

光谱仪器

〔苏〕К.И.塔拉索夫 著



机械工业出版社

光谱仪器

〔苏〕 К.И. 塔拉索夫 著

包学诚 桑胜泉 祝绍箕 译



机械工业出版社

本书论述现代光谱仪器的理论,可以获得优质光谱象的色散元件和光学系统、光谱仪器的设计方法、仪器的最佳工作条件及棱镜、衍射光栅和干涉光谱仪器的现有结构。同时叙述了新型超强光仪器的理论、作用原理和结构,还分析了光谱仪器制造工业的新方向——阿达玛光谱学。

本书可供从事光谱仪器的研制和设计的工程技术人员阅读和参考。

СПЕКТРАЛЬНЫЕ

ПРИБОРЫ

К. И. ТАРАСОВ

2-е ИЗДАНИЕ

Машиностроение 1977

* * *

光谱仪器

〔苏〕 К. И. 塔拉索夫 著

包学诚 桑胜泉 祝绍箕 译

*

机械工业出版社出版 (北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印张 14·字数 308 千字

1985 年 9 月北京第一版·1985 年 9 月北京第一次印刷

印数 0,001—3,750·定价 3.30 元

*

统一书号: 15033·5912

译者的话

光谱仪器是光学仪器的重要组成部分。它是应用光学原理,对物质的结构和成分进行观测、分析和处理的基本设备,具有分析精度高、测量范围大、速度快和样品用量少等优点。因此,广泛用于冶金、地质、石油化工、医药卫生、环境保护等部门。也是军事侦察、宇宙探索、资源和水文勘测所必不可少的仪器。

十多年来,在激光技术、电子技术、信息处理技术、计算机技术以及新型元件的推动下,光谱仪器有了很大发展。特别是应用了微处理机,使光谱仪器向高精度、高分辨率、高效益、多功能、自动检测和人工智能化方向发展。同时,激光光谱仪、调制光谱仪、光谱-色谱技术、光谱-声谱技术也有相当大的进展,具有广阔的发展前途。

1958年我国制造了第一台光谱仪器。二十多年来它的发展较快,目前已能生产多种型号的摄谱仪、光量计、紫外-可见分光光度计、红外分光光度计、原子吸收分光光度计、双波长分光光度计、激光拉曼分光光度计及各种附属设备等,并且广泛用于国民经济的各个部门,有力地促进四化建设。

本书系统地叙述了光谱仪器的原理、结构、元件以及各种新型的仪器和新技术的应用,对于光谱仪器的设计、制造和使用者有较大参考价值。

在翻译的过程中,我们对于原书中的一些错误作了改正。本书承陈扬光和李昌厚等同志审稿,在此表示衷心感谢!

由于译者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请不吝赐教,以便改正。

前 言

由于在国民经济的许多部门中光谱分析方法的广泛应用,所以对质量高、可以完成各种研究工作的光谱仪器的需要与日俱增。近年来,光谱仪器制造工业发展得特别迅速。

从基尔霍夫(Кирхгоф)和本生(Бунзен)创造第一台摄谱仪(1859年)起,光谱仪器沿着色散元件、光电接收器以及仪器光学系统进一步研究和完善的方向发展。但是,现在这些已经显得不够了。合理的研究光谱光电记录的光谱仪器的原理图,需要考虑许多决定于测量精度和速度的相互依赖因素。把光谱仪器看作为在信息传递过程中引起畸变的通道是恰当的。由于色散元件(棱镜或衍射光栅)把光分解为光谱,因而当辐射进入仪器时,实质上也就是进行了傅里叶变换,因此有可能利用电信号传输理论中所用的傅里叶变换理论的数学装置。因而在创造新型的光谱仪器时,可以认为局部地由傅里叶变换将仪器的光学部分转换为电学部分的工作是合理的,因为原子辐射实行的光矢量自然调制,由于光的振动频率非常高而不能被使用,所以必须对光学部分作出光通量的调制。这种仪器称为傅里叶分光计。介于傅里叶分光计和普通分光计之间的中间仪器为辐射光通量的干涉选择调幅分光计(сисам)。在其他方面也进行了光谱仪器的研究。并且分析了带有狭缝型式的入射和出射光阑的仪器,创造出了栅栏和矩阵光谱仪器。这些仪器具有干涉光谱学的一系列优点,结构也较简单。

由于光谱区域宽广,成象质量优良,光谱记录快速,光度测量精度高和测量结果重复性好的仪器的大量需要,有必

要出版阐述光谱仪器制造现代理论和实践的图书。在本书第一版提供给读者以前，在四十多年前出版的С.Э.福里斯(Фрисш)的书非常深刻和十分全面地阐明了类似的问题。稍后出版的、由苏联和国外著名光谱仪器专家所写的一系列著作〔7, 29, 30, 42, 48, 51, 55, 77, 83, 100, 101, 107, 109, 114〕中，都包含有许多有益的和珍贵的资料，但是在这些著作中仅仅讨论了某种类型的光谱仪器。

本书的目的在于向读者分析各种现代光谱仪器，选择提供最恰当的、最符合于所提出的具体课题的仪器类型，以及介绍这类仪器的研制方法。本书可供从首次接触光谱仪器的大学生到高度熟练的光谱仪器工作者和研制光谱仪器的设计师阅读和参考，对于从事各种不同类型光谱仪器计算、设计和改进的工作人员来说，也都是有益的。

作者在第二版中进行了很大的修改，补充和增加了研制最新型超强光分光计所必需的理论资料；分析了光谱仪器制造工业的新方向——矩阵光谱学(阿达玛光谱学)；增添了近年来苏联和外国研制的光谱仪器资料；补充了参考文献。此外还作了某些删减。

作者谨向苏联科学院通讯院士С.Э.福里斯，O. A. 密尔尼柯夫(Мельников)，科学技术博士、教授С. А. 沙哈巴罗夫(Сухопаров)，数理科学博士、教授А. Г. 热克里斯基(Жиглинский)，科学技术副博士К. Н. 契柯夫(Чиков)和В. М. 克拉沙甫再夫(Красавцев)，高级工程师В. В. 戈特(Гуд)和Н. Ф. 高索娃(Коссова)，以及在该书第二版准备付印时提出意见或实际参加的所有给予帮助的同志表示衷心的感谢。作者特别感谢共同致力于本书二次出版文稿工作的А. В. 勒沙娃(Розова)。

目 录

前言

绪论 光谱仪器发展的主要阶段	1
第一章 光谱仪器和它的基本特性	9
1. 光谱仪器的分类	9
2. 光谱仪器基本光学特性之间的联系	17
3. 发射光谱分析的灵敏度与光谱仪器光学特性的关系	23
第二章 光谱仪器理论的两个基本任务	28
4. 光谱仪器传递的信息量	28
5. 第一个任务, 根据观察确定光谱线的真实轮廓	32
6. 第二个任务, 光谱仪器最佳工作条件的选择	43
7. 关于光谱仪器的比较准则	45
第三章 色散元件和色散系统	53
8. 棱镜和棱镜系统	53
9. 衍射光栅	73
10. 凹面衍射光栅	93
11. 具有交错色散的色散系统	103
12. 法布里-珀罗标准具	108
第四章 光谱仪器光学部件的设计	124
13. 光谱仪器设计的主要阶段	124
14. 光谱仪器光学系统的象差和选择	127
15. 工作于不同光谱区域的光学材料的选择	147
第五章 摄谱仪	160
16. 摄谱仪的结构特点	160
17. 棱镜摄谱仪	166
18. 衍射光栅摄谱仪	170

19. 交错色散的摄谱仪	179
20. 高速摄谱仪	204
21. 判读光谱图的辅助设备	208
第六章 光电记录光谱仪器设计的特点	218
22. 仪器按作用原理和测量方法的分类	218
23. 分光计和分光光度计照明部分光学系统的选择	220
24. 单色器型式的选择	222
25. 分光计和分光光度计的结构特点	231
26. 在仪器中达到极限测量精度的条件	239
27. 最佳光谱扫描速度的选择	245
第七章 紫外和可见光谱区域用的分光计 和分光光度计	261
28. 非记录式分光光度计	261
29. 联合散射分析用的自动分光计	267
30. 吸收分析用的自动分光光度计	276
31. 快速分光计	285
第八章 红外光谱区域用的分光计和分光光度计	289
32. 近红外和中红外光谱区域的测量特点	289
33. 苏联的近红外和中红外光谱区域的仪器	295
34. 国外近红外和中红外光谱区域用的分光光度计	300
35. 远红外光谱区域用的仪器	306
第九章 发射分析仪器	315
36. 仪器特点	315
37. 光量计	317
38. 火焰分光光度计	326
第十章 带有法布里-珀罗干涉仪的仪器	332
39. 法布里-珀罗标准具	332
40. 带有法布里-珀罗干涉仪的单色器的主要特点	335
41. 带有法布里-珀罗干涉仪的单色器的光谱扫描	342

42. 带有法布里-珀罗干涉仪的分光计	346
第十一章 干涉选择调制仪器	354
43. 光通量选择调幅仪器	354
44. 根据双光束干涉仪设计的干涉选择调幅分光计	365
45. 干涉选择分光计	372
46. 日拉尔偏振干涉选择调幅分光计	374
47. 傅里叶分光计(光通量调频仪器)	377
48. 全息光谱学	385
第十二章 栅栏选择调制仪器	391
49. 光通量的栅栏调制	391
50. 栅栏的基本型式	399
51. 栅栏分光计	407
52. 干涉栅栏分光计	412
53. 模拟干涉仪	415
第十三章 矩阵光谱学	419
54. 矩阵分光计的工作原理	419
55. 矩阵分光计的第一台样机	422
56. 双模板分光计	423
结束语	427
附录	430
参考文献	432

绪论 光谱仪器发展的主要阶段

牛顿首先阐明了光可以分解成为光谱。太阳光束通过暗房铯窗上的圆孔，入射到玻璃棱镜上后，在墙壁上产生虹彩图形。牛顿根据他创造的光的微粒说理论解释了这种现象（1704年）。但是他没有详细地研究太阳光谱。过了一百多年，涅拉斯登（Волластон）利用狭缝代替圆孔，意外地发现了太阳光谱中的黑线和黑带。在1814年夫琅和费比较详细地研究了这些谱线；他用天文望远镜观察太阳光谱，测量了每条暗线的棱镜折射角，并给被分得最开的谱线编上号码。

人们曾不止一次的猜想，物质的光谱和它的化学成分之间存在着一定的联系。直到1859年末，基尔霍夫和本生用火焰灯燃烧食盐，得到了钠的吸收光谱的时候，这个猜想才得到证实。他们制作的世界上第一台分光镜（图1）由准直光管1（在物镜的焦点处安置入射狭缝）、棱镜2和放大率为8倍的望远镜3所组成。整个玻璃棱镜充满液态二硫化

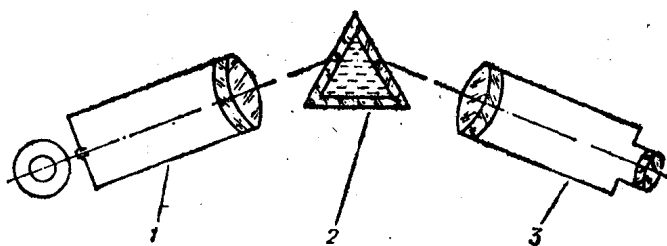


图1 基尔霍夫和本生分光镜的光学原理图

碳。把直接安置在狭缝前面的本生灯作为光源。转动棱镜就可以改变被观察的光谱区域。研究了各种物质的辐射光谱和吸收光谱以后，基尔霍夫断言，每种化学元素的吸收光谱和它的辐射光谱相重合。基尔霍夫实在可以被称为光谱仪器制造者之父。以后，基尔霍夫在他的光谱仪中安置了四个棱镜，并且在其中应用了放大率为40倍的望远镜，编制了太阳光在可见光谱区域的吸收谱线的详细图册，并且将这些谱线和地球上所有化学元素的谱线进行比较。这些谱线的位置（波长）可以用度盘表示，该度盘与棱镜一起装在分光镜的转动台上，以表明棱镜的转动角度。

1859年可以认为是光谱仪器制造工业发展的第一阶段的开始。这个阶段的主要工作是研制了后来在实验室光谱仪器中使用的色散系统的基本型式。这个阶段的光谱分析仪是定性分析法。

从那时起，光谱仪器不断完善——照相暗箱代替了望远镜，而后又被较复杂的接收-记录装置所代替，然而光谱仪器的原理图仍和基尔霍夫的第一台光谱仪相同。

1860年，麦克斯韦的光的电磁波理论得到承认，而在1868年，埃列列姆以 $0.0001\mu\text{m}$ 作为度量谱线波长的单位。以后，这个单位就称为埃（ $\text{\AA}$ ）。

为了研究比较复杂的光谱，需要提高仪器的分辨率（分开相邻谱线的能力）。起初，它用增加棱镜的数量来达到。但是在色散大的光谱区域，棱镜的吸收性很大，而在色散小的区域，则透明度大，造成了不希望有的限制，因此需要有新的色散元件。

除了棱镜以外，夫琅和费首先应用了衍射光栅。第一块光栅乃是一块表面刻有平行线条的透明平板。由于通过光栅

的光产生衍射，就形成了光谱。稍后，罗兰制造了 800 线/毫米的凹面反射衍射光栅，因而在 1881 年借助于它编制了长度为 20m 的太阳光谱图册，以 $0.01 \text{ \AA}$ 的精度确定了夫琅和费吸收谱线的波长。

仪器的分辨率与色散元件的关系，在上个世纪末就已相当好地研究了。显然，为了提高分辨率必须增大相干光线的最大光程差。迈克尔逊提出了由一组厚度相同的玻璃平板组成的新的色散元件——阶梯光栅(图 2)。这时分辨率显著提高，但是实验条件非常复杂。

谱线不相互重叠的光谱区域缩小了。寻找新的、较合适的色散元件在继续进行。1894 年，法布里和珀罗提出了分辨率极高的非常简单的新型装置。它是由两块平行安置的透明平板构成的(图 3)。彼此相对的工作面被镀以半透明的银层。这种装置即所谓法布里-珀罗标准具。它被广泛地应用于所有光学领域，直到现在，在研究谱线的超精细结构时，仍是基本工具。它的不便之处(与迈克尔逊阶梯光栅一样)在于，为了使用它，必须用比较简易的光谱仪器预先分成足够窄的光谱带。平板和反射膜对光线的吸收使其工作区域受到限制是它的第二个缺点。

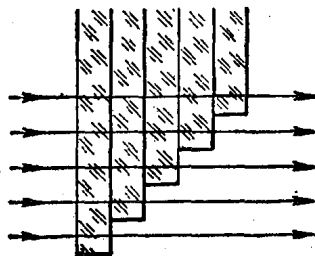


图 2 光线在迈克尔逊阶梯光栅中的光路

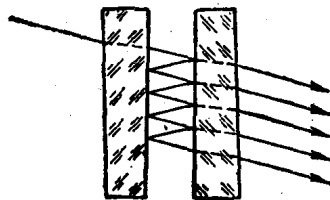


图 3 光线在法布里-珀罗标准具中的光路

美国物理学家罗伯特·伍德在寻找新的高分辨率的色散系统时，又回到了衍射光栅和迈克尔逊阶梯光栅上。当他分析了他们的工作后，得出这样的结论：阶梯光栅在实质上是数目不多的、台阶很大的衍射光栅。他制造了新的仪器——反射的阶梯衍射光栅，称之为小阶梯光栅[⊙]。小阶梯光栅能够使光能集中到研究人员感兴趣的光谱级上。这样，使观察高级光谱成为可能，从而又大大地提高了分辨率。

直到本世纪初，光谱分析仅能定性地确定物质的化学成分。虽然早已断言每种化学元素具有固定的、有时是相当复杂的光谱，然而光谱中的各条谱线的位置是依据什么确定的仍然不明白。但是出乎意料之外，不著名的瑞士学者巴尔梅在研究了氢光谱的图表以后发现某些谱线的波长服从于一定的规则： $\lambda = \lambda_0 n^2 (n^2 - 4)$ ，式中 λ_0 ——常数； $n = 3, 4, 5 \dots$ 。这些谱线后来称之为巴尔梅系。那时从事研究氢光谱的其他研究者也得到了类似的其他氢光谱系列的公式。这些公式帮助尼尔谢·玻尔建立了他的第一个原子模型：将光谱中谱线的位置与原子轨道上的电子能级联系起来。从这时起，光谱分析成了物理学的有力武器。借助于高分辨率的仪器研究各条谱线的结构。可以肯定，几乎每条谱线都有一些更窄的谱线组成，这些谱线的波长决定于原子核的能级。这就使得对原子结构的研究转变为对原子核结构的研究，从而获得极大的成就。

到本世纪的三十年代，在科学研究所中已获得了光谱分析的极为丰富的资料。将实验室范围内累积起来的经验运用于工业部门和地质队的勘探之中的时期开始来到了。1932

⊙ 作者认为书写小阶梯光栅“Эшелет”比“Эшелетт”更为正确，因为它借用法文，而在俄语中它属于阳性。

年苏联科学家 Б. А. 罗马金 (Ломанн) 建立了试样中被研究元素的浓度 C 与其观察到的它的谱线强度 I 之间的简单关系式: $\lg I = a + b \lg C$, 式中 a 和 b 为常数。

Б. А. 罗马金所得到的关系式成为光谱定量分析的基础, 它的灵敏度为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 数量级, 这就是说, 在物质中能发现所取物质重量的 $0.001 \sim 0.0001\%$ 的杂质。诚然, 化学分析法可以达到更高的灵敏度 (达 10^{-9}), 但是光谱分析在速度方面是无可比拟的, 超过普通化学分析法百倍甚至千倍, 并且操作容易。

实验室光谱装置 (非常精细的、具有高分辨率的、但不可靠和型号不一的) 逐步向较为单一的、可靠的和便于工业部门使用的成批生产的光谱仪器过渡。

在光谱仪器制造工业发展的第二阶段的开始——创造出在实验室、工厂和野外条件下光谱定量分析用的成批生产的光谱仪器和装置。

用于紫外和可见光谱区域的苏联第一台摄谱仪, 是在列宁格勒国立光学研究所 (ГОИ) Д. С. 罗日琴茨芬斯基院士领导下, 于 1936 年制成的。发射光谱分析 (辐射光谱分析) 开始应用于工业和地质学中。在伟大的卫国战争以后, 在列宁格勒国立光学机械厂, И. А. 希兴 (Шоншин) 组织了摄谱仪的成批生产。1945 年, 生产了有成套附件的 ИСП-22 型摄谱仪, 而后又研制了其他型号的光谱仪器; 1951 年政府给国立光学机械厂下达的任务——国立莫斯科大学的最新仪器装备, 成为他们研究工作的极大促进因素。

工业分析用光谱仪器的研制, 首先是发射光谱分析仪器, 以保证机器制造和冶金工业的发展; 然后是电子振动和精细振动的光谱吸收分析仪器, 以保证化学和与化学相近的

工业的发展。

除了以前生产的 ИСП-51 型和 КСА-1 (КС-55) 型棱镜摄谱仪以外, 还制造了 ДФС-3 型和 ДФС-8 型衍射光栅摄谱仪、ДФС-5 型和 ДФС-6 型真空摄谱仪、МФ-2 型和 МФ-4 型测微光度计以及各种辅助仪器。1960 年苏联生产了第一台象质优良的具有交错色散的 СТЭ-1 型摄谱仪。

光谱照相分析法虽然简单, 但在处理照相底片时要耗费大量时间。因此, 为了合金的快速分类, 采用与基尔霍夫的第一台光谱仪差别不大的目视看谱镜。为了在熔炼过程中对高合金钢进行特快分析, 这样的仪器是不合适的。1956 年苏联国营光学机械厂生产了第一台测量谱线激发强度的 ФЭС-1 型光电析钢仪。又过了二年, 国营光学机械厂应用国立光学研究所的成果生产了 ДФС-10[⊖] 型光量计, 它是能同时分析 12 种元素的、具有 36 通道的光电自动装置。现在列宁格勒光学机械公司生产了 ДФС-36 型、ДФС-40 型、ДФС-41 型光量计和 МФС-3 型 12 通道真空光量计。

在化学工业中, 光谱学很久未能得到应用。这是由于分子光谱理论的发展比较迟缓, 因而相应仪器的制造也就较晚了。

在红外光谱区域确定吸收带与分子中原子固有振动频率的关系是分子光谱学发展的推动因素。业已表明, 振动光谱的研究不仅可以得出关于化学成分, 而且可以得出关于分子排列的结论。现代电子计算机可以计算出振动和解释含有 20~25 个原子的复杂分子的光谱。分子光谱分析较之其他

⊖ 在ДФС-10型仪器的工厂说明书中, 略去了术语“光量计”, 从而不适当地将ДФС-10型仪器从相似仪器的总体中区分出来(参阅第一章第1节仪器的分类)。

有机物质的分析方法,具有无可比拟的优点。在分子光谱中反映出包含在被分析的化合物中的元素的特性。这些光谱对每种化合物的特性,如同每种化学元素的原子光谱一样,是相同的。因此分子光谱分析在化学、石油、橡胶、食品和许多其他工业部门得到愈来愈广泛的应用。这种分析方法对于生产过程的连续检验及其控制是特别重要的。

苏联工业部门生产出了一系列用于分子吸收分析的仪器:СФ-4型非记录式简易分光光度计,和在该仪器的基础上改进的СФ-26型仪器、СФ-18型自动分光光度计(用于可见光谱区域),带有双单色器的СФ-8型和СФ-9型自动分光光度计,ИКС-24型、ИКС-29型、ИКС-31型自动红外分光光度计,用于研究联合散射光谱的ДФС-24型分光计,МДР-3型单色器以及其他仪器。

现在,光谱仪器制造工业发展到了新的第三阶段,它的特点是测量自动化,和光谱仪器按照专用要求的最优化。对仪器的每个部件的要求,从照明部分开始到自动记录器为止,要选择得使整台仪器与所提出的任务很好适应,同时根据信息理论进行光谱仪器特性的计算。许多现有的光谱光电记录仪器暂时还不能满足光谱系统最优化的要求。尤其是在成批生产的分光计和分光光度计中,单色化是采用狭窄的入射狭缝来达到的,因而在狭窄的光谱区间内不能得到很大的光通量。

目前,在早已知道的辐射光谱的分光法(折射、衍射和干涉)方面增添了新的方法,即调制。该方法的原理可用1956年Н.Г.柏赫谢夫(Бахшиев)提出的原理图(图4)来说明。两个晶体楔块1和2安置在两偏振器3和4之间作为调制器。它垂直于光轴作相对地而周期性地振动,使相干的寻常

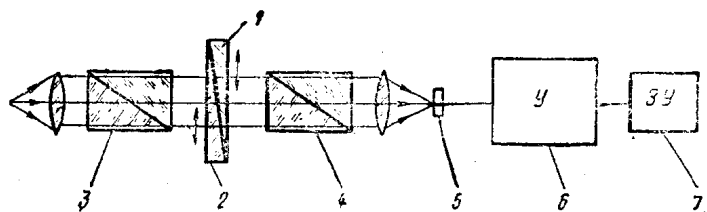


图4 柏赫谢夫调制分光计的光学原理图

光线和非常光线的光程差发生变化，并且所得的光电流的频率与光振动的频率成正比。在接收器5的后面装置了窄带放大器6，就有可能分离出被研究谱线的辐射所引起的光电流，并且逐步地改变频率，调整好放大器，借助于自动记录7可以得到被研究辐射的光谱图。

法国П.夏盖努和П.考诺卓有成效地发展了利用调制方法分解辐射的原理。他们利用光束的干涉调制方法，创造了新型光谱仪器，即所谓傅里叶分光计和干涉选择调幅分光计。A.日拉尔在普通分光计的基础上创造了新型光谱仪器即栅栏分光计。可以预期，这些新型仪器的研究和完善，将解决光谱光电记录光谱仪器的最优化问题。