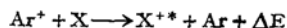


氩气 ICP 中“电荷迁移”激发机理的研究

唐 咏 秋

华东化工学院分析测试中心, 上海, 200237

摘要 在氩气 ICP 中, 氩离子的密度与电子密度相当, 比亚稳态氩原子的密度高 1000 倍左右。而且 Ar^+ 的有效碰撞截面和具有的能量 ($\sim 16.5\text{eV}$) 均高于电子 ($\sim 0.8\text{eV}$) 和 Ar^m ($\sim 12.5\text{eV}$)。因而以“电荷迁移”形式发生的 Ar^+ 对元素原子的激发应该是一个重要过程:

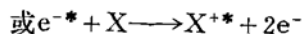


测量钙、镁的具有不同激发能的原子和离子谱线强度之比 I_1/I_0 , 并与 $(I_1/I_0)_{\text{LTE}}$ 相比较, 发现唯有 $\text{Mg}(\text{II}) 279.81\text{nm}/\text{Mg}(\text{I}) 285.21\text{nm}$ 的实验值远高于 LTE 值。另外, 由 $\text{Mg}(\text{II}) 279.81\text{nm}/\text{Mg}(\text{II}) 280.27\text{nm}$ 线对测得的激发温度高于电子温度 T_e , 不符合 ICP 中 $T_{\text{exc}} < T_e$ 的一般情况。这些现象表明 $\text{Mg}(\text{II}) 279.81\text{nm}$ (总激发能 = 16.5eV) 谱线所对应的激发能级呈异常“过布居”。对几种元素不同激发态离子的布居情况的测定也表明: 当总激发能愈接近 16eV 时, 所得数值偏离 LTE 愈远。这说明在 16eV 左右, “电荷迁移”激发非常显著, 而且对于激发能级处于 16.5eV 的 $\text{Mg}(\text{II}) 279.81\text{nm}$ 谱线, 由于 $\Delta E = 0$, “电荷迁移”会因能量共振而更易于发生。

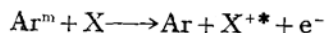
ICP 作为一种高效的激发光源, 近年来在发射光谱领域里得到了广泛的应用。有关 ICP 中能量传递和激发过程的研究也日渐深入, 提出了“电子碰撞过程”“Penning 电离过程”、“电荷传递过程”等各种激发机理以及有关补充理论。

关于激发机理的三种主要模型可简单表示如下:

(1) 电子碰撞激发 (electronic collisions)



(2) Penning 电离激发 (penning ionizations)



(3) 电荷迁移激发 (charge transfer)



对于这几种机理何种占主导作用, 目前尚在探讨之中, 人们曾一度把重点放在 Penning 电离过程上, 然而近期一些作者的研究重新强调了“电子碰撞”的作用^[1-3], 还有一些作者^[4-5]则对“电荷迁移”激发进行了研究。

事实上, 在氩气 ICP 中, 各种粒子的能量及密度分布大致如下^[6]:

	$n(\text{m}^{-3})$	$E(\text{eV})$	
Ar	10^{24}	0.5—0.8	平均动能
e^{-}	$10^{20}—10^{21}$	0.5—0.8	平均动能
Ar^m	10^{18}	11.5—12.3	内能 + 平均动能
Ar^+	$10^{20}—10^{21}$	15.75—16.5	

由此可见, Ar^+ 的密度是 Ar^m 的 100—1000 倍, 同电子密度相当, 而 Ar^+ 的平均能

量及有效碰撞截面又都远高于电子^[7] (尤其是在中心通道里, 电子均为“热电子”的情况下), 所以从理论上讲 Ar^+ 同分析元素原子碰撞的激发几率和效率都应高于电子和 Ar^m 。另外, 在ICP的温度下, Ar^+ 不仅有较高的内能(15.75 eV), 还可获得 0.5—0.8 eV的动能。这样 Ar^+ 的总能量可达到16.5eV, 即使对于总激发能(离子谱线激发所需要的电离能和激发能之和)略高于氩电离能的一些谱线能级也可有效激发。根据“电荷迁移”机理, 在反应中 ΔE 越小, 反应的碰撞截面就越大, 电荷迁移过程也就越容易发生。因此, 对总激发能在 16 eV 左右的高能级, 这种激发过程可能占主导地位。

本文通过实验对“电荷迁移”激发机理进行了进一步探讨。

实验部分

一、仪器及工作条件

ICP: DURR 81(法国), 56 MHz, 1.7 kW, 可卸式炬管, 内管内径 2.0mm, 等离子体气流量 11L/min, 辅助气流量 0L/min, 载气流量 Q_c 0.04 L/min, 保护罩气流量 Q_p 0.44 L/min, 中心通道入射气流量: $Q_i = Q_c + Q_p$ 0.48L/min, 超声雾化器: 自制、断续型, 17W。

单色仪: JY-HR1000型, 3600G/mm, 计算机控制顺序扫描。

二、原子和离子线

有关原子和离子线见右表。

三、试剂及溶液

溶液由优级纯氯化物配制, 浓度均为 100 $\mu\text{g/ml}$ 。

结果与讨论

通过测量在ICP 轴向不同高度各离子线和原子线强度之比值: $I_{\text{Ca(II)}}393.37\text{nm}/I_{\text{Ca(I)}}422.67\text{nm}$, $I_{\text{Ca(II)}}373.69\text{nm}/I_{\text{Ca(I)}}422.67\text{nm}$, $I_{\text{Mg(II)}}280.27\text{nm}/I_{\text{Mg(I)}}285.21\text{nm}$, $I_{\text{Mg(II)}}279.81\text{nm}/I_{\text{Mg(I)}}285.21\text{nm}$, 得出相应的实验曲线 $f(I_i/I_a)_{\text{exp}}$ (图1中的曲线a)。

表 原子和离子线

元素	E电离 (eV)	波 长 (nm)	gA ($10^6 \cdot \text{s}^{-1}$)	E激发 (eV)	F.总 (eV)
Mg	7.64	280.27(II)	5.32	4.42	12.06
		279.81(II)	28	8.86	16.5
		285.21(I)	14.85	4.35	4.35
Ca	6.11	393.37(II)	0.91	3.15	9.26
		373.69(II)	3.7	6.47	12.58
		422.67(I)	1.0	2.93	2.93

422.67nm, $I_{\text{Mg(II)}}280.27\text{nm}/I_{\text{Mg(I)}}285.21\text{nm}$ 和 $I_{\text{Mg(II)}}279.81\text{nm}/I_{\text{Mg(I)}}285.21\text{nm}$, 得出相应的实验曲线 $f(I_i/I_a)_{\text{exp}}$ (图1中的曲线a)。另外, 按照Caughlin等^[8]采用的方法, 在相同条件下通过测量 $H_\beta(486.1\text{nm})$ 的 Stark变宽得到电子密度 n_e (图2), 采用Saha公式推出在局部热平衡 (LTE) 情况下的电子温度 T_e (图3), 并把 n_e 和 T_e 代入下式:

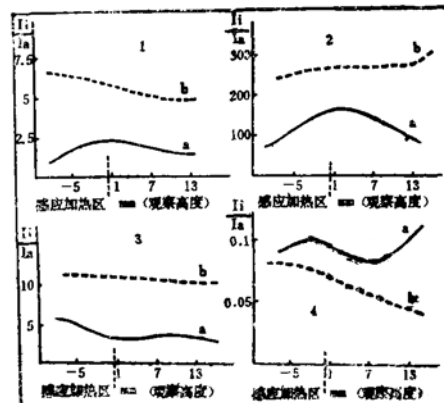


图 1 强度比值随观察高度变化曲线

a: 实验值, b: LTE值

1—1 $\text{Ca II } 373.69\text{nm}/\text{Ca I } 422.69\text{nm}$;

1—2 $\text{Ca II } 393.37\text{nm}/\text{Ca I } 422.67\text{nm}$;

1—3 $\text{Mg II } 280.27\text{nm}/\text{Mg I } 285.21\text{nm}$;

1—4 $\text{Mg II } 279.81\text{nm}/\text{Mg I } 285.21\text{nm}$ 。

$$\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_{\text{LTE}} = \frac{4.83 \times 10^5}{n_e} \left(\frac{g_p A_{pq}}{\lambda_{pq}} \right)_i$$

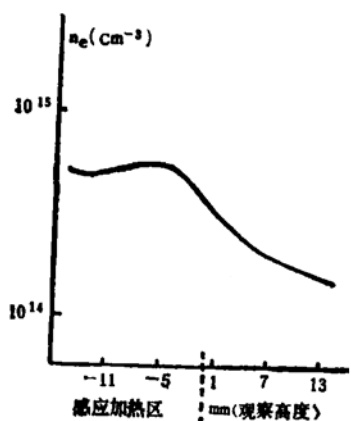
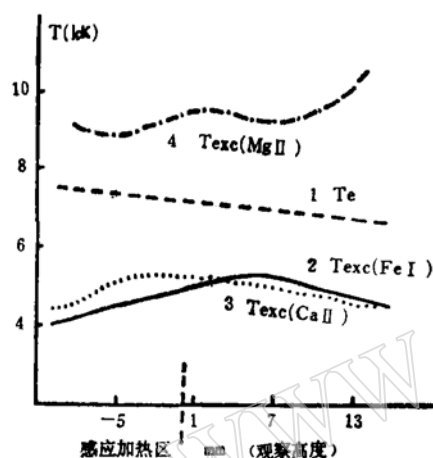
图2 电子密度 n_e 的测定

图3 不同方法求出的各种温度的轴向分布图

1—电子温度；2—用波兹曼图解法以铁原子谱线求出的激发温度；3、4—用“双线法”分别以Ca、Mg的离子谱线求出的激发温度。

$$\left(\frac{\lambda_{pq}}{g_p A_{pq}} \right)_a T^{3/2} 10^{-5040} (E_i + E_p^* - E_p) / T$$

计算出 $(I_i/I_a)_{LTE}$ 值，绘得相应曲线（图1中的曲线b）。

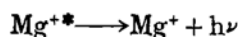
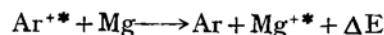
采用双线法分别由 $I_{Mg(II)}279.81\text{nm}/I_{Mg(II)}280.27\text{nm}$ 和 $I_{Ca(II)}373.69\text{nm}/I_{Ca(II)}393.37\text{nm}$ 线对测量等离子体的轴向激发温度 T_{exc} ，并与由Fe(I)的Boltzmann直线图解测得的激发温度及由电子浓度推得的电子温度 T_e 相比较（图3）。

由于测量是透过炬管进行的，Abel转换

将引入较大误差，故未进行Abel转换。事实上，是否进行转换对于我们的实验结果不会带来本质性影响^[9]。

从上述实验结果看出，在 $(I_i/I_a)_{exp}$ 数值中， $I_{Ca(II)}393.37\text{nm}/I_{Ca(II)}422.67\text{nm}$ ， $I_{Ca(II)}373.69\text{nm}/I_{Ca(II)}422.67\text{nm}$ 及 $I_{Mg(II)}280.27\text{nm}/I_{Mg(II)}285.21\text{nm}$ 均低于各自的LTE值，与Caughlin等人^[8]的结论相符。唯 $I_{Mg(II)}279.81\text{nm}/I_{Mg(II)}285.21\text{nm}$ 的实验值远高于LTE值。由总激发能均小于13eV的 $I_{Ca(II)}373.69\text{nm}/I_{Ca(II)}393.37\text{nm}$ 线对得到的激发温度与由Fe(I)的Boltzmann直线图解求得的激发温度差别很小，并且符合ICP中 $T_{exc} < T_e$ 的一般情形。而由 $I_{Mg(II)}279.81\text{nm}/I_{Mg(II)}280.27\text{nm}$ 线对测得的激发温度数值却远高于 T_e 。

在此工作条件下，等离子体为“电离等离子体”，一般来说激发态原子和离子不仅不会“欠布居”，还会有些“过布居”，尤其是中性原子和处于低激发态的离子。显然，以上有关结果的偏高不是由于原子或低激发态离子的“欠布居”所致，而是由于Mg(II)279.81nm谱线所对应的高激发能态离子（ $E_{总} = E_{电离} + E_{激发} = 16.5\text{eV}$ ）呈异常“过布居”所造成。而引起此过布居的应该是“电荷迁移”激发过程：



由于在此过程中 $\Delta E \approx 0$ ，即存在着能量共振，因而“电荷迁移”就更易于发生，造成“选择性激发”现象。

我们还测定了几种元素不同激发能的离子谱线对于Boltzmann直线的偏离程度（图4），它们也代表了相应的激发能级的布居情况。结果表明，这些离子在不同能级的布居情况不仅与元素本身性质有关（越重的元素，离子布居偏离LTE值越小），而且与离子所处的激发态有关。总激发能小于13 eV

的能级布居基本上在LTE左右。随着总激发能的升高,“过布居”现象越来越明显,在16eV左右最为严重。这些现象也反映了“电荷迁移”激发的作用。

是“电荷迁移”机理对较低能级(<12eV)和较高能级(>16.5eV)的激发作用,还有待进一步研究。

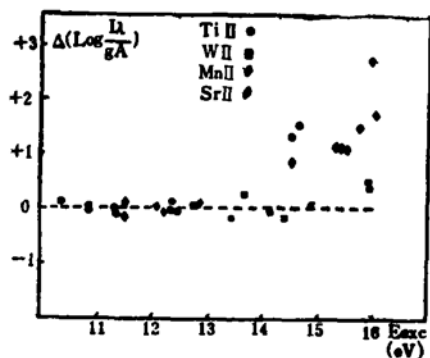


图4 不同激发能的离子谱线对 Boltzmann直线的偏离情况

结 论

本文的实验结果进一步证明了在ICP中,“电荷迁移”是一个重要的激发过程,尤其是对总激发能在13到16.5eV之间的谱线能级的激发,这个过程起着主要作用。但

参考文献

- [1] Rayson, G. D. and Hieftje, G. M. Spectrochim. Acta, 41B, 683, 1986.
- [2] Walke, Z. and Blades, M. W. Spectrochim. Acta, 41B, 761, 1986.
- [3] Tetsuya Hasegawa and Hiroki Hara, Anal. Chem. 59, 2789, 1987.
- [4] Van der Mullen, J. A. M. et al, Spectrochim. Acta, 42B, 1039, 1987.
- [5] Goldwasser, A., and Mermet, J. M. Spectrochim. Acta, 41B, 725, 1986.
- [6] Trassy, C. et al, Rev. Int. Hautes Temper. Refract., Fr., 71, 25, 1989.
- [7] Trassy, C., Rev. Int. Hautes Temper. Refract., Fr., 191, 26, 1986.
- [8] Caughlin, B. L. and Blades, M. W., Spectrochim. Acta, 39B, 1583, 1984.
- [9] Tang, Y. Q., These de Doctorat d'Etat es-Sciences, Lyon, France, 1986.

〈收稿日期:1989年10月30日〉

A Study on the Mechanism of Charge Transfer in Argon ICP

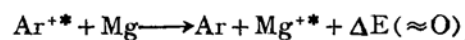
Tang Yongqiu

(East China Institute of Chemical Technology Analysis & Research center, Shanghai, 200237)

The population of ionic argon in ICP is equivalent to that of electrons and is 100 to 1000-fold higher than that of metastable argon. So the collisions of the analyte species with argon ions must be more frequent and efficient than those with the other two kinds of particles, and the excitation by argon ions through charge transfer process has been proposed.

It was found by experiment that the value of ion-atom emission intensity ratio for Mg(II)279.81nm and Mg(I)285.21nm lines is abnormally high and that the excitation temperature deduced from the two ion lines Mg(II)279.81nm and Mg(II)280.27nm also shows a similar abnormality. The facts suggest that the excited levels of the line 279.81nm ($E_{\text{total}} = E_{\text{ion}} + E_{\text{exc}} = 16.5 \text{ eV}$) have an

important overpopulation. This could be explained by the charge transfer process with an energy resonance,



The deviation of $\log \frac{I\lambda}{gA}$ from Boltzmann plots of several ionic lines as a function of total excitation has also been obtained, it was found that the deviation is negligible below 13eV, then begins to increase in the positive sense and attains maximum at about 16eV. This also gave some evidence that the charge transfer process should be of importance in ICP.

Key words: charge transfer, argon ICP