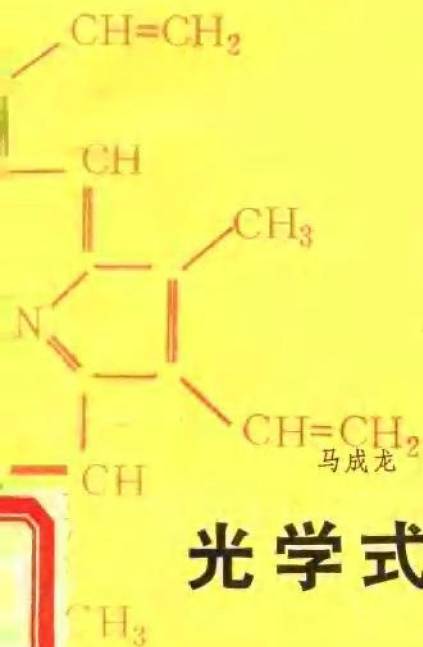




分析仪器丛书



马成龙² 王忠厚 葛德栋编

光学式分析仪器

(一)

机械工业出版社

79.847
445
:1

分析仪器丛书

光学式分析仪器

(一)

马成龙 王忠厚 葛德栋 编



机械工业出版社

本书共分六章：第一章为绪论，系统地介绍了发射式光谱仪的原理、构造、特点和应用；第二章介绍激发光源；第三章介绍摄谱仪；第四章介绍光电光谱仪；第五章介绍看谱镜；第六章简单介绍了发射光谱分析法。

本书可供工人、技术人员以及有关大专院校师生参考。

光学式分析仪器

(一)

马成龙 王忠厚 葛德栋 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证出字第 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 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $8 \frac{1}{8}$ · 字数 178 千字

1981 年 6 月北京第一版·1981 年 6 月北京第一次印刷

印数 0,001—7,000 · 定价 0.66 元

*

统一书号：15033·4911

前 言

分析仪器是检测物质的化学成分、结构和某些物理特性的仪器。它广泛应用于农业、工业、科研、环境污染监测、医疗卫生以及资源勘探等各个部门之中，对国民经济的发展起着十分重要的作用。

近几年，我国的分析仪器工业取得了高速的发展，从事分析仪器设计、制造、使用和管理工作的人员也在迅速增多。为了适应这一形势的需要，帮助有关人员了解和掌握分析仪器的基本知识，我们组织编写了这套《分析仪器丛书》。

本书预定分十三分册，其中有：《分析仪器》、《电化学式分析仪器》、《光学式分析仪器（一）》、《光学式分析仪器（二）》、《热学式分析仪器》、《核磁共振波谱仪》、《射线式分析仪器》、《电子光学及离子光学式分析仪器》、《色谱仪》、《物性分析仪器》、《流程分析仪器取样系统》、《分析仪器的电子部件及系统》、《环境污染监测用分析仪器》，将陆续出版。

本丛书在文字上力求精炼通顺、明了易懂，并采用文字和图表相结合的阐述方式。内容上着重介绍分析仪器及其关键部件的作用原理、结构、主要特征和用途，并扼要介绍仪器的使用技术和方法、维修要点、发展历史和趋势等。

由于我们水平有限，书中一定有不少缺点甚至错误，欢迎读者批评指正。

这套丛书是在有关工厂、高等院校、科研单位的大力支持下组织编写的。许多同志为收集素材、编写和审校做了很多工作和提出了不少宝贵意见，在此一并表示感谢。

《分析仪器丛书》编写组

36048

目 录

第一章 绪 论	1
一、发射光谱仪的概述	1
二、发射光谱仪的基本原理及构造	2
三、发射光谱仪的特点和应用	4
四、发射光谱仪的发展简况	6
第二章 激发光源	8
一、光谱线的激发	8
(一) 原子的能级	8
(二) 原子的激发	9
(三) 谱线的强度	12
二、光源概述	13
三、光源的种类	14
(一) 电弧发生器	14
(二) 火花发生器	24
(三) 激光光源	34
(四) 等离子体光源	46
(五) 空心阴极光源	59
四、光源的选择	63
五、试样引入分析间隙的方法	65
(一) 电极	65
(二) 电极架	66
(三) 引入方法	67
第三章 摄谱仪	69
一、概述	69
二、狭缝及其照明	70

(一) 狭缝	70
(二) 狭缝的照明	77
三、光栅摄谱仪	83
(一) 光的干涉和衍射	83
(二) 衍射光栅	86
(三) 光栅摄谱仪的种类	99
(四) 光栅摄谱仪的性能	111
四、棱镜摄谱仪	132
(一) 光的折射和棱镜	132
(二) 棱镜摄谱仪的性能	135
(三) 棱镜摄谱仪的种类	145
五、摄谱仪的检测装置	153
(一) 光谱感光板	153
(二) 测微光度计	157
(三) 光谱投影仪	166
第四章 光电光谱仪	168
一、概述	168
(一) 光电光谱仪的特点	168
(二) 光电光谱仪的发展概况	170
二、基本原理	171
(一) 仪器的基本组成部分	171
(二) 基本原理	172
三、光电光谱仪的分光装置	175
(一) 入射狭缝和出射狭缝	175
(二) 色散装置	177
四、光电光谱仪的检测装置	193
(一) 光电转换元件	193
(二) 显示装置简介	205
(三) 电子计算机在光谱仪器中应用的概况	205

VI

五、仪器简况	207
第五章 看谱镜	211
一、概述	211
二、光学系统	212
(一) 非自准式光学系统	213
(二) 自准式光学系统	213
(三) 双工作台光学系统	214
(四) 光电析钢仪光学系统	214
三、构造	216
(一) 激发光源	216
(二) 仪器结构	216
四、应用简介	220
(一) 定性分析	220
(二) 半定量分析	220
第六章 发射光谱分析法简介	223
一、定性及半定量分析	223
(一) 定性分析	223
(二) 半定量分析	226
二、定量分析	227
三、光谱分析的应用	232
附表 1 某些光电光谱仪概况表	236
附表 2 某些光电与摄谱共用型仪器概况表	247
附表 3 某些摄谱仪概况表	250
附表 4 某些扫描式光谱仪概况表	253

第一章 绪 论

利用物质的某些光学性质进行化学成分或结构测定的仪器，叫做光学式分析仪器。它的种类多，数量大，应用面也广。光学式分析仪器是各行业的分析工作者最经常使用的仪器之一。

根据物质对光的发射或吸收，可以将光学式分析仪器分成两大类：发射式光学分析仪器和吸收式光学分析仪器。广义地说，前者通称为发射光谱仪，后者则称为吸收光谱仪或分光光度计。此外，还可依据物质对某些光线的干涉、散射及偏振等特性进行分析测定，这类仪器在本丛中称它为其他类型的光学式分析仪器。

一、发射光谱仪的概述

在一定的条件下，物质接受外界提供的足够大的能量（热能、电能、光能，……）后，可以发出多种不同波长的光线（统称为复合光）。它经过棱镜、光栅等色散元件的作用后，可以得到按一定波长顺序排列的光带，这就是发射光谱。例如，雨后晴空里排成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫各种颜色的虹，就是光谱，它是由天空中许多小水珠的折射作用而形成的太阳光中可见光的光谱。根据物质发射光谱中特征谱线的波长，可以鉴定样品中所含有的元素，称之为发射光谱定性分析；而根据其特征谱线的强度可测定被测元素的含量，称之为发射光谱定量分析。两者统称发射光谱分析。进行发

射光谱分析所需要的仪器就是发射光谱仪。

从光谱产生的机理看，分子荧光光度法，分子发射腔 (Molecular Emission Cavity) 分析法，以及原子发射火焰光度法、原子荧光分光光度法也都属于发射光谱分析的范畴。但是，它们所用仪器的结构和特点，与一般的吸收式光学分析仪器有相似之处，因此不再进行讨论。本分册只讨论原子发射光谱分析用的摄谱仪、光电光谱仪和看谱镜，及其有关的附属设备（如测微光度计等）。

二、发射光谱仪的基本原理及构造

利用发射光谱仪进行分析测定时，通常包括下列各步骤：将金属试样制成电极或把粉末状样品装在碳电极的孔穴中，接通激发光源电路，从而引燃电弧或火花，样品便在电极间隙中吸收能量，首先从固态熔融蒸发而成气态，并被激发而发光。将光引入分光装置，色散成光谱，进行记录，观察，测量和计算，最后得出被测组分的含量。为完成上述各项任务，一般的发射光谱仪均由下列三大部分构成：

激发光源（以下简称为光源）：其作用是供给能量，使样品本身蒸发、激发而发光，故名“激发光源”。从这个意义上理解，它与各种分光光度计的光源是不同的。激发光源的种类较多，如直流电弧、交流电弧、高压火花、低压火花以及等离子体光源，空心阴极、辉光放电、激光光源等等。

分光装置：它由准光、色散及成象系统构成，能使光源发出的复合光分解成光谱，从而选出特征线进行分析、测定。

检测装置：其作用是记录和测量谱线的强度。摄谱仪中用来记录谱线的是感光板，它将谱线记录下来之后，用光谱投影仪观察，用测微光度计测量，然后进行计算。在光电光

谱仪中，用光电倍增管代替感光板，直接测量谱线的强度。上述三个部分的作用如图 1-1 所示。

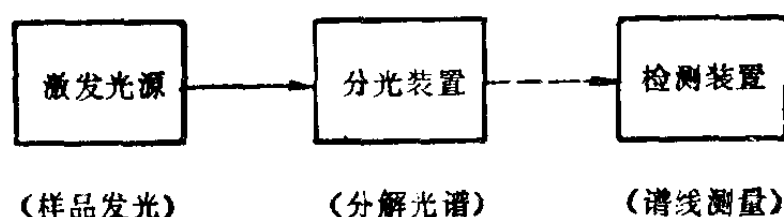


图1-1 发射光谱仪组成部分方框图

发射光谱仪的种类很多，按其色散能力可以分成大型、中型及小型光谱仪，但这种分类法并没有严格明确的界限；从仪器的构造来看，各种发射光谱仪的光源及分光装置虽各有不同，但均无重大的原则区别。所以目前主要还是按照仪器的检测装置不同，分类如下：

看谱镜：这是一种小型的光谱仪器，它具有简单的光源和低色散率的分光装置，对谱线的观测由操作者目视进行，故称它为看谱镜（也称为析钢仪），目前这种装置个别的也附有摄谱的设备（或光电直读附件）；

摄谱仪：它用感光板记录光谱，经暗室处理后进行观测。这类仪器历史较久，但操作步骤繁杂，费时。但目前对于解

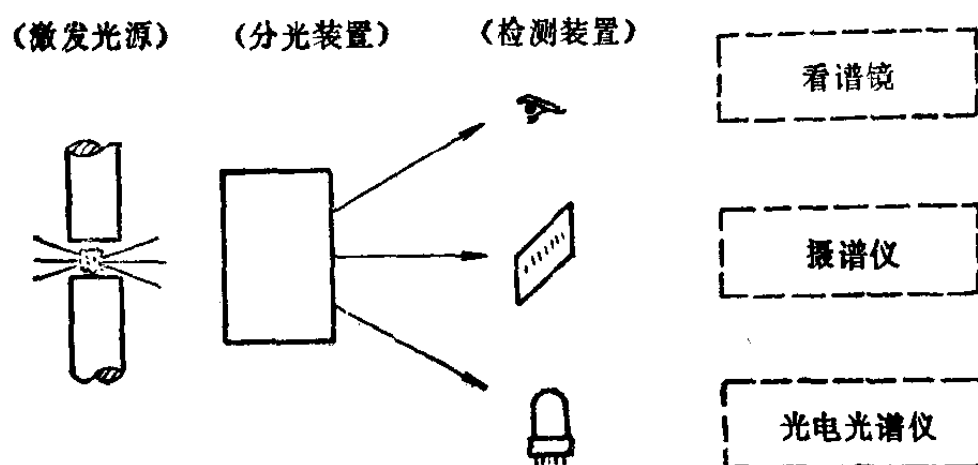


图1-2 几种发射光谱仪器结构的异同示意图

决多种元素同时测定的任务，它仍然是一种常用的手段；

光电直读光谱仪（简称光电光谱仪）：它的检测装置由光电转换元件、放大器及显示装置三部分构成。可进行快速测量，直接读出谱线强度或杂质的含量，故名光电直读光谱仪。现将上述三种装置的异同用图 1-2 加以说明。

三、发射光谱仪的特点和应用

同几种常用的分析仪器（如分子吸收分光光度计，原子吸收分光光度计以及极谱仪等）比较，发射光谱仪有以下特点：

适用于多元素同时测定：各种金属及部分非金属元素在紫外及可见光区都有一些特征谱线，即使是在比较复杂的样品中，所得的特征谱线也不难加以辨认和观察。因此，发射光谱仪具有很高的选择性，这对于组成成分复杂的矿物，岩石、金属和合金等样品中多种元素的同时测定来说，它仍然是一种普遍采用的有效手段，甚至可以同时测定某些样品中几十种杂质元素。例如，曾有人利用发射光谱仪分析了八氧化三铀中三十余种杂质，而在四氟化铀中甚至分析了多达42种的杂质元素。由于发射光谱仪具有良好的检测限、选择性和再现性，在一般情况下不需要复杂的分离手续，样品经过简单的处理就可直接进行分析。

灵敏度较高：测定的灵敏度虽然与所用仪器性能的优劣、被测元素的性质及样品组成等具体因素有关，但就一般情况而论，发射光谱仪用于大部分金属元素分析时，都有较高的灵敏度，其绝对检测限可达 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 克，而相对检测限也达到 $10^{-3} \sim 10^{-4}\%$ 。如果采用特殊的光源，可使绝对检测限更加降低，达到 10^{-10} 克或更好些。因此，通常情况下，

发射光谱仪用于低含量分析时，不一定需要杂质富集的手续。

分析速度快：基于上述两个特点，发射光谱仪用于分析同一种类的大量样品时，有比较快的速度，尤其是多道光电光谱仪，在电子计算机控制下用于炉前分析时，可在1到2分钟内同时测得多种元素的含量。

应用面较广：发射光谱仪适用于大部分金属元素及部分非金属元素的测定，而且将电极架做适当改装后，还可用于液体或气体样品的测定。特别是真空光电光谱仪的应用，使得钢铁等样品中的碳、硫、磷等元素的测定，可以和其他元素同时进行，这对于炉前分析等都具有较大的实际意义。

由于发射光谱仪具有灵敏、准确、快速，特别是适于多元素同时测定等特点，使它在地质、冶金、原子能、半导体以及环境保护等很多领域中都获得了广泛的应用。它不仅在低含量的测定方面显示了巨大的威力，而且由于传统光源的改进和新技术（如光电直读光谱仪、等离子体光源等）的采用，也使发射光谱仪在较高含量的测定中开始取得成功；此外，它还可以进行同位素的分析，以及某些物质结构的研究等等。

和其他分析仪器一样，发射光谱仪作为一种分析检验的工具也不是万能的，还存在一定的局限性：用于一般高含量组分测定时，其准确度还有待进一步提高；发射光谱仪进行定量分析时，主要靠与标准样品的对比，特别是它对固体标准样品的依赖是严重的，从而限制了它更广泛、灵活的应用，例如，在大多数情况下，为几个样品去配制固体标样，重新建立分析方法是不太合算的；用于金属分析时，这类仪器是很好的，但用于非金属分析时局限性较大，而用于有机化合

物的分析更少。

四、发射光谱仪的发展简况

发射光谱仪的出现，可以追溯到上个世纪六十年代初。当时克希霍夫和本生用他们改进的分光镜研究了锂、钠、钾、钙、锶和钡在火焰中的光谱，相继利用光谱定性分析发现了稀有元素铷（1860年）和铯（1861年）从而奠定了光谱分析的基础。与其相似的分光镜直至近代仍可看到。而对于棱镜色散现象的研究则早在牛顿（1642~1727年）的时代即已开始。光栅的出现虽然较晚，但也早在一百年前（1883年）就为罗兰所提出。可是，大量发射光谱仪的制造和应用，还是与它做为分析化验工具的普遍应用紧密相连的。二十世纪初期，原子结构理论的发展，促进了发射光谱分析方法的建立。到了三十年代，定量分析方法逐渐地成熟起来，对发射光谱仪的需要越来越多。摄谱仪的大量制造是从棱镜式仪器开始的，而光栅摄谱仪的普及则是近些年来的事情。随着生产的发展，对分析的速度要求越来越快，四十年代中期就提出了光电光谱仪，但它的大量制造和应用只是近些年的事。从目前情况看，光电光谱仪在整个发射光谱仪器中的比重在迅速增加，这是近几年来很突出的一个特点。

激发光源的进展主要表现在两个方面：一是老光源的不断改进，如低压火花越来越普遍；另一类就是新光源的发展，具有较高灵敏度的空心阴极光源（这里所说的并不是原子吸收分光光度计用的空心阴极灯）已有产品生产（见附表1），并在要求高灵敏度的超纯物质的分析中显示了某些优点；有的发射光谱仪已配备了辉光放电光源；尤其应该指出的主要之点是：各种发射光谱仪用的等离子体光源（特别是电感耦

合等离子炬, ICP) 发展特别快, 它的应用降低了发射光谱仪器对固体标准样品的过度依赖, 并且扩展了这类仪器在较高浓度范围里的应用, 因此颇受各方面的重视, 目前等离子体光源配合光电光谱仪应用者较多。至于激光光源、虽然国内外都有产品生产, 但目前多数仍限于半定量分析, 主要用于矿物、岩石、半导体等的微区分析中。

色散元件是各种光谱仪器的“心脏”。早期仪器都采用棱镜, 近年来生产的光谱仪绝大多数都采用光栅, 只有少数仍然使用棱镜。随着光栅制造技术的提高和成本的降低, 光栅色散元件的普遍应用已成为可能, 尤其是以原刻光栅为母体的复制光栅的大量制造起了很大的作用。全息光栅及中阶梯光栅也相继出现在仪器之中。分光装置的改善, 使得其色散率、分辨率及集光本领明显提高。

如果说老式发射光谱仪和摄谱仪几乎是一个概念的话, 那么现在就截然不同了。据统计 (见表 4-6), 在新的和比较新的一百种发射光谱仪中, 光电光谱仪超过半数, 如果再加上一些光电直读与摄谱共用型的仪器, 则占总数的三分之二强。

电子计算机技术也越来越深入到发射光谱仪的制造和使用中来。现在, 电子计算机的作用越来越广, 它已从数据处理过渡到对仪器的“全计算机控制”。在发射光谱仪器中, 高度自动化的“智能”型仪器正在发展。

在整个分析仪器的行列中, 发射光谱仪是历史较久、发展比较完善的一大类仪器。由于新技术的采用、新方法的探索 and 设备的更新, 促使发射光谱仪不断地向前发展。

第二章 激 发 光 源

一、光谱线的激发

在光源的作用下，为什么一种元素能辐射出多种波长的特征光谱线？辐射光的强度与元素的含量有何关系？要回答这些问题，必须从原子结构谈起。

（一）原子的能级

自然界中各种各样的物质都由原子组成。每种元素的原子都有一个带正电荷的原子核，核外有带负电荷的电子围绕它作高速运动。这些高速运动的电子，离原子核的距离有近有远，可用主量子数 n 来描述它。一般情况下，主量子数高的能级离原子核远，具有较高的能量。在同一能级上的电子，由于运动轨道不同，比如电子以圆球形轨道运动或以椭圆形轨道运动，它们所具有的能量又有差别。这样在同一能级上又可分为若干支能级，常用角量子数 s 、 p 、 d 、 f ……来表示这些能量稍有差别的支能级。除球形的 s 轨道外，其它形状的电子轨道在空间有不同的取向，一般情况下不同取向的轨道具有相同的能量，只有在强磁场中激发时，不同取向的轨道才具有不同的能量，将支能级又分裂为若干精细能级，常以磁量子数来表示。原子核外的电子不仅绕核运动，而且还绕自己的轴旋转。这种自旋有正、反两个方向，常用自旋量子数 m_s 来描述，其数量只有 $\pm \frac{1}{2}$ 。以不同方向自旋的电子，能量略有差异，又可分成两个超精细能级。这样，我

们可以想象到，原子核外有许许多多能级，核外电子只能在这些能级上运动。电子在不同能级上运动时，原子具有的能量是不一样的。对于每一能级都可用一个光谱项符号 $n^m L_J$ 表示。其中 n 是主量子数， L 是总角量子数， J 是总内量子数，用来区分因为总自旋量子数不同而分裂成的超精细能级。 M 表示超精细能级的数量。不同元素的原子其能级结构是不一样的，图 2-1 是钠原子最外层电子部分能级示意图。

(二) 原子的激发

原子发射光谱仅与其最外层电子的能量变化有关。现以钠原子为例说明之：钠原子虽有许多能级，见图 2-1，但在正常情况下，最外层电子总是在能量最低的 $3^2 S_{\frac{1}{2}}$ 能级上运动，这时钠原子的能量最低，称为基态 E 。在外界提供能量时，最外层电子可能跃迁到离原子核较远的 $3^2 P_{\frac{1}{2}}$ ， $4^2 S_{\frac{1}{2}}$ ……能级上，此时钠原子的能量增高了，变成激发态 E_i 。这种使原子由基态跃迁到激发态的过程称为激发。激发所需要的能量常以电子伏特 eV 表示，eV 值称为激发电位。而把最外层电子激发到最低激发能级所需的能量所对应的激发电位，称为共振电位。当外界提供的能量增高时，最外层电子可激发到较高的能级上。如果外界提供的能量足以使最外层电子脱离原子核的束缚，原子就变成离子，这一过程叫做电离。电离所需的能量称之为电离电位。

处于激发态的原子是很不稳定的，约经 10^{-8} 秒即从激发态跃迁回基态或能量较低的激发态。电子可从激发态一次跃迁回基态，也可先跃迁到能量较低的激发态后，再跃迁回基态。跃迁过程中原子本身的能量降低了，降低的这部分能量便以光的形式辐射出来。辐射光的波长取决于跃迁过程中所

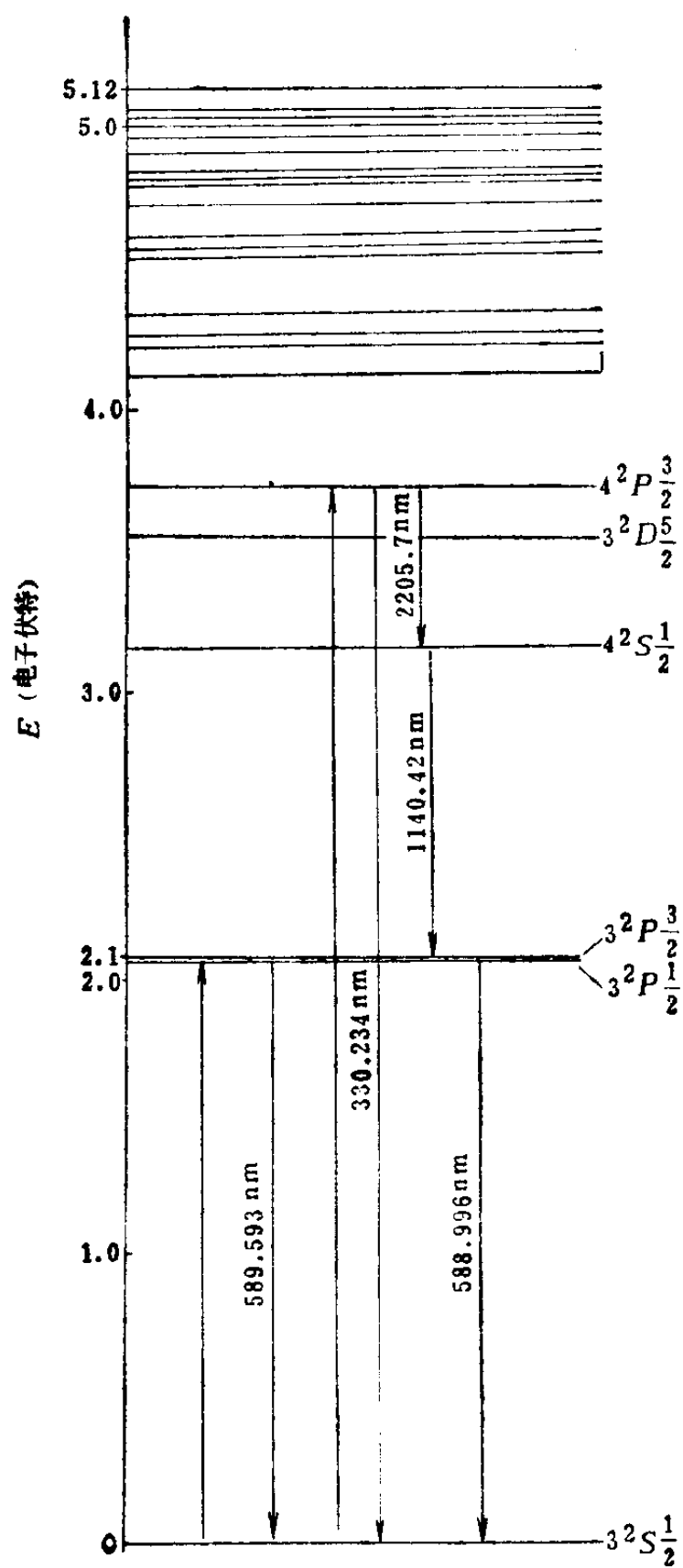


图2-1 钠原子能级示意图