

表 1

	一次性相机	2000 ^{AUTO}	2100 ^{AUTO}	3100 ^{AF}	3200 ^{AF}	3600 ^{AF}	3700 ^{AF}	4100 ^{XZOOM}	5600 ^{MRX}
置入式安装	含胶卷	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
取景转换	广角	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
小巧结实	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
柯达 Sensalite™防红眼闪光灯	EZ 闪光灯	✓	✓	✓	翻盖式	✓	翻盖式	✓	内置自动
全玻璃、自动对焦镜头	✓	✓	✓	2 区段	2 区段	200 区段	200 区段	30-60mm 变焦	30-120mm 变焦
暗门自锁装置	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
自动上片,结束自动退片	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
自拍装置	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
中途退法按钮	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
液晶显示			✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
拍摄日期输入						✓	✓	✓	✓
相片背面资料设置						✓	✓	✓	✓
信息共享系统						✓	✓	✓	✓

利用这种数码影像系统可以实现影像组合。照相修改、色调控制、媒体转换,以及各种艺术创作。数字化影像系统可能代表着影像摄录和存储技术的重要发展方向。

目前各公司的数码影像系统的组成并不完全一致,爱克发公司的 INOVA 数码影像系统比较完整,如图 2 所示;富士数码影像系统主要包括富士 HC1000 数码摄像机、富士 OS-505/DS-515 数码

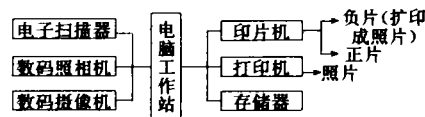


图2 数码影像系统框图

照相机和富士 Pictography3000 数码影像彩色打印机三种新设备;而柯达 DPS 数码式电子影像系统则主要包括电子扫描器、电脑工作站和彩色打印机等。

由上述简要的论述可以看出,当前照相器材的发展趋势主要有这样两个特点,一是电子计算机(电脑)在照相机和其它照相器材中得到广泛的应用,从而提高了它们的智能化和自动化;二是摄影已从光学模拟成像发展为光电数字成像;它们都为摄影创作提供了新的有力的工具,从而为“光与影”的历史揭开更新更美的一页。

本文 1996 年 7 月收到。

高效长寿命真空紫外光源的研制*

Improvement on Efficiency and Lifetime of Vacuum Ultraviolet light Source Used in PID

王荣荣 马如森 王 谦 景士廉**

(中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

【摘要】 本文介绍了用于光离子化气相色谱仪的一种真空紫外光源,给出了实现光源长寿命、高效的基本原则,例如工作气体、辐射能级、激发能量等参数的合理选择。使用这种灯(Kr)的光离子化气相色谱仪,灵敏度为 10.5C/g,(苯),检出限为 0.23pg(苯)。

【Abstract】 This paper introduces a Vacuum Ultraviolet Light Source for Photoionization gas chromatograph. The radiation intensity and use lifetime of VUV lamp depend on the gases used and its radiation energy level and excitation energy. The performance of photoionization gas chromatograph are improved by the improvement of VUV light source. The sensitivity is 10.5 C/g (for benzene), the detection limit is 0.23pg (benzene) and both are 100-fold flame ionization detector.

关键词:真空紫外光源 光离子化检测器 气相色谱仪

Key Words: Vacuum ultraviolet light source Photoionization detector Gas chromatograph

真空紫外是指 1 到 200nm 的光谱区。相对来说这是一个较特殊的光谱区域,与其他光谱区域相比,人类在这一光谱区域的研究、开发、应用步履艰难,进展迟缓。由于氧的连续吸收,使传统的光学仪器,检测方法及光学元器件无法应

* 国家自然科学基金资助项目,批准号 29775029 ** 通讯作者

用于波长短于 200nm 的光谱区域,在短波方向,真空紫外与软 X 射线光谱相接,但它的激发、测量以及应用又与 X 射线截然不同。因此,在这一光谱区光学透明材料的缺乏以及传统检测技术的不适用是造成它发展迟缓的主要原因^[1]。

70 年代末,80 年代初。材料科学的发展,导致了真空紫外光源的诞生,并在色谱分析领域里得到了应用,产生了光离子化气相色谱仪。

真空紫外光源是光离子化色谱的核心部件,它的发光强度、稳定性、寿命决定了光离子色谱仪的灵敏度、检出限、漂移等主要性能指标,因此研制高效、长寿命真空紫外光源是研制高质量光离子化色谱仪所必须解决的关键之一。

1 决定真空紫外光源性能的主要因素

1.1 工作气体与激发能级

适于产生真空紫外辐射的工作气体及光学特性列于表 1。

表 1 所列气体中的惰性气体具有如下特性:

(1)由于惰性气体固有化学物理惰性,它不与任何其他化学物质产生化学反应和物理吸附,易于利用吸气剂净化工作气体,消除杂质气体干扰,因此利用它制做真空紫外光源,具有光谱纯净、光强稳定、使用寿命长的特点。

(2)惰性气体原子能级不同于其他原子能级,它的共振能级非常接近电离电位,也就是说,相对于其他气体,当外电场把惰性气体激发到共振能级时,就有相当一部分原子激发到电离电位产生自由电子,因此相对于其他气体,它易于启辉并具有较高的共振辐射效率。

无论是何种类光源,人们都希望高效地产生所需要的谱线,共振能级即最

低激发态,在外电场激励下,激发到共振能级原子数量多。因而大都选用共振辐射。虽然共振辐射存在自吸收问题,但基态原子的自吸收现象,对共振辐射并非象想象那样严重,这是因为:

(1)并不是每次被吸收的共振量子是一个能量损耗。因为基态原子自吸收后激发到谐振能级,这个状态在它破坏之前,就能发射一个新的共振量子。在这种情况下就没有损耗。

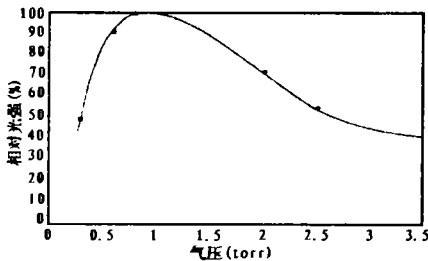


图 1 光辐射强度与工作气体气压关系曲线(Kr)

(2)可以使自吸收原子数量相当少,以便使自吸收机率不高,但不应选择太低的气体压力,因为这样一来电子与原子碰撞机会下降,光能量也会降低。实验表明选用工作气体气压 $1.1 \times 10^2 \sim 1.3 \times 10^2$ Pa,光强有极大值。

1.2 激发能量

有利于高效共振辐射第二个条件,是选择尽可能低的激发能。例如 Kr 的两条共振谱线的光学激发函数如图 2 所示(谱线光学激发函数是较高能级激发函数乘以激发能级所发射谱线的机率)。

图 2 所示两条谱线分别起始于两条谱线的共振能级 10.02eV 和 10.6eV,随着电子能量增加,激发函数急剧增加,并出现一个极大值。随着激发电子能量持续增加,较

高能级激发机率增加。这种较高能级与共振能级之间的跃迁在共振谱线激发函数上,产生一个极值。随着电子能量的继续增加,激发函数反而下降。这是由于电子能量的增加,产生了较高能级激发的结果。换句话说,当激发能量加大时,用肉眼观察 Kr 灯可见光谱,Kr 灯显得明

亮,而共振辐射反而下降;但减少激发能量,Kr 灯显得昏暗,但共振辐射增强。总之最大共振辐射出现在 11~12eV 之间。图 3 给出了 Kr 下部分较低能级的光谱线。因为 Kr 可能激发的光谱线共 723 条,不可能在这里一一给出。我们需要高效共振辐射,尽可能抑制其余的辐射。

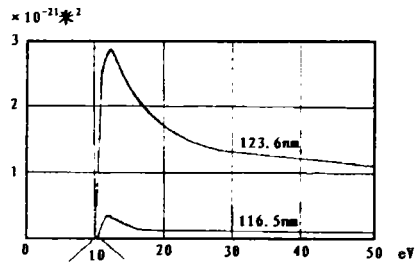


图 2 Kr 两条共振谱线光学激发函数与电子能量的关系

1.3 能量耦合方式

用于光离子化色谱的真空紫外光源分为两类。一类是直流辉光放电真空紫

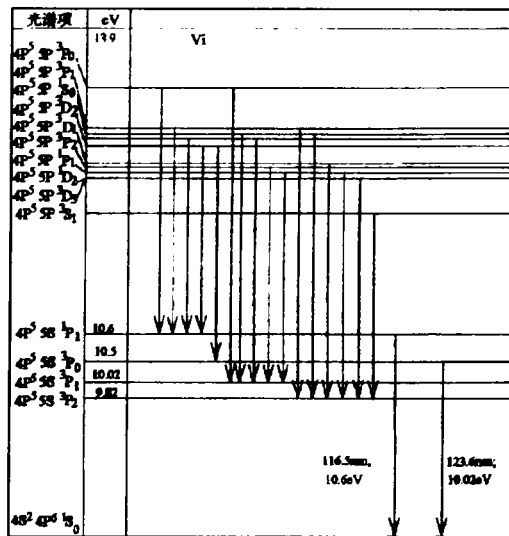


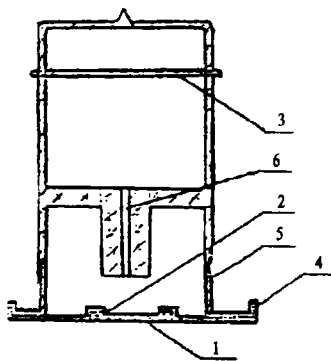
图 3 Kr 原子的下部光谱线

外灯;另一类是真空紫外无极放电灯。其结构分别示于图 4、图 5。

如图 4 所示的直流气体辉光放电灯,由玻璃外壳、金属电极、真空紫外透明的晶体窗口组成,内部充以适当的工作气体。光源由两个金属电极向高压直流放电激发工作气体发光。这种类型的放电管结构复杂,主要是为了避免金属电极遭受离子轰击而损失。这种离子轰击称为阴极溅射,溅射出的金属往往沉积在晶体窗口表面,减少了窗口透明度,从而降低了使用寿命。为此图 4 所示灯,把气体放电限定于放电管中心的毛细管

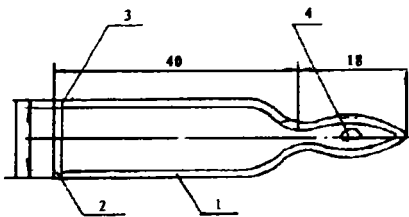
表 1

原子序号	元素	亚稳态 (eV)	共振电位 (eV)	共振辐射 波长 (nm)	电离电位 (eV)
1	H		10.198	121.6	13.59
2	He	19.80	21.21	58.4	24.580
7	N	2.38	10.3	120.3	14.54
8	O	1.97	9.15	135.5	13.614
10	Ne	16.62	16.85	73.6	21.559
18	Ar	11.55	11.61	106.7	15.755
36	Kr	9.11	10.02	123.7	13.996
54	Xe	8.32	8.54	146.7	12.127



1. 窗口 2. 胶贴剂 3. 阳极 4. 阴极
5. 玻璃壳 6. 毛细管

图4 直流真空紫外放电灯



1. 玻璃壳 2. 窗口 3. 胶贴剂 4. 吸气剂

图5 真空紫外无极放电灯

中,毛细管内是很高密度的离子流,但在电极表面是较低的离子密度。这样设计的真空紫外光源,实际上是一种“点光源”,它由毛细管横截面向外发光。这就造成了离子化池内,垂直于光辐射的横截面上,光强沿径向分布极不均匀。中间部分光通量密度高,周边部分低。这就在光离子化池内形成了较大的死体积。使用这种光源的光离子化池的另一个缺点是不能以空气作载气。只要样品中有痕量的氧存在,就显现出淬灭效应。这是因为氧具有较高的电子亲和势(2.3eV),光离子化产生的电子附着于氧原子上,形成负氧离子,在相同电场作用下,它的迁移率大大低于电子,与电子相比,在到达电极之前,具有更大的几率与一个带正电的离子重新结合,或者在检测之前已移出光辐射区域。因此使用这种结构的光源,光离子化检测灵敏度相对低^[2]。

另一种辐射光源是中科院生态环境研究中心研制的真空紫外无极气体放电灯,详见图5。这种真空紫外放电灯,灯内没有电极,因此不存在溅射和阴极压降问题。工作时,电磁能由绕于灯管外部

的螺线管耦合进入灯内气体,由于螺线管内磁场为

$$H = \frac{2\pi n_0 I}{10} (\text{Oe})$$

与管径向参数无关,即放电管中的工作气体是在整个管子的横截面上激发的。在垂直于辐射光传递方向的样品池平面上,光的辐射强度更均匀。因而样品池没有死体积,从而增加了检测灵敏度,也大大减少了载气中氧的淬灭现象,所以可以以空气作载气。以这样的光源组成的光离子化检测器,其灵敏度和检测限优于直流辉光放电真空紫外光源组成的光离子化检测器一个数量级。

1.4 净化与老炼

由光离子化检测原理可知,在真空紫外光源照射下,所产生的被测物质离子对数目与光强成正比,因此以追求高灵敏度、低检出限为目的光离子化检测器,要求真空紫外光源具有高的发光强度和稳定性。

光离子化检测器往往用于 ppb (10^{-9})级或更低浓度化学物质检测,因此对灯内工作气体纯度有一定要求。一般的杂质气体或蒸汽比工作气体更容易激发,产生不需要的光谱,降低光源在真空紫外光谱区的输出。另一种情况是低电离电位物质的存在,对真空紫外辐射有强烈的吸收,而较重的离子,在高频电场作用下,很容易沉积在光源窗口和玻璃管内壁,形成一层不透明的膜,降低了光输出和使用寿命。但是,市售玻璃瓶装高纯气体纯度只有 99.99%,显然这不能满足要求。因此图5所示的装于灯管尾部吸气剂,能有效地消除工作气体以外的杂质气体。

一般说来,刚刚制备完毕的光源,发光不稳定,需进行老化处理,所谓老化处理,就是让光源在超过正常操作参数下工作一段时间。在这种情况下,管内的杂质气体进一步与吸气剂反应,杂质气体进一步减少,光源的稳定性得以改善。

2 实验结果与结论

我们利用自制的 ZY-1G 型真空紫

表 2

光源	1	2	3	4	5	6	7	8	平均(μA)
光强 (光电流 μA)	59	64	77	66	69	70	59	60	66

表 3

参数	PID	FID ^[3]
动态线性范围	$>7 \times 10^4$	10^6
噪声(A)	8×10^{-14}	5×10^{-14}
背景电流(A)	1.5×10^{-11}	2×10^{-11}
检出限(Pg, 苯)	0.23	50
灵敏度(C/g, 苯)	10.5	0.01

外光电辐射强度测试仪,测定了依据上述原理制备的 8 只真空紫外光源(Kr 灯),其数据列于表 2。

用本研究的真空自紫外光源装备的光离子化检测器与通用的氢火焰检测器(FID)主要性能比较如表 3。

从表 2、表 3 所列数据,不难看出本研究的真空紫外光源完全能胜任光离子化气相色谱仪对光源的要求,使其灵敏度和检出限优于 FID 两个数量级(苯)。

3 参考文献

- 1 S. P. McGlynn et al., *Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*, pp 859-911, 1985, by D. Reidel Publishing Company
- 2 HNU Systems Model 311 Portable GC. Operators' Guide, 1992. 1-6
- 3 Vernner P., *Journal of Chromatography*, 249, 1984, 300, 249