专业基础理论(微激光束与样品相互作用机理, “基体效应”, 激光束取样的代表性、光源中的电子、离子、原子、分子、液滴和样品碎屑的动态、分布、激发以及其中原子和离子分布的均称性和谱线品质等)的研究(Beemen 等, 1984), 光源激发方式方法的研究, 光谱信号检测技术的研制以及扩大 LMESA 仪器的功能(与 ICP, AAS 及 RF 光谱仪联机)等方面的工作逐渐受到重视。在此期间, 我国在通用性广的定量或半定量分析方法研究, 标样制备研究, 微激光束与样品相互作用及辅助激发机理的研究, 仪器研制, 扩大可分析元素种类试验和推广应用以及专业学术活动等方面取得了显著进展^{1), 2), 3)}。1982 年和 1983 年先后成立了中国地球化学学会微束分析

1) 全国岩矿分析经验交流会文集, 1976。

2) 全国冶金系统首届激光显微光谱分析学术交流会资料, 1980。

3) 全国激光显微光谱分析及其在地学应用学术交流会文集及交流资料, 1982。

委员会的激光显微光谱学科组和中国光谱学会激光显微光谱学科组。由我国激光显微发射光谱分析工作者提出了六种定量和半定量分析方法(详见第二章至第八章),其特点是对样品的通用性较强,有的方法分析精密度已达10—15%;仪器研制方面有创新;在应用方面有所发展。自70年代中期以来,国外在分析方法研究工作方面的报道较少。1979年,荷兰学者 Van Deijck 等报道,同步法的分析精密度达到4%,同位二步法(电极火花辅助激发法)的分析精密度降至8%,通常大多降到20%;据联邦德国学者 Laqua (1978)的资料,同步法的分析精密度为10%,微波辅助激发同位二步法的分析精密度降至30%,电极火花辅助激发同位二步法的分析精密度降至40%;1982年,日本学者 Kagawa 等用 N_2 激光器并把光源气氛压力降至133.322Pa的情况下,分析钢铁中 Cr 的精密度达到百分之几。在检测限方面,民主德国 Zeiss 厂的 LMA-10 型仪器采用辅助激发延迟装置,提高了分析灵敏度;根据 Laqua (1978)报道,在摄谱仪谱板前加装柱透镜,使检测限下降一个数量级以上;Van Deijck 等(1979)的实验结果表明,相对检测限可达 $1 \times 10^{-4}\%$;Kagawa 等(1982)的实验结果,相对检测限已达 $1 \times 10^{-3}\%$,认为可达 $1 \times 10^{-4}\%$ 。在辅助激发方面,Leis (1979)提出的2.5 W、245 GHz 微波腔激励法,克服了电极火花辅助激励法发光云的稀释作用、污染及谱线峰背比较低的弱点和形状不规则以及再现性不够高之不足。但目前它还仅能用于检测主要元素。在联机和联用方面,1982年 Carr 等进行了 ICP/LMESA 联机实验,取得了较好的效果。分析铝合金中的 Mn, Si 和 Mg 等的精密度已小于10%;1981年 Boitsov 把 Жукон 等(1967)早期提出的用聚合物薄片凝聚激光束蒸发出来的样品,改为用石墨等固相物体吸附,而后再进行常规发射光谱分析,较之目前习用的同位二步法的分析精密度有所提高;Kwong 等(1979)把激光束取出样品中的原子和离子用另一束可调谐激光器激光进行共振荧光光谱分析,提高了灵敏度(达1ppm),还可用以进行同位素分析;Kantor 等(1979)把 LMA-1 型 LMESA 仪器(LMA-10 型亦可)与 Pye Unicam Mode Sp-2900 型原子吸收光谱仪联机取得良好效果。总之,近十多年来,国内外的 LMESA 法专家已经做了大量工作,取得了许多重要成果,但至今仍未研究出能满足生产和科学研究工作需要的、成熟通用的定量分析方法,从而阻碍着这一技术的发展及推广应用。

影响 LMESA 法定量分析的精密度和准确度的因素较多,其中主要的是:微激光束取样的代表性,辅助激发光源中的原子和离子分布的均称性及再现性,标样质量(均匀性等)、谱线品质以及仪器的性能等。

微激光束对样品的选择性蒸发(preferential vaporization)现象使其取样失却代表性的认识,早在1965年和1968年就已有报道(Павелеев, 1965; Cerria 等, 1968),后来还陆续提出过物理基体效应(Marich 等, 1970; Baldwin, 1970; Dimitrov 等, 1977)和结晶方位效应等(Moenke 等, 1973; Anderson, 1973; Laqua, 1978; Scott 等, 1978)。为减弱或克服这些因素对分析准确度的影响,可供选择的措施之一是使所取出样品全部或几乎全部瞬时呈气态被蒸发出来。1979年 Van Deijck 指出,用大于 $10^8 W/cm^2$ 的调Q激光取出的样品基本上是气态;Kagawa 等(1982)采用 N_2 激光也使选择性蒸发现象减弱到可略去不计的程度。但选用什么样的时间能量特性参数和哪一波长的激光,才有可能无选择性蒸发地把样品以气态形式取出来,还须进行更多的研究和实验工作。

二十多年来,国内外许多 LMESA 法工作者研究过光源中的原子和离子等的传输和分布问题。例如,早在 1966 年 Преображенский 等就提出微激光束形成的蒸气云是很不均匀的观点;1974 年平野治男等发现沿谱线长度方向上,其强度是不均匀的;同年,作者采用单透镜照明系统的实验也观察到这一现象;1976 年 Kirchheim 等观察到 Au 和 Al 的谱线强度比值,在 Au-Al 合金样品的光源不同位置的不等同现象;1985 年陈丽娜采用 LMA-10 型 LMESA 仪器的辅助激发延迟装置,研究样品中元素进入电极间隙的时间实验,发现有些元素以及不同电离电位的某些元素其延迟时间不尽相同。总之,光源中的元素传输及分布的研究结果表明,其不均称分布的现象是存在的,应引起仪器研制专家和定量分析方法研究工作者的注意。LMESA 法习用的“辅助”激发光源,特别是电极火花”辅助“激发光源,与常规发射光谱火花光源等相似,进入光源中的粒子光辐射及其相互作用也应与之相似。因每种离子或原子的每条谱线均有适合其稳定存在的温度。故光源中的温度在空间上和时间上的变化,将导致处于不同激发态的离子或原子的不均称分布。在不考虑到灵敏度的情况下,采用三透镜照明系统,可改善分析的精密度和准确度。辅助激发是影响目前分析精密度的主要因素之一,应考虑加强辅助激发的研究工作。

LMESA 法的谱线自吸、自蚀、展宽扩大和波长漂移等与谱线品质有关的现象,影响着定量分析的准确度和精密度。Kagawa 等(1982)认为,采用 N_2 激光并把光源气压降至 133.322 Pa 后的谱线明显变锐;采用异位二步法或加大同位二步法的辅助激发作用空间(例如再增加一对电极等)及能量也可能是有益的。

LMESA 法与其它微束测试技术都是相对分析,均需标准样品进行校准和检验。所以,标样制备工作是极为重要的。目前已有的标样制备方法各有其优缺点,但都还未能满足生产和科研工作的需要。应加强简便、通用标样制备方法的研究工作。熔融法是可供选择的途径之一。据报道,沈映光等(1985)采用 $Li_2B_4O_7$ 作助熔剂的电弧熔融法取得一定成效¹⁾。

除采用不同于大气(如 Ar 等)的气氛及降低光源气压(不低于 133.322 Pa)等改善检测限的措施以外,今后还可考虑引进固体成像器件(solid-state imaging devices,如 charge-coupled devices, charge injection devices 以及 photodiode arrays 等)作为光谱信号检测手段。目前它已能适用于 300—1100 nm 波段,响应时间短至 10^{-9} s,兼有光电直读和照像感光板存像的优点,可检测更小的峰背比光谱信号(Borman, 1981),并能提高分析的精密度和缩短测试周期等,还有可能把检测限降至 0.1 ppm 以下。

综上所述,目前 LMESA 法研究课题主要是:深入研究微激光束与样品作用机理,减少甚至消除选择性蒸发现象的影响,使激光束取样有代表性;进一步揭示光源发光机理以改进激励方法及光谱信号检测的再现性;大力开展通用的定量分析方法研究和标样制备研究工作;注意引进新的光谱信号检测技术,以便大幅度提高分析的灵敏度和分析的精密度;加强联机技术和方法的研究工作,以便进一步扩大 LMESA 仪器的功能,并提高分析的精密度;更加密切仪器研制人员与使用者的协作,以便改进仪器性能和功能。目前 LMESA 法还是一种不能被其它微束分析测试技术完全取代的物质化学成分的分析手

1) 沈映光、袁毅、廖广, 1985, 电弧熔融制备标样基线换算法对硅酸盐类样品作近似定量测定。

段,有着较好的发展前景。

第二节 激光显微发射光谱定量分析基本公式

目前影响 LMESA 法更快发展和更大范围推广应用的关键问题是缺少一种成熟的通用定量分析方法。国内外现有的十几种定量和半定量分析法,大多直接移植常规原子发射光谱定量分析基本公式。对 LMESA 法而言,由于该式未直接揭示光源中的气态样品量——从样品中蒸发出来的离子、原子和气态分子总质量与谱线强度的关系,有时引起一定的偏差。为此,本节介绍一种比较适宜于 LMESA 法定量分析工作的基本公式表达式。

一、常规原子发射光谱分析法光源中的 气态样品量与谱线强度的关系

根据原子物理学理论和爱因斯坦-玻尔兹曼-沙哈方程,单位体积光源中的元素 i 的离子或原子的频率为 ν_{ik} 或 ν_{ik}^+ 的光辐射功率——谱线强度,可用如下方程式表述:

$$I_{ik} = \left\{ A_{ik} h \nu_{ik} \frac{(1 - \alpha_i) \beta_i g_i}{[1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0} e^{-E_i/kT} \right\} N_i b_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-1)$$

或

$$I_{ik}^+ = \left\{ A_{ik}^+ h \nu_{ik}^+ \frac{\alpha_i \beta_i g_i^+}{[1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0^+} e^{-E_i^+/kT} \right\} N_i b_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-2)$$

式中 I_{ik} 或 I_{ik}^+ 是处于激发平衡、电离平衡和离解平衡状态下的单位体积光源中所研究的元素 i 的气态原子或离子,从高能级 i 跃迁到较低能级 k 时发射的频率为 ν_{ik} 或 ν_{ik}^+ 的谱线强度(单位体积光源中的辐射功率); h 为普朗克常数; A_{ik} 或 A_{ik}^+ 是该元素的原子或离子由能级 i 跃迁到能级 k 的几率; g_i 或 g_i^+ 是该元素的原子或离子处于 i 能级的统计权重; Z_0 或 Z_0^+ 是其配分函数; b_i 为数值小于或等于 1 的自吸效应校正系数; k 是玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; E_i 或 E_i^+ 为该元素的原子或离子的 i 能级激发能; α_i 是该元素原子的电离度; β_i 是含该元素分子的离解度; N_i 为单位体积光源中含有元素 i 的气态分子数目(若是含有两个或两个以上元素 i 的原子的化合物,则须乘以相应的倍数)、处于各个能级的元素 i 原子及离子数目之和; n 为样品或光源中的原子发射光谱法能检测到的元素种类数目。

在实际工作中,若须测定的是样品中元素 i 的含量 C_i , 根据 Raikhbaum 等(1960)和 Rusanov 等(1960)的公式可知, C_i 与 N_i 之间存在如下关系(引自戴树桂,1984):

$$N_i = \sigma_i \tau_i C_i^{q_i} \quad (1-3)$$

式中 σ_i 是元素 i 蒸发的速度常数; τ_i 是其在光源中的滞留时间, q_i 是与分析样品被蒸发时的化学反应有关的常数。倘若再考虑到元素 i 的频率为 ν_{ik} 或 ν_{ik}^+ 的谱线自吸校正系数 b_i , 式(1-1)和式(1-2)用 C_i 表示,则可写作:

$$I_{ik} = \left\{ A_{ik} h \nu_{ik} \sigma_i^{q_i} \tau_i \frac{(1 - \alpha_i) \beta_i g_i}{[1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0} e^{-E_i/kT} \right\} C_i^{q_i} b_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1-4)$$

或

$$I_{ij} = \left\{ A_{ik}^+ h\nu_{ik}^+ \sigma_i^+ \tau_i^+ \frac{\alpha_i \beta_i g_i^+}{[1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0^+} e^{-E_i^+/kT} \right\} C_i^{q_i} b_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-5)$$

式(1-4)和式(1-5)可简化为

$$I_i = a_i' C_i^{b_i'}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-6)$$

式中

$$a_i' \cong A_{ik} h\nu_{ik} \sigma_i^+ \tau_i^+ \frac{(1 - \alpha_i) \beta_i g_i}{[1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0} e^{-E_i/kT};$$

或

$$a_i' \cong A_{ik}^+ h\nu_{ik}^+ \sigma_i^+ \tau_i^+ \frac{\alpha_i \beta_i g_i^+}{[1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0^+} e^{-E_i^+/kT};$$

$$b_i' \cong q_i b_i.$$

式(1-6)就是目前常规原子发射光谱分析工作中通用的定量分析基本公式表达式,也就是 Lomakin (1930), Scheibe 等 (1931), Malpica (1940), Kerekesené (Cséti) 等 (1964, 1967) 先后提出表达式相近、实用于原子发射光谱定量分析工作基本公式 (引自 Mika 等, 1974). 故通常称式(1-6)为赛伯-罗马金公式 (Scheibe-Lomakin equation).

同理,式(1-1)和式(1-2)也可简化为

$$I_i = a_i N_i^{q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-7)$$

式中

$$a_i \cong A_{ik} h\nu_{ik} \frac{(1 - \alpha_i) \beta_i g_i}{[1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0} e^{-E_i/kT};$$

或

$$a_i \cong A_{ik}^+ h\nu_{ik}^+ \frac{\alpha_i \beta_i g_i^+}{[1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0^+} e^{-E_i^+/kT}.$$

1977 年作者等(即长春地质学院中心实验室激光组)曾引用式(1-7), 获得较满意的结果.

当激光束与样品相互作用的选择性蒸发现象可略去不计时, 由于 $N_i = \sigma_i \tau_i C_i^{q_i}$ 而 $C_i = N_i u_i / W$, W 是 τ_i 时间内单位体积光源中所含有的气态样品总质量, u_i 为元素 i 的单个原子质量. 所以, 式(1-6)中的 $\sigma_i \tau_i$ 可表示为

$$\begin{aligned} \sigma_i \tau_i &= N_i / \left(\frac{N_i u_i}{W} \right)^{q_i} \\ &= N_i^{1-q_i} \left(\frac{W}{u_i} \right)^{q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \end{aligned} \quad (1-8)$$

由式(1-8)可知, $\sigma_i \tau_i$ 是一个与单位体积光源中滞留了 τ_i 时间的气态样品总质量有关的参数, 亦即 a_i' 除了直接与谱线性质 (A_{ik} 或 A_{ik}^+ , g_i 或 g_i^+ , ν_{ik} 或 ν_{ik}^+ 以及 E_i 或 E_i^+), 解离-电离因子 $\{(1 - \beta_i) \alpha_i / [1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0$ 或 $\alpha_i \beta_i / [1 - (1 - \beta_i) \alpha_i] Z_0^+\}$, 蒸发的速度常数 σ_i , 平均滞留时间 τ_i , 样品组成以及激发温度 T 有关外, 还隐含着 τ_i 时间内单位体积光源中的气态样品总质量 W 与元素 i 单个原子质量 u_i 的比值. 最后这一因素对 LMESA 法尤为重要.

二、激光显微发射光谱定量分析基本公式表达形式

LMESA 法定量分析工作中, 有的方法直接引用式 (1-6)。由于忽视了 a_i 隐含有 W' 而造成一定偏差, 因此对任一指定样品而言, 虽然元素 i 的含量 C_i 恒定, 但当调制作用于样品表面上激光功率密度大小时, 其取样量也随之而改变, 谱线强度亦随之而变化。虽然样品中含有元素 i , 但其在光源中能否出现, 或其谱线强度大小如何, 除与 C_i 大小有关外, 还与激光取样量密切相关。例如, 虽然水晶中 S_i 含量高达 46.58%, 但当采用功率密度为 10^3-10^8W/cm^2 的自由振荡激光器工作时, 则因难于取出样品, 致使 I_{S_i} 值近于零或甚至等于零; 但许多含 S_i 仅 $10^{-1}-10^{-2}\%$ 的暗色矿物或合金等, 由于同一功率密度的激光焦斑可取出较多的样品, 而使光源中 I_{S_i} 值很高。为避免这类情况所引起的偏差, 当选择性蒸发现象可略去不计时, 采用式 (1-7) 进行定量分析工作较为适宜。

对必须计及样品中元素 i 含量 C_i 的情况, 可把 N_i 转换为 C_i 后处理。令 W 为单位体积光源中所含有的激光取出的气态样品质量——光源中的气态样品密度, W 相当于式 (1-8) 中的 W' ; u_i 为元素 i 单个原子质量;

$$\text{因} \quad N_i = \frac{W}{u_i} C_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-9)$$

故式 (1-9) 代入式 (1-7) 可得

$$I_i = \left(\frac{W}{u_i}\right)^{b_i} a_i C_i^{b_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-10)$$

式 (1-10) 简明直接地表达了元素 i 的谱线强度与激光取样量及样品中元素 i 含量之间的关系。

对必须计及 τ_i 时间内单位体积光源中的元素 i 质量 (m_i) 的情况, 可将 N_i 转换为 m_i 后再处理, 亦即

$$N_i = \frac{m_i}{u_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-11)$$

式 (1-11) 代入式 (1-7) 可得

$$I_i = \frac{1}{u_i^{b_i}} a_i m_i^{b_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-12)$$

式 (1-12) 直接表达了元素 i 的谱线强度, 与其在单位体积光源中的离子、原子, 及含一个 i 元素原子的气态分子中 i 元素原子总质量的关系。在激光取样具有代表性的情况下, $m_1:m_2:\dots:m_n$ 的值亦可用以描述样品中各个可分析元素之间的质量比例关系。

激光显微发射光谱定量分析, 引入激光取样量因子 W 替代式 (1-4) 及式 (1-5) 中的 a_i 和 τ_i 以及 N_i , q_i 和 u_i 五个参数有如下三个优点:

1) σ_i , τ_i , q_i , N_i 及 u_i 五个参数中, 除 u_i 可由化学手册中查知外, 其它四个参数均需采用激光显微发射光谱分析实验室中不必备有的精密仪器设备, 运用比较复杂的方法逐项测定; 而 W 则可比较简易地测知。

2) 激光显微发射光谱定量分析采用的基本公式中, 引入 W 因子后, 可以更加简便地

把 Peppers 等 (1968) 的激光能量校正法、Morton 等 (1973) 的体积校正法以及叶如亮 (1987) 的绝对黑度-绝对元素量法等方法的作图工作方式转化为计算工作方式,从而克服因作图比例尺大小的不同而引起的分析精度变化,也更易于采用计算机辅助分析工作。

3) 用含有 W 因子的定量分析基本公式,检验目前使用中的分析方法,能够简便地发现这些分析方法理论中存在的问题,从而推进定量分析方法研究。例如,用以检验 Schroth (1971) 的移植显线法,发现该法分析准确度受到激光取样量的影响;检查 Webb 等 (1971) 的加权因子法,发现其加权因子中包含有激光取样量参数。

激光显微发射光谱分析工作中采用式 (1-10),既可用以描述光源中元素 i 的谱线强度与该元素的含量关系,也可直接反映谱线强度与激光取样量之间的关系;采用式 (1-7) 和式 (1-12),则只须考虑单位体积光源中气态样品量,即光源单位体积内气态分子、原子和离子总数目或总质量与谱线强度的关系,而不必再另外单独处理激光取样量对谱线强度的影响。此外,凡是采用一条谱带中不同波长的两条谱线强度比值为基础的分析方法,由于计算中可以消除激光取样量 W 因子,因此应用 Scheibe-Lomakin 公式 (1-6) 或应用式 (1-7)、式 (1-10)、式 (1-12),其最终结果相同;凡是涉及两个或两个以上的样品、两条谱带或两条以上谱带中谱线强度的相互关系的方法,以及仅使用一条谱带中一条谱线强度确定相关元素含量的方法,运用前述两种基本公式的计算结果将出现显著差异。为进一步阐明这一差异,下面以 Webb 等 (1971) 的加权因子法来讨论。

Webb 等 (1971) 认为,待分析元素的相对含量 (X_i) 与其分析线强度 (I_i) 之间的关系,可用下面的经验公式表示:

$$X_i = F_i \frac{I_i}{\sum_{j=1}^n I_j}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-13)$$

式中 F_i 是元素 i 的加权因子 (weighting factor)。Webb 等 (1971) 认为,用专门制备含量相等的 30 种元素组成标样,进行激光取样摄谱,测定出每个元素分析线强度值,代入式 (1-13),即可求得各个元素的加权因子。已得出的加权因子值,可适用于任一个由这 30 种元素中的几个元素构成的样品的分析工作。亦即: F_i 值是一个仅与标样性质、激发条件和谱线特点等相关的恒量。

倘若引用常规原子发射光谱定量分析法的赛伯-罗马金公式,选择自吸现象可略去不计的谱线作分析线,即 $b_i \approx 1$,把式 (1-6) 代入式 (1-13),可得

$$X_i = F_i \frac{a_i^2 C_i}{\sum_{j=1}^n a_j C_j}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1-14)$$

对标样而言,应有 $C_1 = C_2 = \dots = C_{30}$ 。按 X_i 及 C_i 的定义知, $X_i = \frac{C_i}{\sum_{j=1}^{30} C_j} = \frac{1}{30}$,

或 $X_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^{30} m_j} = \frac{1}{30}$ 以及 $C_i = \frac{1}{30} \times 100\%$,代入式 (1-14) 得