

光电直读光谱仪技术

■ 张和根 叶反修 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

光电直读光谱仪技术

张和根 叶反修 著

北 京
冶金工业出版社
2011

内 容 简 介

本书共分 12 章,介绍了光电直读光谱仪分析的基础理论和光电直读光谱仪分析的技术,系统介绍直读光谱仪设计制造、调试技术,以及光电直读光谱仪的日常操作及维护,最后还介绍了光电直读光谱仪的应用。

本书可供从事光谱仪设计、使用、研发的工程技术人员和研究人员阅读使用。

图书在版编目(CIP)数据

光电直读光谱仪技术/张和根,叶反修著. —北京:冶金工业出版社, 2011. 5

ISBN 978-7-5024-5526-2

I. ①光… II. ①张… ②叶… III. ①光电直读光谱仪
IV. ①TH744. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 073681 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 yjcbs@cnmip.com.cn

责任编辑 张 晶 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 张棋鑫

ISBN 978-7-5024-5526-2

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 5 月第 1 版, 2011 年 5 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 23.5 印张; 569 千字; 363 页

69.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

光电直读光谱仪，即火花源原子发射光谱仪的“别名”。本书作者刻意采用“别名”，我想其意在反映该项仪器和技术的发展历程。光谱仪主体由激发光源系统、分光系统、信号测量转换系统等三大功能部分组成。此外，在仪器化和使用性能方面，衍生出一系列相关配套技术、部件、控制技术和软件等。早期的光谱仪在信号测量转换系统方面，采用摄谱法，即使用专用的光谱感光板（胶片），将通过分光系统所形成的光谱拍摄到感光板上，各谱线的强度通过“测微光度计”或其他方式，分辨谱线及其强度，用于定性和定量分析。20世纪50年代后期，光电转换技术有了长足进步，并在光谱仪器上得到了应用。光谱仪器的信号测量系统，从摄谱方式转而采用光电转换——可直接获取相关谱线信号强度的“直读”方式；20世纪60年代初，我国钢铁研究院引进了HILGER的相关仪器，为区别于摄谱方式的仪器，称之为“光电直读光谱仪”，并在钢铁分析领域广泛推广应用。

经过近半个世纪的发展，火花源原子发射光谱仪的技术日臻完善，已从“贵重仪器”蜕化为“常规仪器”，成为金属成分分析的主要工具之一，数以万计火花源原子发射光谱仪广泛应用于生产过程及产品的质量控制。预计从事或曾从事火花源原子发射光谱分析的人员达数万人之多。

为了提高广大分析人员的技术能力，科技部在科技基础条件平台建设项目“全国分析测试人员分析测试技术能力考核确认与培训系统的建立与实施”基础上，由科技部与质检总局推动成立了全国分析检测人员能力培训委员会，旨在提高我国分析检测人员整体的检测能力和水平，保障分析检测结果的准确性和可靠性，为国家科技进步、公共安全、经济社会稳定发展服务。在委员会发布的各类技术中，ATC002火花源原子发射光谱分析技术的考核培训大纲已正式向社会发布。

本书以原贝尔德公司、金义博公司生产的仪器以及部分产品的部件为例，较为详尽地介绍了仪器各部分的结构、功能和应用，是作者长期从事相关工作的经验总结，也是作者参与研制、生产的仪器及部件的介绍，其列举的示例虽然十分具体和具有针对性，但作为一项技术它是共通的，对于从事分析工作的分析检测人员及仪器生产者都是一本有价值的参考书。

王海丹

2011年3月于北京

前 言

目前,光电直读光谱仪分析行业发展迅猛,所有的钢铁企业、有色金属冶炼企业、机械和汽车制造行业,以及使用金属及其合金的其他部门都采用光电直读光谱仪分析方法进行各种金属、金属合金以及中间产品的分析。在这一过程中,造就了一支光电光谱分析的技术队伍,积累了丰富的光电光谱使用经验,为国内光电直读光谱仪的制造提供了强有力的技术支持。

但非常遗憾的是,介绍光谱分析的基础理论和技术以及操作经验的图书颇感缺乏,尤其是光电直读光谱仪技术方面的书更少。本人从事光电直读光谱仪研究工作数十年,积累了一些关于光电直读光谱仪设计制造技术和应用方面的经验,以及调试和维修方面的技巧,在此基础上参考了有关资料编写了这本《光电直读光谱仪技术》,以供广大直读光谱工作者阅读。编著这本书的目的有三个:首先,提供给从事光电直读光谱仪工作的人员在使用和操作光谱仪时作为使用手册;其二,让国内从事光电直读光谱仪制造单位有一本系统介绍直读光谱仪设计制造、调试的技术参考书;其三,让想入门的读者了解光电直读光谱仪分析的基础理论和光电直读光谱仪分析的技术。这些都是本人的心愿,能否达到目的,敬请广大读者在阅读之后,提出宝贵意见。

本书的基础理论方面较多地参考了《发射光谱分析》一书,在此给予说明。书中有关光电直读光谱仪的技术介绍是本人从事贝尔德光电直读光谱仪 20 多年的经验总结。贝尔德光谱仪已告别中国市场,国内直读光谱仪制造走向正规,本人参与大部分制造厂家的设计,感到非常荣幸。

本书获得天津宏权通科发展有限公司马增先生提供在 WinXP 操作系统环境下光电直读光谱仪操作软件的说明资料,获得四川天源科技有限公司张磊先生提供 TY400 光源和测控单元的技术资料,得到北京岳所祥先生关于光学系统的技术支持,在出版过程中得到无锡市金义博仪器科技有限公司的大力支持,在此一并表示衷心的感谢。最后,祝愿《光电直读光谱仪技术》一书能使广大光谱工作者满意,并有所裨益!

张和根

2010 年 12 月于无锡

目 录

0 绪论	1
1 光路	4
1.1 光路的概述	4
1.1.1 什么叫光谱	5
1.1.2 谱线的强度	5
1.1.3 凹面光栅	7
1.2 光栅装置	11
1.2.1 凹面光栅装置	11
1.2.2 实用的光路	12
1.3 入射光路	13
1.3.1 入射狭缝	13
1.3.2 入射光路结构	14
1.3.3 入射光路的故障	15
1.4 出射狭缝	15
1.4.1 出射狭缝	15
1.4.2 出射狭缝表	16
2 光电转换元件	23
2.1 光电转换的原理	23
2.1.1 光电转换	23
2.1.2 光电转换元件	24
2.2 PMT 的高压供电	27
2.2.1 手动控制 PMT 灵敏度	27
2.2.2 分析软件选择 PMT 灵敏度	28
2.2.3 PMT 的暗电流测试	30
2.3 CCD 器件	32
2.3.1 CCD 光电探测器	33
2.3.2 CCD 和 PMT 的对比	33

3 真空和分光系统的调整	36
3.1 真空系统	36
3.1.1 2000 型真空系统	37
3.1.2 真空泵控制系统	39
3.1.3 真空系统的维护	40
3.1.4 真空系统常见故障及处理	42
3.2 分光系统的调整	46
3.2.1 光路部件安装调整	46
3.2.2 出射狭缝的安装	50
3.2.3 PMT 装配和调整	54
3.2.4 分光系统的细调	55
4 电极架和控制气氛	61
4.1 电极架	61
4.1.1 国内使用的样品台	61
4.1.2 贝尔德光谱仪的电极架	62
4.2 氩气控制气氛	63
4.2.1 氩气控制系统	63
4.2.2 氩气控制电路	63
4.2.3 氩气冲洗常见故障	66
4.2.4 废气过滤器	67
5 光谱仪测量单元	68
5.1 MC 装置概述	68
5.1.1 MC 装置的主要功能	68
5.1.2 MC 电路和电路板说明	68
5.2 元素通道和电路板	71
5.2.1 概述	71
5.2.2 元素板上重要部件和选择功能	71
5.2.3 元素板电路分析	73
5.2.4 元素通道的确认	73
5.2.5 系统测试	79
5.2.6 元素通道故障诊断及处理	82
5.2.7 实用的元素谱线和波长	88
5.3 测量板	95
5.3.1 重要部件和逻辑功能	95
5.3.2 8255 接口芯片	104
5.3.3 积分电压传送电路及 A/D 转换过程	109

5.3.4 MC 装置测试电压电路	110
5.4 高压板	112
5.4.1 高压电源逻辑图分析	112
5.4.2 高压状态检测和故障处理	116
5.5 PMT 高压设置	117
5.5.1 高压开关板	117
5.5.2 高压设置操作	122
5.5.3 合金分析文件中 HV 调整设置	123
5.5.4 高压开关板故障处理	124
5.6 单板计算机	125
5.6.1 概述	125
5.6.2 重要部件	125
6 火花激发光源	127
6.1 概述	127
6.1.1 火花放电特性	127
6.1.2 KH 光源	130
6.2 实用的 KH 火花光源	132
6.2.1 KH-3/5 电源	133
6.2.2 KH-3/5 光源主要部件	134
6.2.3 KH-3/5 光源电路分析	136
6.2.4 脉冲形成主回路	142
6.2.5 点火电路分析	146
6.2.6 KH 光源的诊断	149
6.3 TY400 光源	151
6.3.1 TY400 光源概述	151
6.3.2 定时信号电路板 (SB)	154
6.3.3 功率板 (PWB)	160
6.3.4 辅助间隙和阻尼二极管	163
6.3.5 脉冲形成网络 (PFN)	164
6.3.6 光源控制板 (CTLB)	166
6.3.7 TY400 光源测试和调整	168
6.3.8 TY400 光源分析参数的选择	169
6.4 TY400 光源故障处理方法	171
6.4.1 安全措施	171
6.4.2 TY400 光源故障查找和处理方法	172
7 控制光谱仪操作	177
7.1 控制光谱仪操作	177

7.1.1	光电耦合电路	177
7.1.2	对光谱仪操作控制	178
7.1.3	光谱仪接口控制板	184
7.2	光谱仪接口板故障处理	188
7.2.1	继电器测试	188
7.2.2	光谱仪接口板故障	189
8	光电直读光谱仪定量分析	192
8.1	概述	192
8.1.1	光电直读光谱仪的优缺点	192
8.1.2	光电直读光谱定量分析	193
8.2	光电直读光谱定量分析方法	195
8.2.1	标准样品	196
8.2.2	校准曲线法 (三标准样品法)	196
8.2.3	持久曲线法	196
8.2.4	控制样品法	199
8.2.5	基体校准	200
8.2.6	背景的扣除	201
8.2.7	干扰校准	203
8.3	光电直读光谱定量分析的准确度	206
8.3.1	光谱定量分析准确度的含义	207
8.3.2	光谱定量分析误差的来源	207
8.3.3	测量数据的预处理	208
8.3.4	分析误差大小的评定方法	210
9	金属和合金分析文件编程	218
9.1	合金文件编程操作流程	218
9.1.1	调用“建立/改变合金文件”程序	218
9.1.2	合金文件编程流程	219
9.2	金属和合金文件编程	220
9.2.1	建立合金文件名称	220
9.2.2	建立元素打印格式	221
9.2.3	建立分析参数	225
9.2.4	建立标样含量库	233
9.2.5	采集光强比值	238
9.2.6	建立分析曲线	241
9.2.7	标准化数据	250
9.2.8	标准化判别	253
9.2.9	控样校准	256

10 金属和合金样品分析	261
10.1 分析前的准备	261
10.1.1 启动光谱仪	261
10.1.2 启动计算机系统	263
10.1.3 分析样品的取样和制样	264
10.2 日常分析	266
10.2.1 调“日常分析”程序	266
10.2.2 常规分析操作流程	267
10.2.3 光学系统的校准	267
10.2.4 日常标准化	273
10.2.5 样品分析	282
10.2.6 数据处理	285
10.2.7 TRANSFER——数据传送	287
10.2.8 辅助操作	288
10.2.9 界面日常分析	300
10.3 硬盘中检索数据	302
10.3.1 从硬盘中检索分析数据	302
10.3.2 界面数据管理	310
10.3.3 系统工具	310
11 TY-9610 型光电直读光谱仪	314
11.1 仪器概述及主要技术指标	314
11.1.1 仪器概述	314
11.1.2 仪器特点	314
11.1.3 技术指标	315
11.1.4 主要分析元素的测量范围	315
11.2 仪器的工作原理	316
11.3 仪器的基本构造	318
11.3.1 激发光源	319
11.3.2 光源工作原理	319
11.3.3 分光系统	321
11.3.4 测控系统	323
11.3.5 数据处理系统	325
11.4 仪器的安装及要求	325
11.4.1 周围环境要求	325
11.4.2 氩气的要求	325
11.4.3 供电电源的要求	326
11.4.4 接地线的要求	326

11.4.5	安装保护地线	326
11.4.6	安装电源	326
11.4.7	安装输出电缆	326
11.4.8	安装控制电缆	326
11.5	仪器的操作步骤	327
11.5.1	打开电源	327
11.5.2	安装对电极	327
11.5.3	接通氦气	327
11.5.4	通道扫描	327
11.5.5	试样	327
11.5.6	分光室抽真空	328
11.6	样品的分析方法及软件操作	328
11.6.1	磨样的方法	328
11.6.2	软件操作方法	328
11.7	光谱仪的日常维护	343
11.7.1	分光系统的维护	343
11.7.2	测控系统的维护	344
11.7.3	仪器性能的检查	344
11.8	样品分析故障处理	345
11.8.1	通讯出错	345
11.8.2	没有高压	345
11.8.3	样品激发不正常	346
12	光谱仪的应用	347
12.1	稀土元素的分析	347
12.1.1	钢中稀土元素的分析	347
12.1.2	铝中稀土元素的分析	348
12.2	铸铁中氮氧元素的分析	354
12.2.1	铸铁中氮氧元素分析的目的	354
12.2.2	直读光谱仪分析的技术	354
12.2.3	铸铁标样分析的数据	356
12.2.4	普碳钢和不锈钢中氮元素分析	358
12.3	不锈钢有害元素的分析	359
12.3.1	测定有害元素困难	359
12.3.2	光谱分析五害元素的方法	360
12.3.3	五害元素分析精度	361
	参考文献	363

0 绪 论

光谱分析是利用物质发射的光来判断物质组成的一门技术。物质在燃烧时会产生不同颜色的光，利用这种现象反过来作为判断物质组成的依据。同时确认，火焰或火花光源中引入物质与所发射的光谱间存在一定的关系，从而奠定了光谱定性分析的基础。当用光谱分析方法作定性分析有所成就后，人们又逐步用光谱作定量分析，并用光电接收装置替代原来的摄谱仪所用的感光板，直接读取分析结果，因而大大提高分析速度，促进钢铁和有色金属的生产。

真空光电直读光谱仪的研制成功，使钢铁中的碳、磷、硫和其他合金元素在很短时间内同时分析完毕。真空光电直读光谱仪的这一特性迅速担负起电炉炼钢、熔炼铸铁、有色金属的冶炼等炉前快速分析的重担，为国民经济的节能降耗做出了十分重要的贡献。

图 0-1 展示了真空光电直读光谱仪的硬件框图。由图可知，在激发样品之前和激发样品时，由测量控制单元来控制光电直读光谱仪的功能，并且存储和测量光电倍增管的输出。

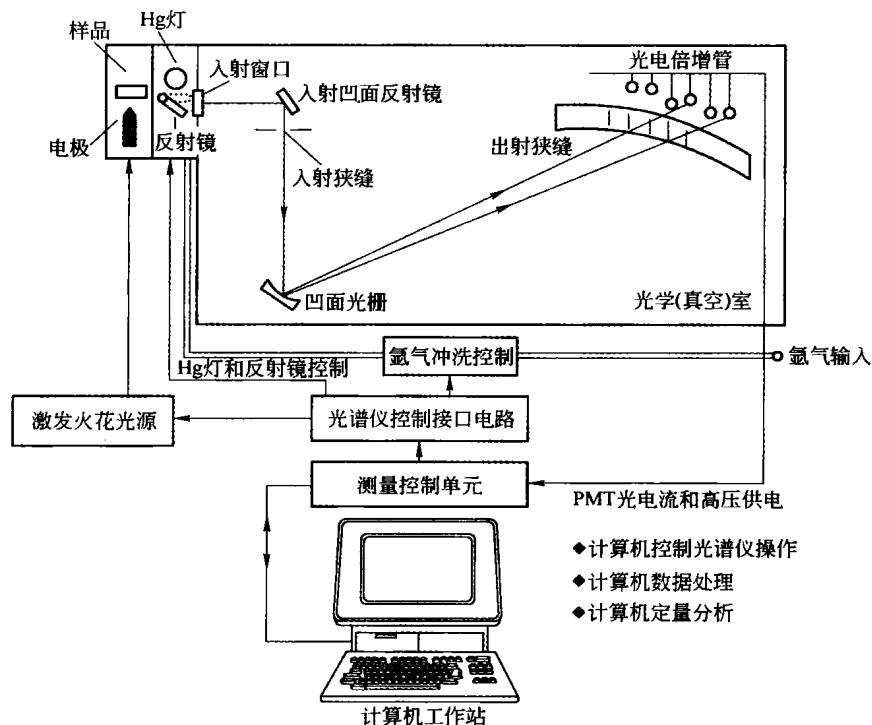


图 0-1 真空光电直读光谱仪硬件框图

这些输出是和元素的浓度成正比的。把这些测量值数字化，转换成数字信号，送入计算机，就会显示出样品分析的结果。

由图 0-1 光电直读光谱仪框图可知, 真空光电直读光谱仪由以下几部分组成。

(1) 激发光源。激发光源是为了蒸发局部样品而提供电源。光源操作的定时、光源性能的选择、光源操作参数, 均由测量控制单元所给出的信号来控制。这些信号来自计算机的指令, 并通过光谱仪的测量板, 由操作者通过软件程序来设计和完成这些功能。

这本书将介绍两种典型的火花光源: KH-5/3 光源由贝尔德公司研制生产; TY400 光源由四川天源科技有限公司研制, 该光源被国内大多数光电直读光谱仪生产厂家采用。

(2) 分光系统。由一个或两个电极架组成, 用于夹持激发样品。电极架装在分光仪上。样品可以是平面的块样、棒状。激发光源连接到电极架上, 与电极架装上电极相连通。当样品被激发时, 光能量通过入射狭缝射到凹面光栅上, 光栅将光分解成光谱线, 这些光谱线代表样品中各个元素。各元素光谱线的强度和样品中元素的含量成正比, 每一元素至少有一条光谱线通过出射狭缝, 射到光电倍增管的打拿极上。当元素的浓度变化时, 光谱线的强度也变化, 光电倍增管的输出电流也随之变化。

除了元素光谱线之外, 用一条光谱线作为基体线 (也称内标线)。内标线的光强值和元素的光强值相比, 称为光强比值。这个光强比值是计算元素含量的变数。通过计算机软件就可以将这个光强比值计算出对应元素的百分含量。

分光系统装配在真空光学室内称真空光电直读光谱仪。

光电倍增管的高压供电可由计算机软件控制, 也可用手动控制。

(3) 测量控制单元 (简称 MC)。测量控制单元具有智能, 含有单板计算机和上位计算机进行数据交换, 接受上位机的操作指令等等。MC 内包括多块印刷电路板和—个低压电源组件。输入电压可选择 115V 和 220V 交流。

(4) 真空系统。光电直读光谱仪可分为真空型和非真空型两种结构。真空型光电直读光谱仪的用途一般而言是为了作钢铁炉前快速分析。用这种仪器不仅可以分析钢铁中的合金元素, 同时可以分析它们中的碳、磷、硫三个元素。由于碳、磷、硫等元素要用 200nm 以下波段的辐射, 不用真空型, 则这些元素的光强度将被空气中的氧气和水汽吸收。

(5) 计算机。所用计算机型号取决于软件的需要。操作者使用软件程序来命令计算机进行测量控制的操作, 也可用程序来建立被分析元素的校正曲线。

(6) 氩气控制气氛。采用真空光电直读光谱仪, 使用低压火花激发光源, 它要求电极架燃烧腔内充满氩气 (纯度为 99.999%), 使样品在控制气氛下激发。如果氩气纯度不高, 或压力不够, 造成低压火花非控制气氛下激发, 获得的数据相差大, 甚至不能激发样品, 样品表面激发点呈白色状态。

(7) 狭缝扫描。光谱仪采用一个复杂而又敏感的光学系统。光谱仪环境温度的变化会使光学系统有微小变化, 从而使光谱的中心位置不能完全与出射狭缝的几何中心位置重合, 这种偏离会影响分析结果, 每台真空光电直读光谱仪都具有狭缝扫描这一功能。

狭缝扫描可采用两种方式: 1) 用汞谱线 (253.6nm) 来进行狭缝扫描; 2) 用元素 (通常选择基体元素) 来进行狭缝扫描。

图 0-2 展示贝尔德光电直读光谱仪的硬件连接图。上面所介绍的几个主要部分都包含在图 0-2 中。后面 1~7 章我们将详细叙述光电直读光谱仪的硬件设计理念, 包括原理、逻辑线路、调试方法和故障处理等等。读者只要系统阅读完这本书, 将会全面系统地了解 and 掌握光电直读光谱仪的技术及其应用。

图0-2 贝尔德光电直读光谱仪硬件连接图

1 光 路

分光系统是光谱仪的心脏，当块状或棒状的样品（例如钢铁、铜材、铝材等金属或其合金）在样品台上被火花光源激发之后，样品中的各种元素发射它的特征波长，并经聚焦色散，每一元素的谱线被分离出来，在出射狭缝处被光电倍增管转换成光电流（光电流代表样品中元素的浓度）信号，这部分的工作是在光路内完成的。

这一章光路的内容比较抽象，为了叙述清楚，我们从基础知识着手，逐步进入深层次的讨论。最后完成分光系统中光路的设计、制作、调试和校准。

1.1 光路的概述

光路包括样品架、入射狭缝、衍射光栅、罗兰圆以及出射狭缝。光路内所有组件装在真空室内。出射狭缝输出的光谱能量通过光电倍增管转变成光电流信号，在计算机操作程序的控制下，将对光电流信号进行采集、数字化处理，并在有标准样品建立的工作曲线上求出被分析样品的元素含量。光路的原理框图展示如图 1-1 所示。

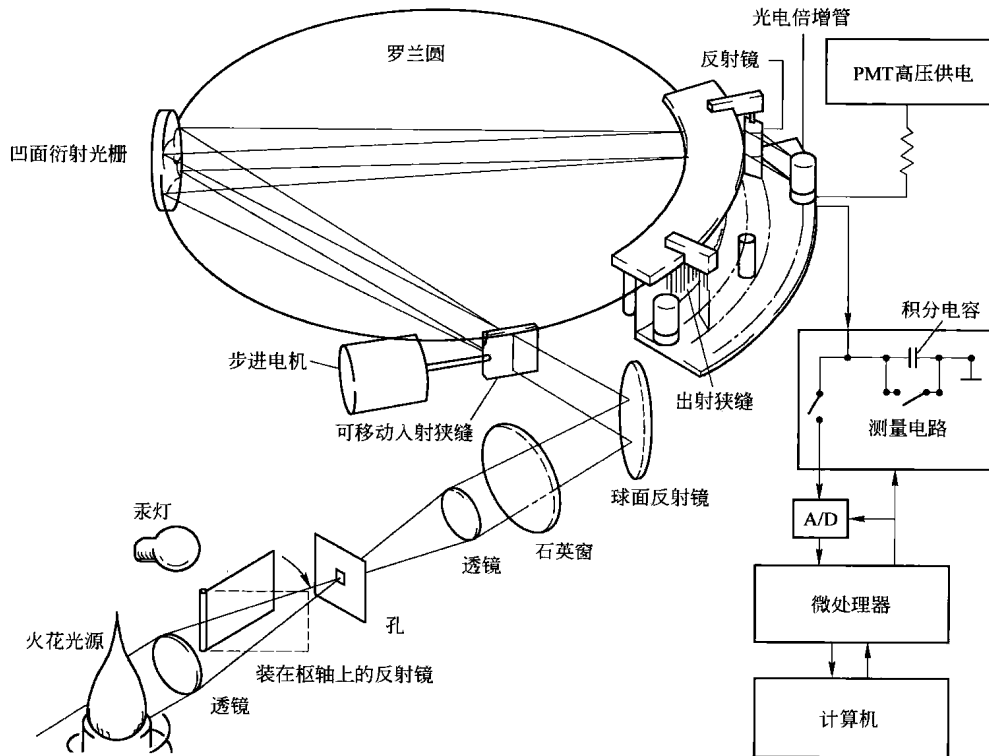


图 1-1 光电直读光谱仪光路框图

1.1.1 什么叫光谱

物质都具有自身的属性，通过属性可以区分不同的物质。由于物质的组成不同，在一定条件下物质能发射出其特征的光谱。我们就是利用光谱这个属性来测定物质组成的。

由于光具有波动性质，所以光的波长是它的一个标志。不同颜色的光表明它的波长不同。从短波的紫外光到长波的红外光组成全部可见光。按照波长分开而排列的一系列不同波长的光就组成所谓光谱。发射光谱分析工作的光谱范围只是紫外光域的一部分，可见光域及红外域的一部分，波长由 $1600 \sim 8500 \text{Å}$ （光的波长习惯用 Å 或埃度量， $1 \text{Å} = 10^{-5} \text{cm} = 10^{-7} \text{mm} = 0.1 \text{nm}$ ）。

物质能发射光谱，物质对光具有吸收散射等作用，这些现象都可以用来作物质的测定。物质发射的光谱有三种：线状光谱，带状光谱及连续光谱，本书只讨论发射光谱分析，使用的线状光谱见图 1-2。



图 1-2 发射光谱的线状光谱形状图

通常，进行光谱分析所用的激发光源是火焰、电弧或火花，在光源的作用下，分析物质处在高温气态中，一般离解为原子或离子，激发后发射的是线状光谱。所以光谱分析所利用的是线状光谱中的谱线。并且所得出结果只能给出组成物质的元素种类及含量，而不是物质的分子构造。

每一种元素的原子被激发后，都可以产生一组其特征光谱，而特征光谱的出现就能证明此种元素在辐射源中存在。原子或离子被激发而产生的数万条光谱的谱线已经被测定了它的波长。由于测定波长能达到很高的准确度，光谱中的大部分谱线都可以准确无误地确定其由哪一种元素产生，所以光谱作定性分析是十分可靠的方法，既灵敏、快速，又简单。

当样品中某一元素的含量不太高时，该元素发射的光谱谱线的强度与它的含量成正比。这个关系成为光谱定量分析的基础，并使光谱定量分析成为非常方便的方法。光谱定量分析比化学分析快，并且用较少的样品即可进行。

物质发射的光谱须用分光器进行。分光器须有三个元件：入射狭缝，将不同波长的光按波长分开和排列成行的光栅，以及能聚焦成像以形成谱线的出射狭缝（谱线即为狭缝的像）。

谱线落在焦面上，可用感光板摄取，或用目镜观察（对于可见光），或用一出射狭缝接收（使其与近旁其他谱线区分）。其中一种方式为摄谱仪，其次一种方式则为看谱镜，而第三种则为单色仪（见图 1-3）。如在许多谱线处装上出射狭缝，并在出射狭缝后面设置光电接收装置（光电倍增管），即成为光电直读光谱仪。

1.1.2 谱线的强度

谱线的强度是光谱定量分析的依据。谱线的强度（简称光强值）用 I 表示。谱线的强