

光谱仪器原理

李全臣 蒋月娟 编著

北京理工大学出版社

光谱仪器原理

李全臣 蒋月娟 编著

北京理工大学出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述了光谱仪器的基本原理、特性，并对光谱仪器的色散系统及准直成像系统进行了深入分析。选择广泛应用的发射光谱仪器、单色仪、分光光度计及干涉调制光谱仪器，具体叙述其原理、特性和结构，并对十几年来在遥感领域迅速发展得多光谱扫描仪及成像光谱仪进行了介绍。本书可做为高等工科院校有关专业本科生、研究生教材，也可供从事光谱分析测试和光谱仪器生产等有关科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

光谱仪器原理/李全臣等编著. —北京：北京理工大学出版社，1999. 7

高校教材

ISBN 7-81045-580-X

I. 光… II. 李… III. 光谱仪-理论-高等学校-教材 IV. TH744.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 18381 号

责任印制：李绍英 责任校对：李 军

北京理工大学出版社出版发行

(北京市海淀区白石桥路 7 号)

邮政编码 100081 电话 (010) 68912824

各地新华书店经售

国防科工委印刷厂印刷

*

850 毫米×1168 毫米 32 开本 10.5 印张 258 千字

1999 年 7 月第 1 版 1999 年 7 月第 1 次印刷

印数：1-2000 册 定价：16.00 元

※图书印装有误，可随时与我社退换※

前 言

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等进行测量、分析和处理的基本设备,具有分析精度高、测量范围大、速度快等优点,广泛应用于冶金、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、资源和水文探测等必不可少的遥感设备。

这本教材系统地阐述了光谱仪器的基本特性,并对光谱仪器的色散系统及准直成像系统进行了深入分析。选择广泛应用的发射光谱仪器、单色仪、分光光度计及干涉调制光谱仪器,具体叙述其原理、特性和结构,并对近十几年来在遥感领域迅速发展发展的多光谱扫描仪及成像光谱仪进行了介绍。本书可作为高等工科院校有关专业本科生、研究生的教材,也可供从事光谱分析测试和光谱仪器生产等有关科技工作者阅读参考。

全书由李全臣同志主编,其中第三章(部分)、第六章、第七章由蒋月娟同志编写,全书由王金堂同志主审。在本书的编写过程中,得到了北京理工大学光电工程系的大力支持;教材中引用了国内有关高等院校、研究院所及工厂的研究成果和资料,我们在此向他们表示致谢。

编 者

1999. 3

目 录

第一章 光谱分析基础	(1)
§ 1.1 电磁辐射和光学光谱	(1)
§ 1.2 光与物质的相互作用	(4)
§ 1.3 光的吸收定律	(10)
§ 1.4 光谱分析的基本类型	(14)
第二章 光谱仪器的基本特性	(18)
§ 2.1 光谱仪器的基本组成	(18)
§ 2.2 光谱仪器的基本特性	(21)
§ 2.3 光谱仪器的分类	(27)
第三章 光谱仪器的色散系统	(30)
§ 3.1 棱镜系统	(30)
§ 3.2 平面衍射光栅	(49)
§ 3.3 凹面衍射光栅	(64)
§ 3.4 阶梯光栅	(97)
第四章 光谱仪器的光学系统	(102)
§ 4.1 透射式准直和成像系统	(102)
§ 4.2 反射式准直和成像系统	(112)
§ 4.3 反射式平面光栅系统	(115)
§ 4.4 凹面光栅成像系统	(132)
第五章 发射光谱仪器	(142)
§ 5.1 看谱仪	(142)

§ 5.2	棱镜摄谱仪	(145)
§ 5.3	光栅摄谱仪	(158)
§ 5.4	摄谱仪的照明系统	(166)
§ 5.5	光电直读光谱仪	(172)
§ 5.6	光谱激发光源	(184)
第六章	单色仪	(190)
§ 6.1	单色仪的基本类型	(190)
§ 6.2	单色仪的基本特性	(201)
§ 6.3	单色仪的波长扫描机构	(209)
§ 6.4	双单色仪	(215)
第七章	分光光度计	(222)
§ 7.1	分光光度计的基本组成	(222)
§ 7.2	分光光度计的基本性能	(237)
§ 7.3	典型分光光度计	(247)
第八章	干涉调制光谱仪	(279)
§ 8.1	傅里叶变换光谱仪	(279)
§ 8.2	阿达玛变换光谱仪	(291)
§ 8.3	栅栏调制光谱仪	(293)
第九章	多光谱成像遥感仪器	(296)
§ 9.1	多光谱扫描仪	(296)
§ 9.2	色散型成像光谱仪	(311)
§ 9.3	干涉型成像光谱仪	(323)
参考文献		(329)

第一章 光谱分析基础

§ 1.1 电磁辐射和光学光谱

人们可以看见各种不同颜色的光,如红光、兰光和白光等,这些可以引起人们视神经的感觉、能被人们看得见的光称为“可见光”。除了这种可见光之外,还有人们看不见的红外线、紫外线、X射线、 γ 射线、微波及无线电波等,所有这些都属于电磁辐射,或叫做电磁波。

电磁辐射是物质的一种运动形式,它是物质的分子、原子的内部运动以辐射能量的形式在外部的表现。经典电动力学认为电磁辐射是一种波。遵守 Maxwell 波动方程式。可以用波长、速度和频率等参数来描述。实验物理指出,电磁波是以横波形式传播的。

在电磁波传播方向上,同一瞬间两相邻同相位点间的距离,叫做波长,用“ λ ”表示;在单位时间内通过一固定点的完整周期数目,叫做频率,用“ ν ”表示。频率的单位为赫兹(Hz),即周/秒。设光速为 c , 则

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1-1)$$

光在真空中的传播速度为 $2.997\,925 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。电磁波的特征也常用“波数”来描述,它是指在单位长度中波的数目,用“ $\bar{\nu}$ ”表示。波数与波长有如下倒数关系

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1-2)$$

波数的单位是波长单位的倒数,常用 cm^{-1} 表示。表 1-1 是波长与波数换算表。

表 1-1 波长与波数换算表

μm	cm^{-1}	μm	cm^{-1}	μm	cm^{-1}	μm	cm^{-1}	μm	cm^{-1}
1.0	10000.0	5.0	2000.0	9.0	1111.1	14.0	714.3	40	250
1.5	6666.7	5.5	1818.2	9.5	1052.6	15.0	666.7	45	222
2.0	5000.0	6.0	1666.7	10.0	1000.0	16.0	625.0	50	200
2.5	4000.0	6.5	1538.5	10.5	952.4	18.0	555.6	100	100
3.0	3333.3	7.0	1428.6	11.0	909.1	20.0	500.0	200	50
3.5	2857.1	7.5	1333.3	11.5	869.6	25.0	400.0		
4.0	2500.0	8.0	1250.0	12.0	833.3	30.0	333		
4.5	2222.2	8.5	1176.5	13.0	769.2	35	286		

波长 λ 的单位用长度单位表示。由于电磁波的波长范围很宽，彼此相差很大，所以波长的单位可分别采用纳米（nm）、微米（ μm ）、毫米（mm）、厘米（cm）或米（m）。它们之间换算关系为

$$1\text{m} = 10^2\text{cm} = 10^3\text{mm} = 10^6\mu\text{m} = 10^9\text{nm}$$

电磁辐射按照波长的顺序排列起来，称为电磁波谱。电磁波谱的分类如表 1-2 所示。

在电磁波谱中，波长从 $1 \times 10^{-6}\text{cm}$ 至 $1 \times 10^{-1}\text{cm}$ 的区域，包括远紫外光谱、近紫外光谱、可见光谱、近红外光谱、中红外光谱及远红外光谱，统称为光学光谱。光谱分析法就是建立在研究物质的光学光谱性质上的分析方法。

光既有波动性又有粒子性。1900 年普朗克提出能量的量子化概念，认为物质吸收或反射的辐射能量是不连续的，只能按一个基本固定量一份一份地或从此基本固定量的整数倍数进行，即能量是“量子化”的。这种能量的最小单位称为“光量子”，即“光子”。光子的能量与光的频率成正比，即

$$E = h\nu \quad (1-3)$$

式中 E ——每个光子的能量；

ν ——光的频率；

h ——普朗克常数，等于 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

表 1-2 电磁波的分类和名称

名 称		波长范围	频率范围	
紫外线		10nm~0.4μm	750~3 000THz	
可见光线		0.4~0.7μm	430~750THz	
红外线	近红外	0.7~1.3μm	230~430THz	
	短波红外	1.3~3μm	100~230THz	
	中红外	3~8μm	38~100THz	
	热红外	8~14μm	22~38THz	
	远红外	14μm~1mm	0.3~22THz	
电波	亚毫米波		0.1~1mm	0.3~3THz
	微波	毫米波 (EHF)	1~10mm	30~300GHz
		厘米波 (SHF)	1~10cm	3~30GHz
		分米波 (UHF)	0.1~1m	0.3~3GHz
	超短波 (VHF)		1~10m	30~300MHz
	短 波 (HF)		10~100m	3~30MHz
	中 波 (MF)		0.1~1km	0.3~3MHz
	长 波 (LF)		1~10km	30~300kHz
	超长波 (VLF)		10~100km	3~30kHz

能量 E 的单位除用焦耳 (J) 外，也可用电子伏特 (eV)，它们之间的换算关系为

$$1\text{J} = 6.2422 \times 10^{18} \text{ eV}$$

光子具有一定的质量。把爱因斯坦的相对论得出的质量和能量联系公式 $E=mc^2$ 代入 (1-3) 式中，则

$$m = h\nu/c^2 \quad (1-4)$$

由上式，即可得到光子的动量 P 为

$$P = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \tag{1-5}$$

由上述可见，光子具有的能量、质量及动量的大小都与频率成正比。不同波长的光辐射具有不同的能量：波长越长（即频率越底），能量越低；波长越短（即频率越高）能量越高。不同能量的电磁辐射与物质作用时的性质和情况不同，因而也就导致建立各种分析方法。不同波长的电磁辐射的能量及由之建立的相应的分析方法如表 1-3 所示。

表 1-3 电磁辐射的能量、波长与相应的分析方法

能 量	波 长	辐射类型	光谱类型 (分析方法)	跃 迁 类 型
eV	cm			
4.1×10^6	3×10^{-11}	γ 射线	γ 射线发射	核
4.1×10^4	3×10^{-9}	X 射线	X 射线吸收、发射	内层电子
4.1×10^2	3×10^{-7}			
4.1×10^0	3×10^{-5}	紫外	真空紫外吸收	外层电子
		可见	紫外 } 吸收、发射、荧光 可见 }	
		红外	红外吸收	分子振动
4.1×10^{-2}	3×10^{-3}		拉曼光谱	
4.1×10^{-4}	3×10^{-1}	微波	微波吸收	分子振动
4.1×10^{-6}	3×10^1		顺磁共振	
		无线电波	核磁共振	磁诱导
4.1×10^{-8}	3×10^3			自旋态

§ 1.2 光与物质的相互作用

光与物质相接触时，作用的性质随光的波长（或能量）及物质的性质而异。光可以透过物质，也可以被物质吸收、反射、散射或发生偏振等。另一方面，当物质受到电磁辐射或其他能量

(如电能或热能)作用被激发后,又往往会以光的形式将能量释放出来。这些光学光谱与物质作用的相互关系,提供了建立光谱分析法的依据。

一、透射与散射

当光通过透明介质时,它的速度较在真空中为慢,说明光与该物质发生了某种作用。在透射过程中,光只是引起了微粒的价电子相对于原子核的振动,从而引起微粒的周期性极化。极化所需要的能量(光)只是瞬时($10^{-14} \sim 10^{-10}\text{s}$)地被微粒所保留,当物质回到原来的状态时,又毫无保留地将能量(光)重新发射出来。在这个过程中没有净能量的变化,因此光的频率不变,只是传播速度减慢了。

如果介质的粒子很小(例如离子、原子和分子等),由于破坏性干涉的结果,光束仍保持原来的传播方向。但是,当介质的粒子较大(如聚合物分子、胶体微粒子等)时,则因破坏性干涉不完全,将有一部分光沿其他方向传播,形成散射现象。散射现象提供了建立散射浊度分析法、比浊度分析法及拉曼光谱分析法的依据。不过,拉曼光谱的拉曼散射不同于普通散射,它经过了量子化的频率变化。

二、折射与色散

光从一种透明介质进入另一种透明介质时,光束的方向发生改变,这种现象称为光的折射。由折射定律可知:折射光线位于入射面内;入射角和折射角正弦之比,对二种一定的介质来说,是一个和入射角无关的常数

$$\frac{\sin i}{\sin \theta} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1-6)$$

光的色散现象是1665年牛顿发现的。他令一束近乎平行的白光通过玻璃棱镜,在棱镜后的屏上得到一条彩色光带。光的色散

表明，不同颜色（波长）的光的折射率不同。即折射率是波长的函数： $n=f(\lambda)$ 。图 1-1 是几种介质的折射率 n 与波长关系的曲线。从图上可以看出，波长增加时折射率 n 和色散率 $dn/d\lambda$ 都减小，这样的色散称为正常色散。

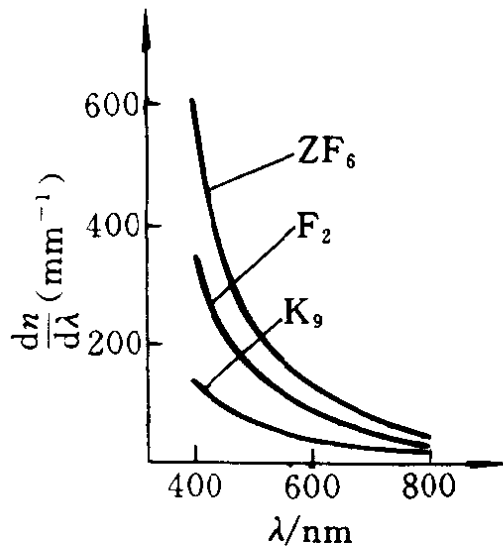


图 1-1 常用光学玻璃的色散率

所有不带颜色的透明介质，在可见光区域内，都表现正常色散，即紫光折射率比红光折射率大些。所以用棱镜产生的光谱，紫色一端要比红色一端展开得大得多。从图 1-1 还可看出，各种介质的色散曲线的形状都不一样，所以不同材料做成的棱镜，光谱对应的谱线间隔不同。

科希(Cau chy)于 1836 年求得的正常色散率的公式为

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \tag{1-7}$$

这是一个经验公式。式中 A 、 B 和 C 是由所研究的介质的特性决定的常数，这些数值可以由实验求出：测出三个已知波长的 n 值代入 (1-7) 式，然后解这三个联立方程式即可求得。当波长的间隔不太大时，取公式的前两项即可：

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \tag{1-8}$$

并且介质的色散率为

$$\frac{dn}{d\lambda} = - \frac{2B}{\lambda^3} \tag{1-9}$$

由于 A 、 B 均为正数，(1-8) 和 (1-9) 式表明：当波长 λ 增加时，折射率和色散率均减小。

1862 年勒鲁(Le Roux)用充满碘蒸汽的三棱镜，观察到紫外光的折射比红外光的折射率小，勒鲁称反常色散。它与物质对光

的选择吸收有密切联系，任何物质的全部色散图都是由反常色散区域和正常色散区域构成的。

图 1-2 是石英的色散曲线。在可见光区，由科希公式计算所得的 n 值与测量结果相符合；在红外区，当接近吸收带时折射率下降很快；在吸收带内是反常色散，折射率 n 随波长 λ 的增加而增加。

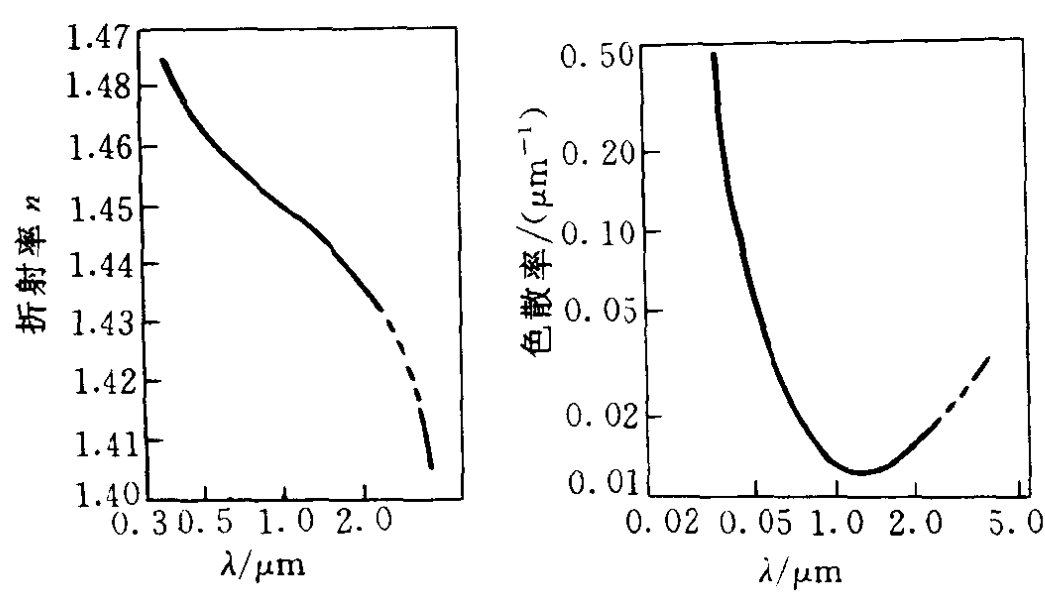


图 1-2 石英玻璃的折射率曲线

三、光的吸收

光通过某些透明物质（固体、液体或气体）时，其中某些频率的光会被选择地吸收而使其强度减弱，称为物质对光的吸收现象。原子、分子或离子具有不连续的、数目有限的量子化能级，只能吸收与两个能级之差相同的或为其整数倍的能量。对于光来说，只能吸收一定频率的光子，即

$$E_1 - E_0 = h\nu \tag{1-10}$$

式中 E_0 ——吸光物质的基态能级；
 E_1 ——吸光物质较高的能级。

由于各种物质所具有的能级数目和能级间的能量差不同，所以它们对光的吸收情况不同。表述吸光度随波长变化的曲线，叫

做吸收曲线或吸收光谱。吸收曲线一般是以波长（或频率）为横坐标，以吸光度（或百分透射率）为纵坐标作图，如图 1-3 所示。对红外吸收光谱，习惯在横坐标上同时标出波长和波数，并以百分透射率为纵坐标。也可以用吸光度的对数值与波数作图。

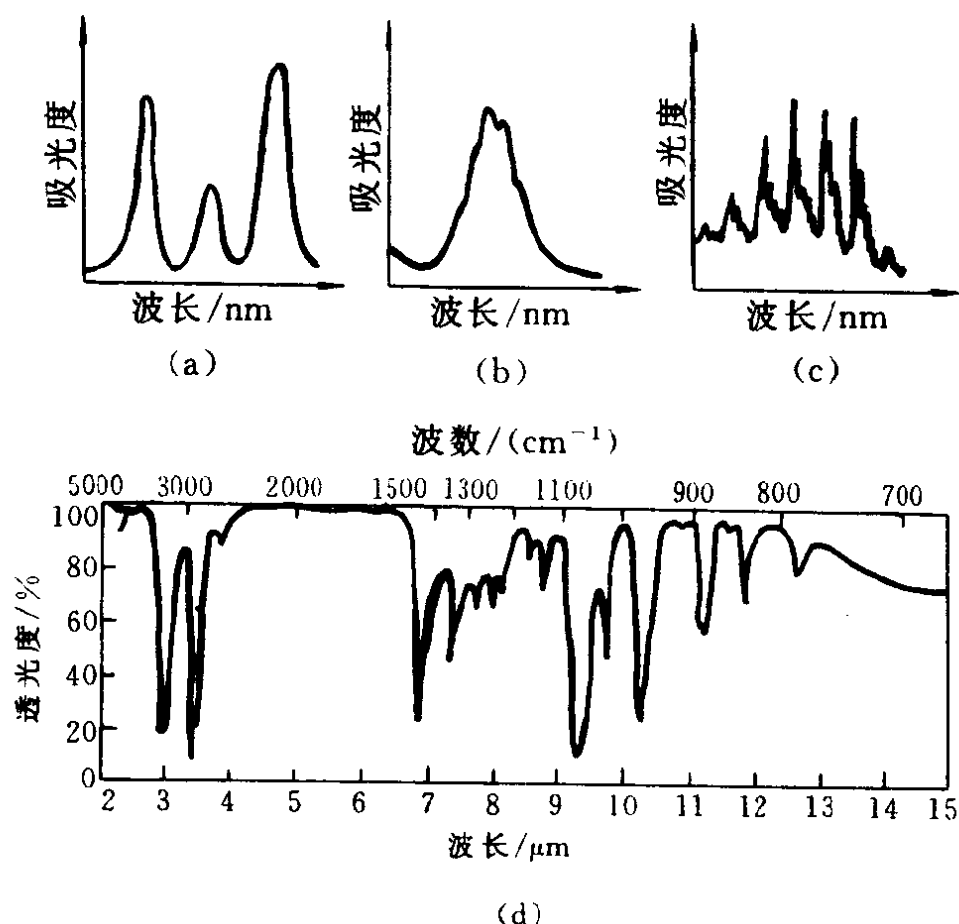


图 1-3 吸收光谱的性状

(a) 原子吸收光谱；(b) 溶液中分子或离子的吸收光谱；
(c) 苯蒸汽的吸收光谱；(d) 酚苯的红外吸收光谱。

1. 原子吸收

吸收物质为基态原子。原子的能级变化是由于原子中价电子跃迁的结果，紫外和可见光所具有的能量只能引起最外层电子（价电子）的跃迁。基于这种吸收性质建立的分析方法叫做原子吸收光谱分析法。原子吸收光谱如图 1-3(a)所示，它的特点是只有一定数目的、吸收频率狭窄的和具有明显吸收峰的吸收曲线。

2. 分子吸收

吸收物质为多原子的分子或离子。一般来说，分子的总能量为

$$E_{\text{总}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}} \quad (1-11)$$

式中 $E_{\text{电子}}$ ——电子运动状态的能量；

$E_{\text{振动}}$ ——分子中原子之间的相对振动能量；

$E_{\text{转动}}$ ——分子围绕其质量中心转动能量。

在分子中，每一个电子能级可有多个振动能级，每一个振动能级可有多个转动能级。

紫外和可见光的能量与价电子跃迁吸收的能量相适应，所以紫外和可见光主要引起分子中价电子的跃迁。但是，在分子中每个电子能级都附加许多振动和转动能级，所以分子对紫外和可见光的吸收光谱呈现具有较宽波长范围的吸收带，如图 1-3(b)与(c)所示。基于这类吸收性质建立的分析方法叫做紫外—可见吸收光谱分析法。

红外光的波长较长，能量较小，不能引起电子跃迁，只能导致转动能级和振动能级的跃迁，产生狭窄而紧靠着的许多吸收峰，如图 1-3(d)所示。基于红外吸收建立的分析方法叫做红外吸收光谱法。

四、光的发射

物质（原子、分子或离子）受到电能、热能、激光、电子或其他基本粒子的作用，在由激发级回到低能级或基态时，往往以光的形式释放多余的能量，这种现象就是光的发射。发射光的频率遵循

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\Delta E}{h} \quad (1-12)$$

式中 E_2 ——粒子激发态的能量；

E_1 ——粒子较低能级或基态的能量。

发射光谱按其发生的本质可分为：原子发射光谱、离子发射

光谱、分子发射光谱和 X 射线发射光谱等。原子发射光谱及离子发射光谱主要是由原子的价电子能级变化而产生的光谱；分子发射光谱是由分子中的电子能级及分子的振动、转动能级变化而产生的光谱；X 射线发射光谱则是由原子中最内层的电子跃迁至高能级后返回到基态时发射的光谱。

发射光谱按照其形状可分为：线光谱、带光谱和连续光谱。线光谱是为数不多的、彼此分离的、有特定波长的辐射，原子和 X 射线发射所产生的光谱为线光谱；带光谱是由许多紧靠着的谱线组成的，它是包括了一定波长范围的谱线所组成的谱带，一些简单的气态分子的发射光谱为带光谱；复杂分子和固态物质受激发后，发出波长连续、范围相当宽广的连续光谱。连续光谱常用来作一些分析方法的光源，例如可见吸收光度法所用的白炽灯光源就是包含了波长为 325~2500nm 区域的连续光谱；紫外吸收光度法所用的氢灯就是能产生波长为 180~375nm 范围的连续光谱。

§ 1.3 光的吸收定律

吸收光谱用于定量分析的基本方法是：用选定波长的光照射被测物质，测定它的吸光度，再根据吸光度计算被测组分的含量。计算吸光度的理论根据是光的吸收定律即朗伯一比耳定律。它即适用于紫外和可见吸收光度法，又适用于红外吸收光谱法和原子吸收光谱法。

光射入物质后被吸收程度的数量关系：

如图 1-4 所示，设波长为 λ 的单色光射到均匀的吸收物质上。设入射光强度为 I_0 ，出射光强度为 I_t ，光进入物质一段距离 dl 后由于物质中的吸收，光强度减为 I ，则

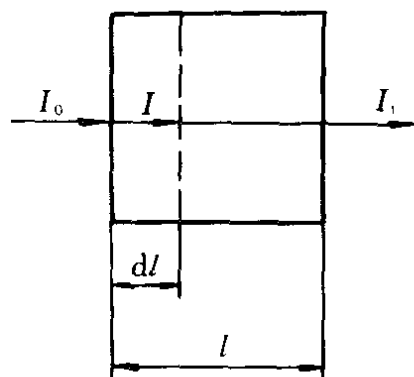


图 1-4 光吸收的数量关系

$$-dI = I - I_0$$

被吸收掉的光能量与光强、光在物质中通过的路程及通光面积上吸收粒子的多少这三个因素成比例。在均匀的物质中，通光截面上吸收粒子的数目可用吸收粒子的浓度 C （即单位体积中吸收粒子的数目）表征，因此

$$-dI = a'ICdl$$

式中 a' 为比例常数，它与入射光波长及物质吸收性质有关。积分上式，得

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = - \int_0^l a' C dl$$

$$\text{即} \quad \ln \frac{I_t}{I_0} = - a' Cl \quad (1-13)$$

把上式中的以 e 为底的自然对数转换为以 10 为底的常用对数，则

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = - a Cl \quad (1-14)$$

式 (1-14) 与 (1-13) 中系数的关系为

$$a = a' \lg e = 0.4343 a'$$

上式即是朗伯一比耳定律，它表明了物质对光的吸收程度与光程长度和浓度之间的数量关系。

在实用中，常令

$$A = - \lg \frac{I_t}{I_0}, \quad \text{令 } T = \frac{I_t}{I_0}$$

则朗伯一比耳定律可写成

$$A = a Cl = - \lg T = \lg \frac{1}{T} \quad (1-15)$$

式中 A ——吸光度；

T ——透射比；

a ——吸收系数。

①吸收定律中吸收系数 a 表征物质在单位浓度和单位光程长度时的吸光度，即表征该物质吸光能力的大小。浓度不同时，吸