

光学仪器丛书



分光光度計

洪吟霞 范世福 祝绍箕 编

机械工业出版社

光学仪器丛书

分光光度计

洪吟霞 范世福 祝绍箕 编



机械工业出版社

本书是光学仪器丛书之一。书中叙述了分光光度计的分光原理、机械结构、主要性能指标、检验方法及使用、维护、常见故障排除等方法。对国内外常见的分光光度计也作了简要介绍。

本书可供从事物质分析的人员阅读。

光学仪器丛书

分光光度计

洪吟霞 范世福 祝绍笑 编

*

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)

轻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 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $9\frac{3}{4}$ · 字数 213 千字
1982年11月北京第一版 · 1982年11月北京第一次印刷
印数 0,001—7,000 · 定价 0.91 元

*

统一书号: 15033 · 5330

目 录

第一章 概述	1
一、分光光度术的发展简史	1
二、分光光度计的应用	3
三、分光光度计的主要组成部分	4
第二章 色散元件的分光原理和特性	7
一、色散棱镜	7
1. 色散棱镜的分光原理	7
2. 色散棱镜的基本特性	9
3. 色散棱镜的材料	15
二、衍射光栅	17
1. 衍射光栅的分光原理	17
2. 衍射光栅的基本特性	21
3. 衍射光栅的制造	28
第三章 分光光度计的构造	37
一、光学系统	37
1. 单色器系统	37
2. 光源系统	42
3. 光度系统	44
4. 接收器系统	46
二、光源	47
三、光学部件	49
1. 窗材料及其特性	49
2. 反射镜	55
3. 光学滤光片	58
四、机械部件	59
1. 三点定位装置	60

IV

2. 反射镜和光栅装置	60
3. 波长扫描装置	63
4. 狭缝	66
5. 减光器	68
6. 光束调制器	71
五、接收器	72
1. 光电接收器的基本特性	72
2. 热电接收器的基本特性	81
六、电子系统	85
1. 单光束分光光度计的电子系统	85
2. 双光束光学零平衡式分光光度计的电子系统	91
3. 双光束电学比例记录式分光光度计的电子系统	95
4. 分光光度计的操作、控制电路系统	102
第四章 分光光度计的主要性能指标及其检查方法	109
一、分光光度计的主要性能及其检查方法	109
1. 波长准确度及其检查方法	109
2. 光度准确度及其检查方法	120
3. 分辨率及其检查方法	134
4. 杂散光及其检查方法	141
5. 100%线的平直性	147
6. 噪声、响应时间及漂移	148
7. 狭缝线性程序	149
二、分光光度计性能检查实例	150
1. 单光束紫外—可见分光光度计的性能检查	150
2. 双光束紫外—可见分光光度计的性能检查	156
3. 红外分光光度计性能检查	161
第五章 分光光度分析的基本原理和实验方法	166
一、分光光度分析的基本原理和常用术语、符号	166
1. 吸收光谱的基本概念	166

2. 比耳定律	168
3. 分光光度分析工作中常用的术语、符号和数据	172
二、分光光度分析试样的制备	175
1. 气体试样	176
2. 液体试样	178
3. 固体试样	187
三、分光光度定性分析	192
四、分光光度定量分析	197
第六章 常见的国内外分光光度计	202
一、单光束紫外—可见分光光度计	202
1. 751 型分光光度计	203
2. 国内外其他单光束紫外—可见分光光度计	210
二、双光束自动记录紫外—可见分光光度计	210
1. 730 型双光束紫外—可见分光光度计	211
2. 国内外其他双光束紫外—可见分光光度计	215
三、红外分光光度计	223
1. WFD-7G 型红外分光光度计	224
2. 国内外其他红外分光光度计	244
第七章 分光光度计的使用、维护和常见故障的 排除	245
一、分光光度计的使用、维护	245
1. 分光光度计的安裝	245
2. 分光光度计的使用和日常维护	250
二、分光光度计性能的保持和调整方法	254
1. 分辨率	254
2. 波长精度	255
3. 波长重复性	256
4. 测光精度和光度重复性	257
5. 杂散光和噪声	258

6. 基线弯曲	259
三、分光光度计常见故障排除方法	260
1. 751 型分光光度计的常见故障及其排除方法	260
2. 710 型分光光度计的常见故障及其排除方法	266
第八章 分光光度技术的进展	273
一、应用电子计算机	273
二、应用高性能的衍射光栅	275
三、双波长分光光度计	278
四、傅里叶分光光度计	285
五、激光喇曼分光光度计	290
六、激光分光光度计	294
七、阿特玛变换光谱仪	296
八、相关光谱仪	300

第一章 概 述

一、分光光度术的发展简史

人们在实践中早已总结出不同的物质具有不同的物理和化学特性，根据物质的这些特性可对它进行有效的分析和判别。譬如利用比色方法来分析物质已有上千年的历史了。但是，随着工业生产和科学技术的不断发展，以及人们对物质认识的不断深化，上述的宏观分析方法已经越来越不能满足要求，因此迫切要求发展新的、先进的分析技术和仪器。分光光度计就是在这种历史条件下问世和发展的。

分光学始于牛顿。1665年牛顿做了如下实验：让太阳光透过暗室窗上的小圆孔，在室内形成细的太阳光束，该光束经棱镜色散后，在墙壁上呈现红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫的色带。这色带就称为“光谱”。牛顿通过这个实验揭示了太阳光是复色光的事实。1802年渥拉斯登用分光计来观察太阳光谱，发现太阳光谱中有暗线。1815年夫琅和费仔细地观察了太阳光谱，发现其中有600多条暗线，并且对主要的8条暗线标以A、B、C、D……H的符号。这些就是人们最早知道的吸收光谱线，被称为“夫琅和费线”。但当时对上述这些谱线还不能作出正确解释。1859年本生和基尔霍夫发现由食盐发出的黄色谱线的波长和“夫琅和费线”中的D线波长完全一致，方知一种物质所发射的光波长（或频率），跟它所能吸收的光波长（或频率）是一致的。1862年密勒应用石英摄谱仪测定了一百多种物质的紫外吸收光谱。他把

111001

光谱图表从可见区扩展到了紫外区，并指出吸收光谱不仅与组成物质的基团有关，而且与原子以及分子的性质有关。接着，哈脱莱用照相机记录下各种溶液对不同波长不透光时的厚度，并以溶液的厚度和波长为坐标绘制曲线。这些曲线表示物质的吸收特性。贝利继承了哈脱莱的工作，他发现吸收光谱相似的有机物质，它们的结构也相似，并且还可以解释用化学方法所不能说明的分子结构问题，建立了分光光度术的理论基础，并推动了仪器的发展。1918年美国国家标准局制成了第一台紫外可见分光光度计。以后紫外可见分光光度计经不断改进，很快就在各种分析工作中应用了。

1910年伍德采用阶梯光栅制成了高分辨率的红外光栅分光计。以后由英国希尔格公司制造了第一台红外分光光度计。由于红外分光光度计的问世，推动了科学事业的发展，例如1913年波尔用它来证实了能量级的量子化，并广泛用来测定分子的结构和振动频率。1938年美国的雷特制成了第一台自动记录式红外分光光度计，为它在工业上的应用铺平了道路。

1925年德国的切尔尼应用金属丝衍射光栅制成了第一台远红外分光光度计，虽然仪器的光能量和分辨率较低，但它成功地研究了从40~100微米区氢化物气体的结构。1932年兰德尔设计了大孔径高分辨率的远红外分光光度计，并由美国密执安大学制造成功。由于仪器采用了大尺寸的红外光栅、离轴抛物镜和椭球镜以及灵敏的热电偶，在18~140微米光谱区分辨率达 $0.5\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 。1939年德国马尔利用他所设计的片光栅制造了用于200~500微米区的远红外分光光度计。两次世界大战后，远红外分光光度计发展较快，1952年麦科宾和辛统制成了相对孔径为1:1的远红外分光

光度计，在 $100\sim 700$ 微米光谱区具有 $1\sim 2$ 厘米⁻¹ 的分辨率。他们研究了大气的透明度，某些气体（例如 NH_3 ）和固体（例如石英、玻璃和云母等）的透射曲线，并对水蒸气的光谱作了测量。1959 年西德捷恩采尔所设计的远红外分光光度计的工作波段已从 200 微米扩展到 4.5 毫米，并具有较高的分辨率。六十年代初远红外分光光度计投入生产。至此，分光光度计形成了完整的系列，它们成为光谱研究中强有力的工具。

二、分光光度计的应用

分光光度计是利用物质对光的选择吸收现象，进行物质定性和定量分析的仪器。根据电磁辐射原理，不同的物质具有不同的选择吸收，也即具有不同的吸收光谱。通过对吸收光谱的分析可方便地判断物质的内部结构和化学组成。

紫外和可见区的吸收光谱线是由于分子中一个接近外层的电子跃迁所产生的。不过它们在电子跃迁的程度上和能量变化的大小上彼此有很大的差别，例如紫外吸收，不仅能使分子中的一个接近外层的电子改变位置，有时还逐出一个电子而离子化。紫外可见分光光度计就是根据这种原理，对有机化合物，金属元素等进行分析的。它应用于物理学、化学、生物学、医学、食品工业、制药工业和环境污染的监测。例如复杂分子的青霉素和维生素 K 的构造式就是根据它们的紫外光谱的分析才弄清楚。

红外吸收光谱主要反映物质分子的振动—转动能级跃迁特性。我们知道：分子的振动参量取决于组成分子的原子质量、形成分子的化学键的类型以及分子的几何形状等。因此，不同结构的分子有着自己独特的红外吸收光谱，籍此可

以鉴定物质。在化学、石油、煤炭、橡胶、塑料、油漆、染料、制药和农业等等领域，红外分光光度法都有广泛的应用。在原子能工业中，也可用红外分光光度法来检验原子反应堆中有机物受辐照分解后的物质和制造重水时严格控制氘的含量等。

金属有机化合物中金属有机键的振动，许多无机物的键振动，晶体点阵振动以及分子转动能级的跃迁所引起的光谱几乎都出现在远红外光谱区（25~1000 微米），由于这些谱线往往很简单，因而可精确测定，获得许多新知识，广泛用于化学和物理学等方面，用来测量晶体点阵的振动，半导体中的杂质，回转加速器的共振吸收，光源辐射能量的分布和大气的透明度等，此外还可用于超导电性的研究。

在天文学上，光谱分析能解决许多单凭天文望远镜所不能解决的问题。例如，研究太阳的光谱，可以知道太阳的大气层中含有 60 多种元素。研究天体的光谱还可以知道它表面的大气层成分。观察证明：天狼星的大气层中含有氢和氦；红巨星的大气层中含有复杂的化合物。对于行星也可以根据它的吸收光谱确定其大气成分。例如在金星的带状吸收光谱中就发现了二氧化碳的谱线；木星的大气层中有氨和甲烷。此外，也曾用光谱分析方法对星云和彗星进行了研究。

三、分光光度计的主要组成部分

现在，要从远紫外到远红外的宽广波段内获得任一所需波段的吸收光谱，并不象过去那样困难，但是迄今仍没有一台能工作于整个光谱区的分光光度计。因此，按照仪器的工作波段可将分光光度计分为远紫外分光光度计，紫外-可见分光光度计，红外分光光度计和远红外分光光度计。如果按照

仪器所采用的色散系统来分,可分为棱镜分光光度计,光栅分光光度计,干涉调制分光光度计和激光分光光度计等。

由于分光光度法具有分析精度高,测量范围广,分析速度快,样品用量少等优点,所以它一出现就受到人们的高度重视。现在已成为探索自然,改造自然,发展科学技术和生产的强有力的工具。

分光光度计的主要组成部分如图 1-1 所示。

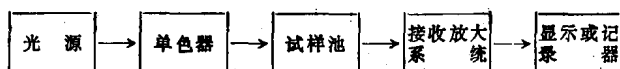


图1-1 分光光度计框图

光源即辐射源,它提供由分析工作要求的各种波长混合而成的光能。为获得准确的分析数据,光源的强度应保持不变,特别是在使用单光束分光光度计时,对光源的要求更高。要使光源的强度不变,必须保持电源电压的稳定。常用的紫外-可见区光源有钨丝灯,钨卤素灯和氘灯;常用的红外区光源有能斯脱灯和硅碳棒等。

单色器主要由色散元件和狭缝机构组成。常用的色散元件是棱镜和光栅。当复色光通过棱镜或光栅时被分解成光谱,通过安放在光谱的适当位置上的狭缝,即可分出所需的单色光,以供分析用。如固定狭缝的位置,则可转动棱镜或光栅,使所需要的单色光通过狭缝射出。通过适当的波长读数机构可读出当时射出的单色光波长值。因为狭缝总有一定宽度,用单色器所得的单色光并非严格的单一波长的真正“单色光”,而总是一条包含很狭波长范围的光带。

试样池是装被分析溶液的容器,其形状有长方形的和试管形的。试样池的材料视不同使用光谱区而异,例如可用石英、玻璃、氯化钠等红外人造晶体或其他合适的透明材料。

接收放大系统主要由接收器和检波放大器组成。接收器的功能是把谱线的光信号转变为电信号，以便用电子线路进行放大、抑制干扰、变换、伺服控制等处理工作。紫外—可见区常用的接收器有硒光电池、光电管和光电倍增管；红外区常用的接收器有硫化铅光敏电阻热电偶、测辐射热器和高莱探测器等。

显示或记录系统的作用是把放大的信号，以适当的方式显示或记录下来。通常可以用表头、记录器、数字显示或电传打字机等来完成测定结果的显示或记录。

第二章 色散元件的分光原理和特性

一、色散棱镜

1. 色散棱镜的分光原理

人们知道各种透明介质具有不同的折射率，而且同一种介质对于不同波长的光也有不同的折射率。这就是色散棱镜能使不同波长的光分解开的原因。

图 2-1 是一个最常见的色散棱镜的主截面（垂直其折射棱的截面）。它是一个顶角为 α 的等腰三角形。假设棱镜的折射率为 n ，周围介质的折射率为 n_0 。如果在主截面所在的平面上

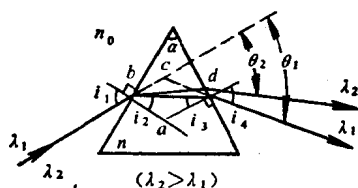


图 2-1 光线在色散棱镜中的光路

有一波长为 λ_1 的理想准直光束以 i_1 的入射角射到棱镜第一面上，光线在穿过它时发生折射，以 i_2 的折射角射向棱镜第二面。光线在第二面上的入射角记为 i_3 ，光线在穿出第二面时又发生折射，其折射角记为 i_4 。

由折射定律得：

$$n_0 \sin i_1 = n \sin i_2 \quad (2-1)$$

$$n_0 \sin i_4 = n \sin i_3 \quad (2-2)$$

此二式可改写成：

$$\sin i_2 = \frac{n_0}{n} \sin i_1$$

$$\sin i_4 = \frac{n}{n_0} \sin i_3$$

如棱镜处在空气中，则周围介质（空气）的折射率 $n_0 \approx 1$ ，可认为等于 1，则有

$$\sin i_2 = \frac{1}{n} \sin i_1 \quad (2-3)$$

$$\sin i_4 = n \sin i_3 \quad (2-4)$$

由式 (2-3) 可见，光线在第一面上折射后的折射角不但与入射角 i_1 有关，还与棱镜材料的折射率有关。由式 (2-4) 可见，光线在第二面射出时的折射角也与棱镜的折射率有关。

由于不同波长的光线，即使是同样的棱镜材料，对它们的折射率是不同的，所以当波长为 λ_1 和 λ_2 的两种光线以同样的入射角 i_1 射到棱镜上时，在棱镜第一面和第二面上的折射角 i_2 和 i_4 就不会相同。于是，就有如图 2-1 所示的那样，不同波长 λ_1 、 λ_2 的两种色光，以不同的方向从棱镜射出了。

图 2-1 所示的 θ 角称为光线的偏向角，即光线入射到棱镜的方向和从棱镜射出的方向之间的夹角。

图中四边形 $abcd$ 的内角和为 2π ，即

$$(\pi - \alpha) + i_1 + (\pi - \theta_1) + i_4 = 2\pi$$

由此可得

$$\theta_1 = i_1 + i_4 - \alpha \quad (2-5)$$

对不同波长的色光，即使 i_1 相同，因 α 是固定值，则由式 (2-4) 知 i_4 是不同的，所以 θ_1 与 θ_2 也不同。这就是说 λ_1 和 λ_2 两种波长的光线的偏向角不同，即以不同的方向射出棱镜。这样，原来混在一起的两种色光经过棱镜后被分解开了。

2. 色散棱镜的基本特性

色散棱镜在作为分光元件时, 有下述几个基本特性: 最小偏向角、色散率、分辨率、放大率等。

(1) 最小偏向角

由式(2-5)可知, 光线通过色散棱镜前、后的偏向角 θ 是与 i_1 、 i_4 有关的, 因 i_4 也是随 i_1 的变化而变化的, 所以, 实际上 θ 随 i_1 而变化。通过实验可知, 当 i_1 角变化到某个数值时, θ 角会达到一个极小值。图 2-2 示出了顶角 α 为 60° 的重火石玻璃棱镜的偏向角—入射角关系曲线, 由图可知, 在入射角 $i_1 \approx 53^\circ$ 时, 偏向角 θ 有极小值。

通过数学运算, 可以从式(2-3)、(2-4)、(2-5)中推导出偏向角 θ 达到极小值时必须满足的条件为:

$$i_2 = i_3 = \frac{1}{2} \alpha \quad (2-6)$$

又因

$$\sin i_1 = n \sin i_2$$

$$\sin i_4 = n \sin i_3$$

所以这时

$$i_1 = i_4 \quad (2-7)$$

这就是说, 只有在 $i_2 = i_3$ 、 $i_1 = i_4$ 时, 偏向角才能达到最小值 $\theta_{\min}$ 。由图 2-3 可以看出, 这时光路是完全对称的, 在棱

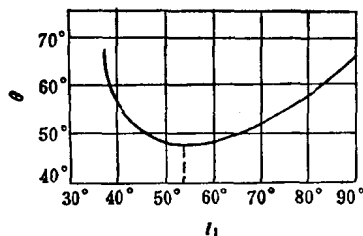


图2-2 色散棱镜的偏向角—入射角关系

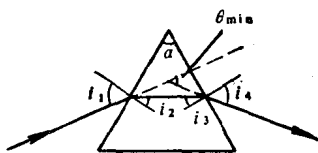


图2-3 最小偏向角位置

镜内部，光线是平行于棱镜底边传播的。

在棱镜光谱仪器的设计和使用中，最小偏向角位置极为重要。在设计和使用棱镜光谱仪器时，都是使色散棱镜（对某个中间波长）处于最小偏向角位置上工作的。因为这样做有下列各种优点：

1) 光路对称时，因棱镜而产生的象差（如球差和象散）最小，可使谱线成像质量好，分辨率高；

2) 由于光路对称，设计和使用方便；

3) 可使棱镜形状对称（等腰三角形），尺寸最小（或在同样尺寸下有较大的通光孔径）；

4) 光路对称时，棱镜不会产生附加的横向放大率。

（2）色散率

1) 角色散率

由色散棱镜的分光原理知，不同波长的色光经过棱镜后有不同的偏向角 θ 。如果波长有一个微小的变化 $d\lambda$ ，则偏向角一定也相应有一个微小的变化 $d\theta$ ，我们定义

$$D_{\alpha} = \frac{d\theta}{d\lambda}$$

为色散棱镜的角色散率。它表征着偏向角随波长而变化的程度，也就意味着色散棱镜把不同波长的光线分解开的能力。

当入射角 i_1 不变时，对公式（2-5）微分，由于棱镜顶角 α 是个不变量，所以可得，

$$D_{\alpha} = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{di_2}{d\lambda} \quad (2-8)$$

然后再根据式（2-3）、（2-4）逐次推导，最后可得色散棱镜角色散率的一般式为