

光谱仪器

第一輯

上海市科学技术編譯館

72.87
118
122

光 谱 仪 器

第 一 輯

上海市仪表电讯工业局技术情报所 編譯
第一机械工业部上海光学仪器研究室

上 海 市 科 学 技 术 編 譯 館

內 容 提 要

本專輯選譯了英、美、蘇聯、西德、日本等國的較新文獻十七篇，着重介紹了近年來國外光譜儀器的发展概況，新型光譜儀器的結構、性能和特點，以及有關攝譜儀設計的理論研究。

本專輯可供有關專業的科學研究人員、生產單位的工程技術人員和專科學校教師參考。

光 譜 儀 器

第 一 輯

上海市儀表電訊工業局技術情報所編譯
第一機械工業部上海光學儀器研究室

*

上海市科學技術編譯館出版

(上海南昌路59號)

新華書店上海發行所發行 各地新華書店經售

上海大眾文化印刷廠印刷

*

開本 787×1092 1/16 印張 5 3/8 字數 160,000

1963年10月第1版 1964年9月第2次印刷

印數 2,601—10,600

編 號 . 6046.134

定 價 : 0.80 元

前 言

近年来随着科学技术的进步,尤其是色散元件中光栅制造质量的提高,以及适合于各波段的光电元件的应用日益广泛,各种光栅光谱仪器和光电光谱仪器有了较大的发展。同时也扩大了各波段的应用范围,成为分析各种物质的有力工具。

我国各科学研究单位与各厂矿企业均迫切需要各种光谱仪器,以开展科学研究及各种物质的定性定量分析工作。而目前由于色散元件和光电元件等关键性问题尚在摸索阶段,因此光谱仪器在光学仪器生产中还是较薄弱的环节。为此,特编译了光谱仪器专辑,希望能结合国内各方面的需要,较有系统地介绍国外有关资料,以供光谱仪器制造者、使用者与教学上的参考。

光谱仪器专辑共收集了 32 篇译文,分为两册出版。第一册主要偏重于近年来国外光谱仪器的发展概况、新型光谱仪器结构、性能与特点介绍,以及有关摄谱仪设计的理论研究。第二册偏重于光电光谱仪器的应用与概况,并介绍了发展光谱仪器需要解决的色散元件和光电元件的制造技术,特别着重介绍有关光栅制造方面的资料。

光谱仪器专辑共包括下列七方面的内容:

1. 一般光谱仪器的综合性介绍,
2. 新型光谱仪器,
3. 光谱仪器的设计,
4. 光谱仪器的装配与调整,
5. 光谱仪器的光电装置,
6. 光谱仪器的有关材料和元件,
7. 光栅的制造与应用。

由于编者的水平有限,以及选、编、译、校的时间仓促,选题和译文质量或许不能满足各方面的要求,希望读者与有关部门能不吝指教,以便改进今后的工作。

本专辑由第一机械工业部上海光学仪器研究室马燮华工程师主编,除组织上海光学仪器研究室有关人员进行翻译、审校外,在选题过程中承中国科学院光学精密机械研究所西安分所、南开大学、浙江大学与北京光学仪器厂有关同志提供宝贵意见;在审校过程中承复旦大学物理系和华东师范大学物理系有关同志协助,特此一并致谢。

上海市仪表电讯工业局技术情报所

第一机械工业部上海光学仪器研究室

1963 年 5 月

目 录

苏联的光谱仪器.....	1
新型光谱分析仪.....	5
Ebert 摄谱仪的若干特性	10
激发和记录光谱用的仪器	16
高分辨率光栅分光计	19
新型平面光栅摄谱仪	20
同时观察许多波长的非球面 Ebert 单色仪.....	23
ДФС-12 型衍射光栅强光分光计	28
远红外 Ebert 分光计.....	30
光谱化学分析用的真空紫外分光光度计	35
双光束真空绕射红外分光光度计	42
具有棱镜-光栅双单色器的红外真空分光计.....	44
目视检查不可见谱线位置的光电析钢仪	49
光谱仪器的光学性质	50
光谱仪的谱线倾斜和线色散	65
摄谱仪照相物镜的畸变对谱线曲率的影响	69
分光光度计的鉴别法	71

苏联的光谱仪器

M. Malinek

标准型的棱镜摄谱仪

ИСП-28 型及其前身 ИСП-22 型是典型的 Cornu 型石英棱镜摄谱仪, 与其相同的有希尔格 (Hilger) 厂出产的 E49S 型。用一球面反射镜代替了常用的准直透镜 (图 1)。照相底版毋需随照相物镜的焦面而弯曲。同时仪器的感光板当波长为 $2,600 \text{ \AA}$ 时倾斜 42° 。由于照相物镜和准直镜有较长的焦距 (相应各为 830 及 700 毫米), 因此谱线仅稍有弯曲。得到了较高的光谱质量, 但速度因此受了影响。仪器装备——如所讨论的大部分设备——装有照明狭缝的三片透镜系统。在苏联的仪器中, 用于照明的三透镜系统的第一第二 (球面) 透镜组是消色差的, 所以分析隙 (二电极间隙——译者注) 很容易控制在中间象光阑上。ИСП-22 型的石英棱镜和石英照相物镜可以用玻璃的 Rutheford 型棱镜及玻璃透镜来替代, 即这种标准型仪器能用于超过 $3,500 \text{ \AA}$ 的波长范围且有较适宜的色散 (见表)。中等色散光谱仪在苏联和在中欧一样有高的声誉, 其中 ИСП-22 型在苏联各光谱试验室中应用得可能最广。新的 ИСП-28 型的光学系统基本上与原来的 ИСП-22 型相同 (图 1), 但它对操纵者提供了较大的方便。目前 ИСП-28 型已作为商品生产了。

苏联衍射光栅的反射系数

刻线数目 条/毫米	光谱级数	反射系数 (%)	
		平均值	最大值
600	第 1 级	70	80
600	第 2 级	55	65
600	第 3 级	45	55
1,200	第 1 级	50	70

KCA-1 型及其前身 KC-55 型是常见的 Littrow 仪器, 可与希尔格厂出品的 E492 相比 (图 2)。

为了克服大多数 Littrow 摄谱仪的固有缺陷——球面透镜将光线反射到底版, 而用一凹凸透镜代替常用的平凸聚光镜, 透镜的第一面是弯曲而使

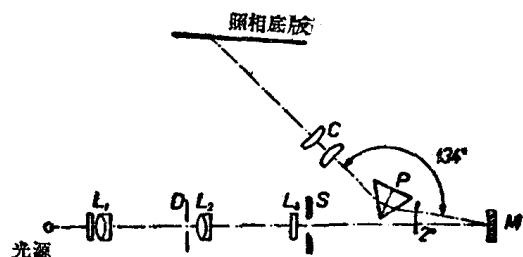


图 1 ИСП-28 型中等色散摄谱仪的系统图

L_1, L_2, L_3 —照明狭缝用的三透镜系统的透镜;
 D —照明狭缝三透镜系统的光阑; M —准直镜;
 C —照相物镜; S —狭缝

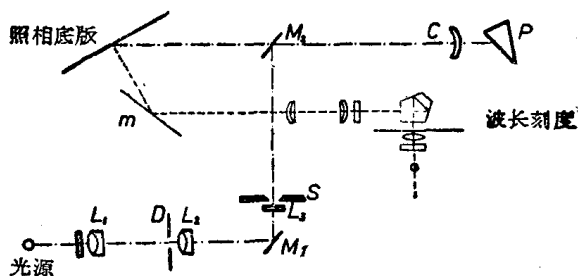


图 2 KCA-1 型自准式摄谱仪的系统图

L_1, L_2, L_3 —照明狭缝用的三透镜系统的透镜;
 D —照明狭缝用的三透镜系统的光阑;
 M_1, M_2 —平面镜; C —准直照相镜;
 m —波长投射系统的平面镜

从它来的反射光被照相暗箱遮盖, 而从第二面来的反射象用一“黑点”来遮住。这样是牺牲了狭缝象的质量来达到要求的, 然而由凹凸透镜形成的象的某些不完善处, 可不必介意。仪器装有可换的玻璃棱镜和玻璃准直-照相物镜。不论是石英或玻璃的光学系统, 在一个程序中由三个波长选择装置组成, 但是由玻璃棱镜和透镜更换为石英光学系统时必须用手来完成。在轻型的结构紧凑的摄谱仪中, 用一平面反射镜 (一面镀铝) 来反射光线代替通常用的全反射棱镜。波长范围在 $2,000 \sim 8,000 \text{ \AA}$, 用三块长 24 厘米底版摄谱 (石英棱镜和透镜), 波长范围从 $3,600 \sim 8,000 \text{ \AA}$, 用二块底版摄谱 (玻璃系统)。KCA 型和希尔格厂 E492 型 (表 1) 在色散率方面没有什么主要区别。KCA-1 型准直-照相镜焦距当波长为 $5,893 \text{ \AA}$ 时等于 1,896.5 毫米 (石英) 及 1,684.5 毫米 (玻

璃)。

有二种标准的玻璃棱镜仪器,老式的 ИСП-51 型是三棱镜玻璃摄谱仪。若照相物镜焦距为 120 毫米,这个恒偏向棱镜能得到的线色散倒数在 $3,600\text{\AA}$ 处为 $24.5\text{\AA}/\text{毫米}$,若照相物镜焦距等于 270 毫米时为 $11\text{\AA}/\text{毫米}$ 。剩下的二个照相系统都没有作成特殊的单元,各为 $\text{V}\Phi$ -84 及 $\text{V}\Phi$ -85,其焦距与蔡司厂三棱镜摄谱仪是不同的。 $\text{V}\Phi$ -85 是自准式照相镜,在 $4,000\text{\AA}$ 处其线色散倒数可达到 $2\text{\AA}/\text{毫米}$ 。另一三棱镜仪器作为商品生产的是 ИСП-67 型,采用焦距为 1,000 毫米的准直镜,及四个可替换的照相镜,其焦距分别为 180、500、1,500 及 3,000 毫米,后者在 $4,005\text{\AA}$ 处的线色散倒数可达 $0.77\text{\AA}/\text{毫米}$;分辨本领相当于 260,000。

其它的棱镜仪器

除已叙述的标准型仪器外,还发展了一个适宜于紫外区工作的真空萤石摄谱仪,单透镜(未校正色差的)的表面是抛物线形,因而可以获得高质量光谱。也曾经设计过大孔径仪器,如 ИСП-66 型,其线孔径是 4.6。如 ИСП-28 型中一样的用反射镜作准直镜,而此反射镜是抛物线形,使在这样短的焦距下而得到高质量光谱。更加有效的是 ИСП-26 型,其线孔径是 0.7。

另外,在苏联还发展了许多其它的棱镜仪器,这些没有被认为是“标准装置”。

析 鋼 鏡

在苏联,现有的析钢镜型式很多,这里仅对其中几种叙述一下。三棱镜析钢计 CT-7 型装有楔形光度计,能定量地估计金属元素的百分数含量。析钢镜 CJ-11 型有二个色散棱镜,并利用自准直原理将光源装在分光计内。析钢镜 CJII-2 型是一可携带的分光计,已作为商品大量生产。

光 栅

近十年来,关于光栅方面已有了很大的进步。苏联已经能制出满足最高要求的刻制光栅,标准的 600 及 1,200 条/毫米的光栅表现出没有 Lyman 鬼线,最好的 600 条/毫米的光栅其 Rowland 鬼线的强度为其主要谱线强度的 0.02%。光栅还能在一宽的范

围内闪耀;1,200 条/毫米的光栅当闪耀在第一级的 $2,800\text{\AA}$ 时,对 $1,976\text{\AA}$ 处无显著的光强减弱,最大亮度为总数的 80%(600 条/毫米)和 70%(1,200 条/毫米)。当应用于较高的光谱级时,分辨本领等于 400,000。有关复制光栅的报道也已经出版。

制成的凹面光栅有标准的 600 条/毫米及 1,200 条/毫米,其凹面曲率半径为 1,000、1,995、2,992 及 6,020 毫米(玻璃面上镀铝),光栅刻线面积达 145×70 毫米。

光栅光谱仪器

DΦC-2 型是采用 Paschen-Runge 装置的二米凹面光栅摄谱仪。这是苏联第一台凹面光栅仪器。二块光栅是一块在另一块上面的装在仪器中,下面的一块是标准的 600 条/毫米光栅,而上面一块是标准的 1,200 条/毫米的光栅。每一块玻璃上镀铝的光栅都有着各自的狭缝和照相物镜,所以相当于二个摄谱仪装在一个装置内。整段光谱($2,000 \sim 10,000\text{\AA}$)长 1 米或 2 米,视所用的光栅而定。线色散倒数是 $8.3\text{\AA}/\text{毫米}$ (600 条/毫米),用 1,200 条/毫米的光栅时为 $4.2\text{\AA}/\text{毫米}$ 。后一块光栅的分辨本领是 84,000,因为这种装置有象散,故在感光板前装有阶梯滤光片,摄谱仪也装有摄影装置,每次可拍摄相当于 0.5 米长的光谱。DΦC-2 型的线孔径是 30。这种仪器尚未作商品性生产。

DΦC-3 型是一台大型的 Ebert 象散摄谱仪,将可掉换的平面光栅(600、1,200 条/毫米)和一焦距为 4 米的凹面反射镜连用。在使用光栅时,24 厘米的底版,根据所使用的不同光栅,拍摄 500 或 $1,000\text{\AA}$ 的区域。因而对选择的每一波长,光栅必须相应地绕其垂直轴转动。对 1,200 条/毫米的光栅其线色散倒数是 $2\text{\AA}/\text{毫米}$,分辨本领是 144,000,线孔径是 42。当用于高光谱级时,可以在底版上看出汞线的精细结构。

DΦC-4 型是一台大孔径的摄谱仪(线孔径是 7.3),采用焦距为 1,200 毫米的准直-照相物镜,及二种可掉换的平面光栅(每毫米的刻线条数是标准的),于可见光谱区闪耀(尺寸为 150×150 毫米),可得到线色散倒数为 13.5 及 $6.5\text{\AA}/\text{毫米}$ 。仪器上可以摄谱,但也可改变成与 $\Phi\Theta\text{Y}$ -17 光电倍增管连用(见下面的直读仪器部分),入射和出射狭缝皆为 40 毫米高。

DΦC-5 型是大型真空摄谱仪,是为光谱区域在

500~2,000Å 工作而設計的,其中裝有1,200条/毫米的凹面光柵,曲率半徑為3米,具有 Paschen-Runge 裝置。

DΦC-6 型是掠入射 ($i=82^\circ$) 的真空攝譜儀 (1 米的凹面光柵,在玻璃面上刻綫為 600 条/毫米。這是為 60~2,000Å 的第一級光譜工作而設計的。它的綫色散倒數為 3Å/毫米 (60Å 處) 和 8Å/毫米 (2,000 Å 處),與其他儀器不同,已作為商品生產了。

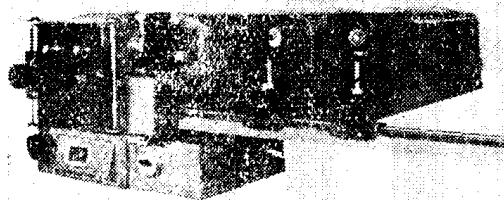


圖 3 DΦC-8 型平面光柵攝譜儀

下面要討論的儀器是已作商品生產的 DΦC-8 型(圖 3)。從商業觀點出發,它應用一塊尺寸為 100×45 毫米的 1,200 条/毫米平面光柵,其光譜從 2,000 到 10,000Å,為 2.7 米長,但一次(也就是說,光柵繞其垂直軸的某一傾斜)僅能在 13×13 厘米的底版上拍攝 540Å 的光譜。儀器採用自准原理,其准直-照相反射鏡的焦距是 2,648.5 毫米。綫色散倒數是 3Å/毫米,綫孔徑為 3.5。

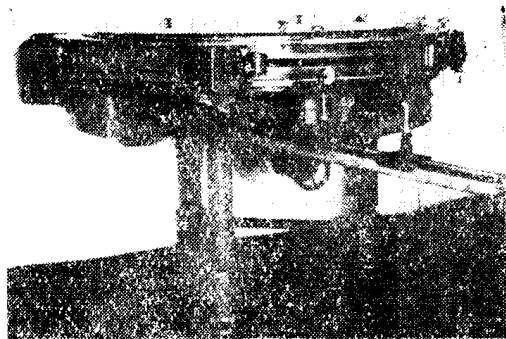


圖 4 DΦC-9 型 Paschen-Runge 攝譜儀

Paschen-Runge 裝置的 2 米 DΦC-9 型攝譜儀 (圖 4) 也已作為商品生產。它採用標準的 1,200 条/毫米的光柵,結構相當於 DΦC-2 型攝譜儀的上半部分,其第一級光譜的色散是 4.2Å/毫米;理論分辨本領是 84,000,綫孔徑是 30 (光柵刻劃面尺寸是 70×50 毫米)。在一般能活動的底片上可以拍攝光譜長

度為 0.5 米。光譜的較小部分能用一小型攝影機拍攝,入射角約為 41° ,對 2,000Å 衍射角為 24.5° ,對 10,000Å 是 33° 。光強-修正機構和它的原型 DΦC-2 型一樣地安放在乳膠底版前。

同樣, DΦC-13 型是 DΦC-3 型的商品型號。

СП-48 型是一台平面复制光柵的儀器 (1,200 条/毫米)。它的綫孔徑是 0.8,而綫色散倒數是 100Å/毫米,是為 3,800~8,000Å 光譜區工作而設計的,而且適宜於商品生產。

直讀儀器

在蘇聯已經設計了好幾種直讀儀器,首先要敘述 ΦЭC-1 光电析鋼儀。儀器包括三個玻璃稜鏡分光計及電子控制的交流光源 (見后面的激发光源部分),連接有二個標準的鎂-鉍光電池 (10^{-15} 安級的噪声電流)。其中一只光電池記錄從稜鏡第一面反射來的光,另一個記錄被測元素的某一條光譜的能量。光電流使電容器充電。用帶有動力電容器的靜電計來測量電容器上的充電,並用電位計 ЭПВ-01 來記錄。以未色散光綫作為固有標準,給出分析對光強比。操作完全是自動的,已投入商品生產。

光电分光計 DΦC-10 裝有 2 米的 Paschen-Runge 光柵攝譜儀 (1,200 条/毫米, Rowland 圓布置在垂直位置上)。有 36 条出射狹縫分布在 Rowland 圓上。單色光投射在標準的 ЧВБ-9 光電池上,使工作光譜區在 2,000 到 5,500Å 處 (此處沒有用光电倍增管)。同時記錄 11+1 根譜綫,可能達到 12 個分析程序。記錄裝置裝有對數脈沖電壓表與 11 個電容器,用電子電位計 ЭПП-09 來記錄結果。值得一提的是狹縫系用 Raster 聚光鏡來照明的。儀器不受溫度變化的影響。

較大孔徑的 DΦC-12 是平面光柵儀器 (平面光柵 150×140 毫米, 600 条/毫米),主要用於第二級, 3,600 到 6,500Å 工作區。可以用作單光束或雙光束單色儀。光电倍增管 ФЭУ-17 帶有直流放大器,用作記錄機構,可記錄瞬時光強。

直讀附件 ФЭП-1 是為 ИСП-51 型製造的,是為弱光源設計的。它包括出射准直器 (焦距為 300 毫米)、放大器及記錄機構,即光电倍增管 ФЭУ-17 和記錄器 ЭПП-09。

還發展了同類型的其它一些儀器,如對很短時間光源工作使用的 СП-61 型,或者另一個高速記錄儀器 СП-64 型。

微光度計

現在使用的有非記錄式 $M\Phi-2$ 型和自錄式 $M\Phi-4$ 型,前者在設計與機能上都與蔡司(耶那)的快速光度計相似。此二種微光度計都已作商品生產。 $M\Phi-4$ 型的光學系統實質上與 $M\Phi-2$ 型相同,但前者可以用作非記錄式的或自錄式的。均用硒光電池作光電接收元件。

其它附件

很少使用旋轉扇形板,但製造了鉛及類似的階梯濾光器以代替扇形板。通常使用 3 階或 8 階濾光器。經證明後者對於光度內插法極有用,而此法在蘇聯應用甚廣。

立式投影儀 ИС-18 型及 ДСН-1 型是與標準光

譜儀同時供應的。前者為一簡單的幻燈投影儀,後者能用於比較試樣光譜與主要光譜。二者都是用水平投影屏的立式投影儀。最近已經設計了垂直投影屏的特种投影儀,其光學系統消除了乳液粒子的效應。

激发光源

雖然也提出使用一種型式的帶有脈沖發射的原始直流电弧發生器,但並無特种直流电弧發生器投入大規模生產。

標準交流發生器是 ДГ-2 型,它的前身是 ДГ-1 型。除了一個可以調節輸出的一般電路外(在歐洲是 50 赫)(圖 5 A)還包括一個高頻電路。此發生器同樣可當作低壓放電火花使用(圖 5 B)。可以單獨地得到點燃 220 伏电弧的高頻,所以是三種不同光源組合成這一個相當簡單而且不貴的发生器。

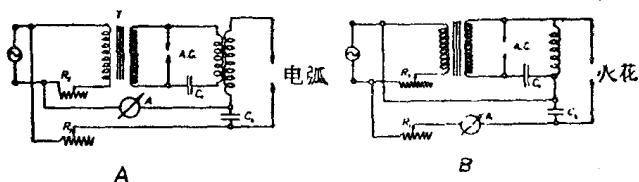


圖 5 直流电弧(A)及火花(B)的簡單電路圖

R_1 —50 赫電路的電阻; R_2 —高頻電路的電阻; C_1 —高頻電路的電容器;
 C_2 —50 赫電路的電容器; A. G.—輔助間隙; T—高頻電路的變壓器

火花光源的設計,老式的是 ИГ-2 型,目前生產的是標準式 ИГ-3 型,電路與原來一樣。分析隙是連接在僅僅通過低頻部分的阻抗線圈的分路中。當

電容器 C 充電時(圖 6),分析隙處無電位差,但是在輔助間隙卻產生了電位差直到由於抗流器 R 阻止分析隙高頻放電產生。

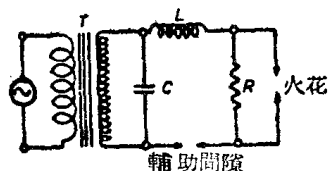


圖 6 引燃火花的簡單電路圖

T—變壓器; C—電容器; L—電感; R—不釋放高頻電流的電阻

近來,帶有電子控制的直流光源已經設計出來,如在使用的 ГЭУ-1 型。這種光源可以用於低壓电弧及火花,或者由電子定時點火的电弧來作整流,這部分是考慮到與直讀儀器相連用。

還設計了其它類型的光源用作光譜分析的特殊工作,但這些都未作商品生產。

(姚國一譯自《Applied Spectroscopy》,

Vol. 15, No. 3, 1961, 73~77. 許立為校)

新型光谱分析仪

Peter Zoller

由于电子控制放大技术的迅速发展和物理现象方面最新知识的应用,近年来在物理化学领域内分析仪器在改进和设计方面有了惊人的进步。

尤其是在今天,光谱分析的方法被广泛地应用在化学研究和生产过程控制方面,使化工技术发生了革命性的变化。

除了紫外线和可见光领域外,近来光谱术在红外线领域内的应用也获得了特殊重大的意义。有机物的分子受到波长为 $2.5 \sim 40$ 微米的光线照射,被激发后产生共振,同时光的能量一部分被吸收。测量这种吸收光谱,可以得到甚为复杂的图形,这种图形表示出被测物质的特征,一方面可以用来决定构成分子的原子团的结构,另一方面还可以指出全分子。此外,红外光谱术还愈来愈多地被用来对简单混合物的含量作定量分析。

我们将对市场上可以买得到的有代表性的仪器作一概括的介绍。

红外分光光度计目前一般多采用双光束记录的结构形式,它能完全自动地把比值 I/I_0 记录下来,最新式的还能把 $\log I/I_0$ 记录下来。Perkin-Elmer 221 型分光光度计(去年在市场初次出现)可以作为这类仪器的典型例子。

光源 N 通过两个对称的反光镜组,在单色器的入射狭缝上生成中间象。光线通过试样后,由一个旋转的扇形反光镜重新把这两束光线投向同一方向。单色器是按 Littrow 装置法装配的,所得的单色光再通过一个椭圆面反光镜射到热电偶上。

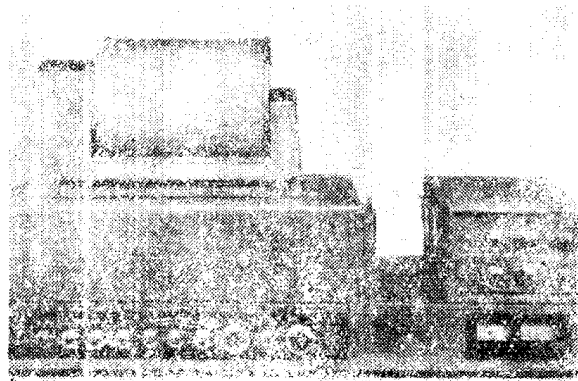


图1 Perkin-Elmer 221 型分光光度计

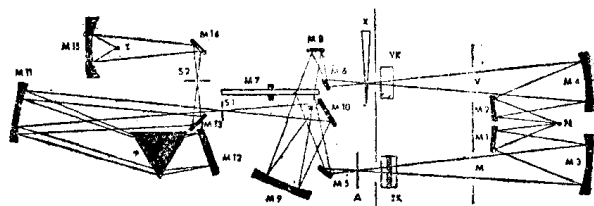


图2 光路示意图

通过一个旋转的扇形反光镜,使测量光束和比较光束依次地投射到热电偶上,如果两个光束中的能量不是相等的,就会发生交变电压。在比较的光路上,有一个由伺服系统所控制的梳状光阑,可以移入和移出,以调节两个光束中的能量使之达到相等。梳状光阑和记录笔相连接,由此可以直接把比值 I/I_0 在光谱图的横坐标上记录下来。

棱镜、Littrow 反光镜和它的推动装置、调整光阑的控制电位计以及记录速度的程序装置都安装在一个可以更换的顶盖上。这样,更换棱镜时就不需要重新调整仪器,整个更换过程在 5 分钟内便可完成。

表 1 列出所有可以更换的各种不同棱镜和它们的使用范围。最后一个棱镜—光栅组可使分光光度计达到特别高的分辨本领,这是单用岩盐棱镜所不能达到的。

表 1 221 型分光光度计上棱镜更换元件

波长范围	分光元件	性能记录
0.5~6.5 微米	LiF 棱镜	波长
0.5~9.5 微米	CaF ₂ 棱镜	波长或波数
2.5~15 微米	NaCl 棱镜	波长或波数
12~25 微米	KBr 棱镜	波长或波数
15~40 微米	CsBr 棱镜	波长
2.5~15 微米	NaCl 棱镜+光栅	波数
2.5~18 微米	光栅(431 型)	波数

图 3 表明单用 NaCl 棱镜和棱镜同光栅并用时,所能达到的光谱带的宽度。

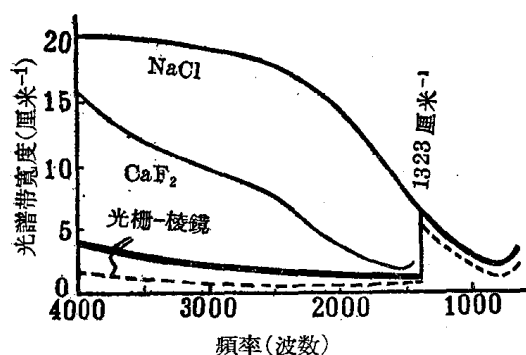


图3 用不同稜鏡的221型分光光度計的光譜寬度：(1) NaCl 稜鏡，(2) CaF₂ 稜鏡，(3) NaCl 稜鏡与小阶梯光柵
——測量值，---高分辨本領

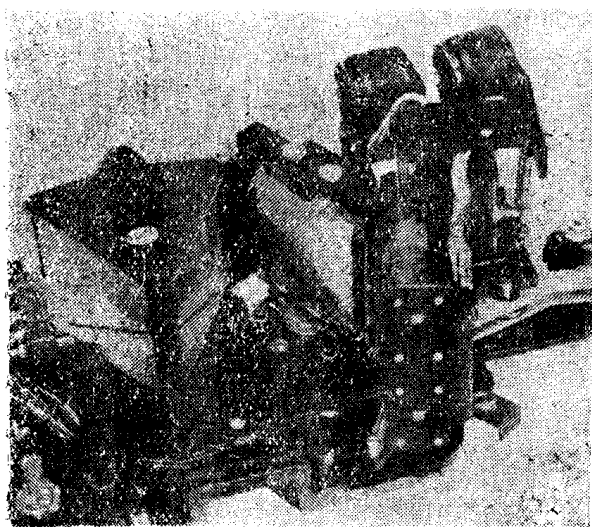


图4 221型分光光度計用的稜鏡-光柵組外觀圖

在这种装置上用衍射光柵代替单色器中的 Littrow 反光鏡。光柵給出的一級衍射象的光譜範圍为 2.5~7 微米。为了减少高級次象互相重迭的影响，在单色仪入射狭縫的前面自动插入一个适当的透射滤光片。达到 7 微米时，单色器和記錄的轉輪就会自动地停下来，此时由一个伺服馬达把光柵旋轉到与光綫成垂直的位置上，因而光柵不再起衍射光柵的作用，而是代替反光鏡的工作。然后主要的推动装置又开始工作，在 7~15 微米的範圍內，仪器又按照一般的稜鏡装置进行工作。

由于光柵和滤光片合用的原理进一步发展，不久前制成了 221 型分光光度計的双光柵更换元件。这样，就使用于 2.5~18 微米範圍內的稜鏡成为多余的了。两个光柵却只有 1 級衍射，一个的工作範圍在波数 4,000 和 1,450，另一个在波数 4,500 和 550

厘米⁻¹之間。为光柵設計的一种新型精密的推动装置可以消除記錄器上的直徑誤差和更換光柵时所引起的位置誤差。

应用光柵光譜仪所能达到的分辨本領 0.5~1 厘米⁻¹的实际意义是什么呢？

(C—H) 伸縮振动的吸收光譜帶在波数为 2,500 厘米⁻¹ 左右。

表2 (C—H) 伸縮振动的吸收頻率

頻率(厘米 ⁻¹)	
3,305~3,270	—C—H
3,100~3,000	芳香族 C—H
3,090~3,080	RHC=CH ₂
3,085~3,075	R ₁ R ₂ C=CH ₂
3,065~3,012	CH ₂ (Hal) ₂
3,060~2,982	CH ₂ Hal
3,040	环丙烷
3,040~3,030	CH(Hal) ₃
3,030~3,010	R ₁ CH—CHR ₂ (順式)
3,027~3,020	R ₁ HC=CHR ₂ (反式)
2,988~2,949	CH ₂ (Hal) ₂
2,972~2,964	CH ₃ Hal
2,962	脂肪族—CH ₃
2,930~2,920	芳香族—CH ₃
2,926	脂肪族—CH ₂
2,880~2,860	芳香族—CH ₃
2,872	脂肪族—CH ₃
2,853	脂肪族—CH ₂
2,820	脂肪族—O—CH ₃

表2 列出在这一範圍內最重要的吸收頻率的概况。分辨本領为 1~2 个波数的分光計，除了个别情况以外，都能把所有的吸收帶分开地記錄下来，稜鏡仪器則正相反，在这一波区里，一般分辨本領都在 50 个波数以上，只能分清其中很少的細節。这种情形可在莖的譜綫图中清楚地看出来。

图5 中上图为用岩盐稜鏡所得到的光譜，下图则为用光柵所得到的光譜。把二者作比較，可清楚地看到应用光柵仪器可把其中一系列的細節清楚地显示出来，而应用稜鏡仪器，只有費时的更換稜鏡或通过与其它範圍中光譜的相互关系才能得到。

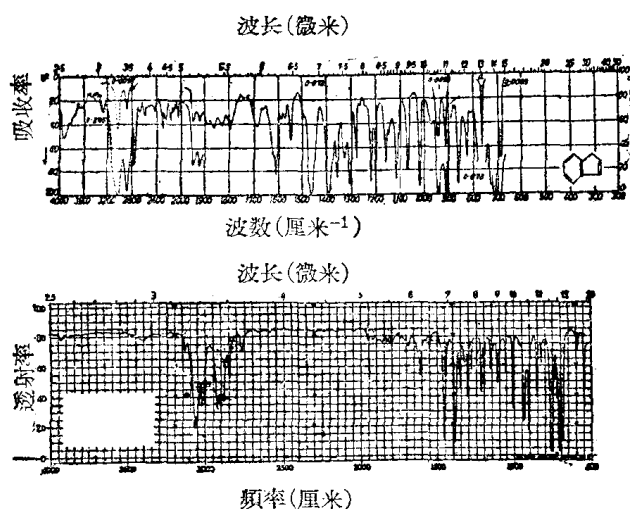


图5 莳的紅外光譜,上图系用裝有 NaCl 棱鏡的 Perkin-Elmer 21 型分光光度計得到的; 下图系用裝有小阶梯光柵的 Perkin-Elmer 421 型分光光度計得到的

在物理学中,一般用紅外光譜来計算分子結構和分子間的力,最高的分辨本领是首要的条件。由图6可以看出 421 型分光光度計在这一方面的性能。



图6 甲烷的紅外光譜,层厚 10 厘米,压力为 40 毫米汞柱

Perkin-Elmer 221 型和 421 型分光光度計的另一改进是它上面的电子分度扩展器。其中梳状光频率(厘米)

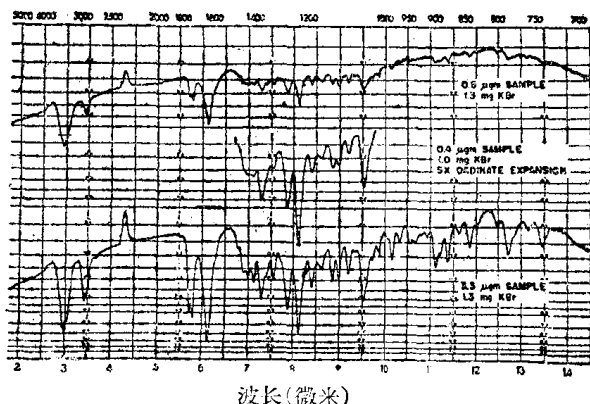


图7 乙酐-氯化可的松的紅外光譜,上图:試样 0.5 微克; 中图:試样 0.4 微克,坐标放大了 5 倍; 下图:試样 3.3 微克。

關和记录笔之間的联系不是用机械方法通过电纜而是用电的随动装置来控制的。增加随动电位計上的电阻,可把梳状光關和记录笔之間的运动速度的比值加以改变,变化的級数有 2 倍、5 倍、10 倍和 20 倍。不易准确测定的小的吸收带可用这个方法人为地加以放大。

图7 可以作为这种工作方式的例子。一个快速记录装置作为特殊附件。应用这个装置,可把 2~15 微米范围内的全部光譜在 40 秒內记录下来。

图8 是氨在 8~11 微米范围内的光譜。虽然用了极快的记录速度,但是所得譜綫的清晰度仍是很好的。这种快速记录装置特别适于用来研究进行得比較快的动力学过程。



图8 用快速记录装置得到的 8~11 微米范围内 NH_3 的紅外光譜。记录时间为 12 秒。

在化学研究室、物理实验室、尤其在企业单位的檢驗室里,除了应用大型紅外分光光度計外,小型的分光光度計如 Infracord 型日益广泛的用作例行的檢查仪器,它一方面可以減輕大型仪器的負担,另一方面可对生产起监督作用。

表 3 列出了现在生产的这类仪器的概况。

表 3

型 号	色 散 原 件	光 源	波 长 范 围
137UV	石英玻璃棱鏡	氬弧	190~390 微米
		鎢絲灯	350~750 微米
137G	光柵,最大强度 1.25 微米	陶瓷棒	0.83~2.55 微米
	光柵,最大强度 3.75 微米		2.45~7.65 微米
137NaCl	NaCl 棱鏡	陶瓷棒	2.5~15 微米
137KBr	KBr 棱鏡	陶瓷棒	12.5~25 微米

图9 为 137 系列中的基本型号 137 NaCl 型分光光度計的外形,它的設計主要考虑使操作手續簡

单化，而有意識地放弃研究用的仪器所要求的較大伸縮性。它同样也是一架可以完全自动記錄的双光束仪器。記錄的鼓輪和两个曲綫板固定地連接在一

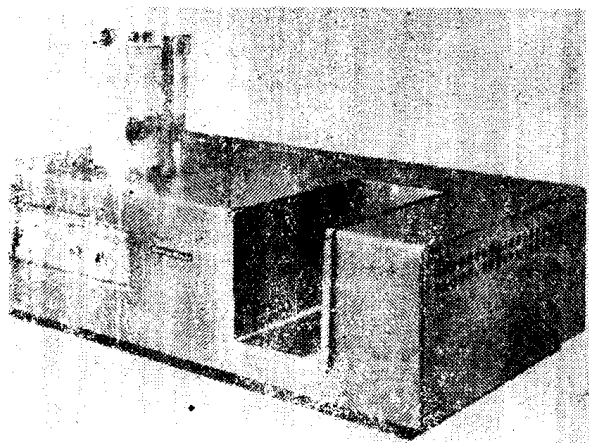


图9 Perkin-Elmer 137 "Infracord" 型紅外分光光度計

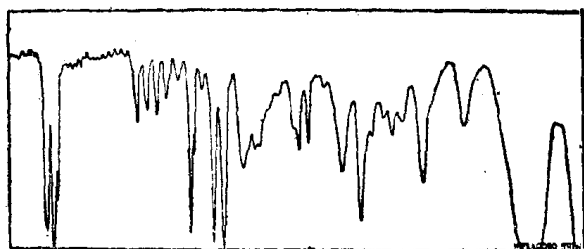


图10 聚苯乙炔的紅外光譜

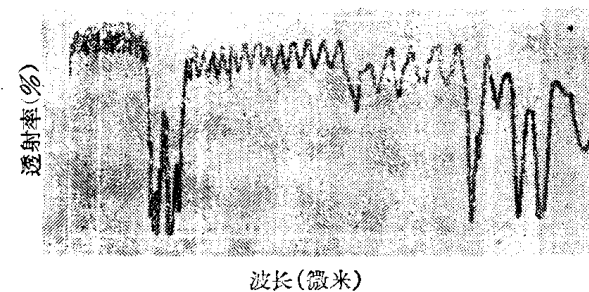
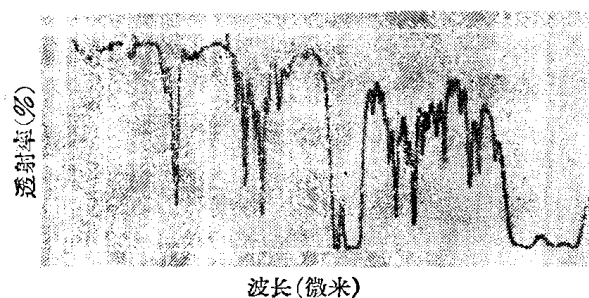


图11 Perkin-Elmer 137 G 型分光光度計的紅外光譜, 上图: 二氯甲烷; 下图: 聚苯乙炔

起, 通过这两个曲綫板可以調节狹縫的寬度和单色仪的位置。把单色仪和記錄裝置直接連接, 并尽可能

能排除插入中間的推动裝置和电綫的办法, 保證了可能的重复性和較少誤差。这对于非熟練人員进行檢查工作尤其有重大的意义。因为有4种不同的狹縫寬度, 可以选择适当的分辨本領和能量比值。有两种可以选择的速度, 对于光譜作概略的全面記錄只需6分钟, 作精确的記錄需12分钟。

图10为聚苯乙炔光譜的一个例子, 可見小型 Infracord 分光光度計和大型的棱鏡仪器的分辨本領是完全相同的。137G 型分光光度計适于作近紅外的檢查工作。

图11为二氯甲烷和聚苯乙炔的光譜复制图, 可以說明这种仪器的性能。象 421 型分光光度計一样, 这种仪器上装有两个光柵, 只用光柵的一級衍射进行工作, 对于光譜預先分光同样由透射濾光片来完成。变更波长范围可用底版上的一个开关很简单地进行, 仪器有两种可以变换的記錄速度。

在 137 型分光光度計系列里, 最新的仪器为出厂不久的 137UV 型, 可用来測定紫外綫和可見光的吸收光譜。它的結構是尽可能地和这一系列中的其它仪器設計相仿。

由于試样必須在单色光中进行檢查, 所以光程是倒轉的, 試样室由不透光的遮板盖起来。

氙灯泡是用石英做成的。高灵敏度的光电放大器上的窗子也是用石英片做成。所有光能量損失都尽可能地保持到最小限度。在单色仪装配上也尽量注意到减少散射光綫。

轉动記錄鼓輪使經過中間的最終位置即可变更这两种测量的范围。同时, 和它相当的光源也就自动地轉到光程上来。在紫外光区域, 狹縫可按一定的程序控制, 使通过試样的光能量近似地保持固定不变的数值。在可見光区域, 狹縫保持固定不变的寬度。为了調整存留下来的光能量的差值, 在两个波段中装有自动調节放大的裝置, 即使光能量的比值在不很恰当的情形下, 也能使仪器达到极高的灵敏度。光度的精确度为 ± 0.01 消光单位, 这是用手調节的单光束仪器所不能达到的, 而且与那些按光学零位原理制成的自动記錄式仪器达到相同的水平。

光电旋光計是最近发展起来的光学分析仪器的一个例子, 本文将加以簡述。測定旋光率的方法几十年来一直固定未变, 用目視方法比較視場两部分的亮度易使眼睛疲倦, 而讀数的可靠性也

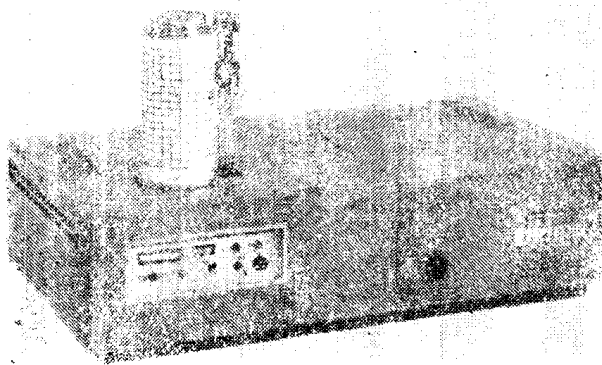


图 12 Perkin-Elmer 137UV 型紫外分光光度计

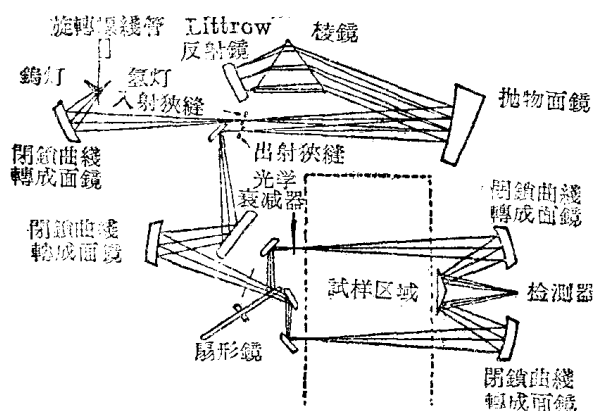


图 13 137UV 型分光光度计的光路图

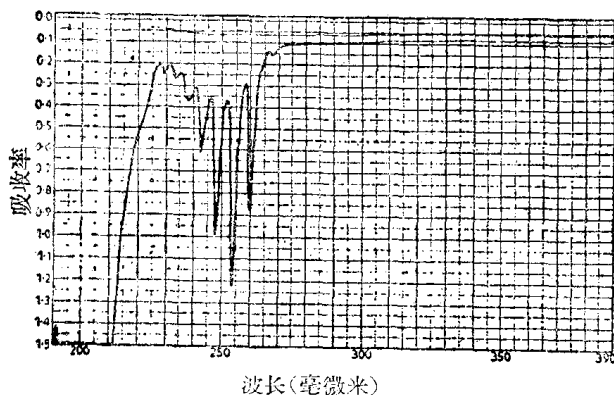


图 14 苯和环己烷的紫外光谱，苯是作为 190~205 毫微米范围内短波光束的固时滤光器

是非常不同的。早些时候，虽曾考虑制造用光电管代替人眼的旋光计以消除主观误差的来源，但这个企图由于当时电子放大器的效率还不够好而终于失败。

直到灵敏度高而且可靠的光电放大器出现以后，才开辟了对旋光计显著改进和简化的道路。

图 15 为 Perkin-Elmer 141 型旋光计的光学系统和工作原理简图。这是由布克哈特 (F. Burkhart)

设计并由羽伯林根的工厂专利制造的。光源用钠或汞的蒸汽灯，应用干涉滤光片可滤去 6 种不同的辐射线。第一个原型上有两个起偏器，它们的偏振面互成 1.5° 。一个旋转的扇形光阑，可让两个光束轮流地通过试样。如果检偏器的偏振面不是位于两个起偏器所成夹角的中間位置上，则在探测器上就收到交变光。一个伺服系统通过两个蜗轮机构转动检偏器，使之达到平衡的位置，旋光度不象在一般的仪器上由圆刻度盘上读出，而是用一个计数器，这样可以消除又一个主观误差的来源。

调节的准确度和复现率为 $\pm 1/1000$ 度，较目视的仪器要高出 10 到 20 倍。为了真正能利用这样高的精确度，在旋转管上必须装有恒温外壳。 0.2°C 的温度变化即可引起 $3/1000 \sim 5/1000$ 度的旋光率读数变化。

这样高的精确度对于研究天然材料的化学家是特别有用的。这样对于物质的旋光性可能得到可靠的结果，就是对于最小的物体也可以检查了。

对于制糖业有一种精度稍差 ($\pm 0.01^\circ$) 的这种仪器的变型。为了能进行快速的连续测定，把转动管作为流动液体的容器，并且使检偏器的推动机构上装有小的变速装置。

需要时检偏器的读数还可以用一个多级电位计在一个补偿记录器上以电压的方式给出。由此可以把偏光性质变更的情况自动记录下来，还可以监督生产草间应用的液体的旋光性质并测定它们的转动色散能力。

(肖镇译自《Chemische Rundschau》，
No. 10, 1961, 261~263. 盛虞琴校)

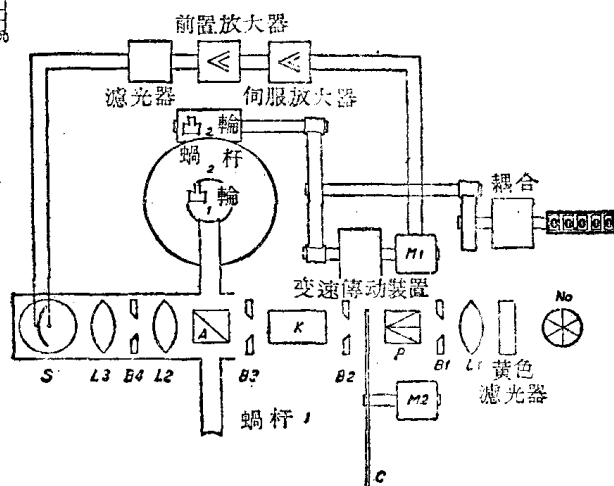


图 15 Perkin-Elmer 141 型旋光计系统图

Ebert 摄谱仪的若干特性

S. S. Berman P. Iymehuk

引言

1889 年首次发表的 Ebert 摄谱仪一直没有被光谱工作者广泛地使用过。最近由于它被法斯梯 (Fastie) 再度独立地发现, 这种装置的原理在单色仪分光光度计和摄谱仪的设计上的应用, 又重新引起人们的注意。解列尔 (Jarrell) 曾经详细地对这种摄谱仪加以叙述, 但我们感到, 为了保证这种仪器在任何特殊分析问题中能达到最佳的性能, 进一步对它的若干特性加以检查是有益的。以下就是研究的結果。

仪器

Jarrell Ash 公司生产的一种 Mark II 型摄谱仪 (光学简图见图 1), 装有名义值为六吋、每吋有 15,000 条缝的平面反射光栅和一块对称的可变狭缝, 光栅集中了可见光和紫外区域的大部分光线在一級和二級衍射光谱上, 并且加以遮蔽, 所以它的有效宽度为 4.25 吋。准直镜的直径为 16 吋, 焦距 3.4 米。狭缝上装有焦距为 300 毫米的透镜, 使对狭缝能有均匀的照明。

当用在高于一級光谱工作时, 把一个 Jarrell-Ash “分級器” 和摄谱仪連在一起使用。“分級器” 实际上是一个低色散的分光镜, 它把光源所生的竖直的光谱投影到 Ebert 摄谱仪的狭缝上。波长为 λ 的光落在狭缝某一位置上, 而另一波长的光线, 例如 2λ , 落在另一位置上。由于 Ebert 装置实质上是消象散的, 此二波长也在底片上不同的水平位置上成象, 相当于它们在狭缝上的位置。这样, 光谱被按級次分开并且避免了重迭的现象。谱线的高度由“分級器”狭缝的高度所决定。在第一級光谱中工作时, “分級器”的棱镜可移离光程, 改成一种有效的三透镜聚光系統。

测量强度时用低压汞蒸汽灯作光源。底片用 Kodak S. A. 二号照相底片。这些照相底片用显影液 DK-19 在 68°F 不断摇动下显影三分钟。感光乳

剂用二級滤光片和基本曲线校正。光度测量是用 Jarrell-Ash 2100 型测微光度计进行。

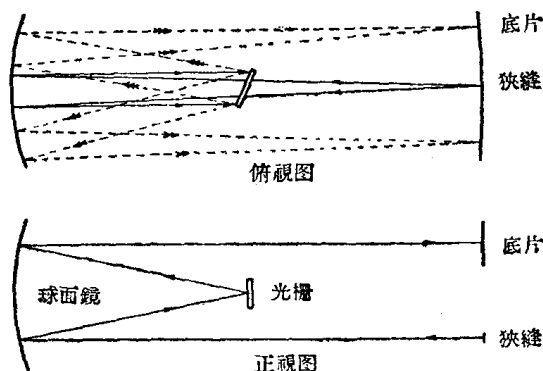


图 1 Jarrell-Ash Ebert 摄谱仪的光学简图

表 1 在 4000 Å 处有效色散率典型数据表

級次	i (度数)	色散 (Å/毫米)	波长范围 (Å)
1	6.78	5.01	2,850~5,350
2	13.67	2.45	3,375~4,825
3	20.75	1.57	3,600~4,600
4	28.20	1.11	3,720~4,480
5	36.20	0.81	3,795~4,405
6	45.13	0.59	3,850~4,350
7	55.78	0.41	3,895~4,305
8	70.90	0.21	3,945~4,255

谱线宽度一般是用读数显微镜测出, 但在有些情况下, 把光谱投射到屏上, 用一种测高计来测量谱线的宽度。

实验

Ebert 摄谱仪的特点之一是改变波长区域的手續很簡便, 只需使光栅繞其垂直軸轉动, 就可把各种波长聚焦在照相底片上。由于光栅的色散完全視底片中心处某一特定波长的入射角而定, 所以只要把光栅轉至不同角度, 使与各波长的級次相应, 就能很容易地获得一系列的色散率。

表 1 是底片中心处 4,000 Å 谱线的第一至第八級有效的色散率。当色散增加时, 在 20 吋底片上可得到的波长范围当然将要减小。

作者已經应用到大到 60° 的光栅角度, 所有光谱都可聚焦, 对狭缝或照相底片不需要进行任何调节。当然, 我们知道, 情形并非总是这样的, 而要取决于所使用的光栅。当光栅角度增加时, 要把光谱保持聚焦, 有时候微小的调节也是必要的。

当入射角增加时, 光栅对准直镜的有效孔径随此角的余弦而减小。因此, 在 60° 时, 只有一半的光线能射到光栅上。这种强度上的损失, 可用增加狭缝宽度来弥补一些 (这常常使分辨本领降低), 或者, 应用一种光栅, 对要研究的特定波长区域给以特别的强度。

与焦距相同的 Wadsworth 装置比较, 在 Ebert 装置上可得到更大波长, 这不仅是因为光栅可以容易地转至很大的角度, 并且在同一的入射角下, 在底片中央能产生两倍的波长。如果一般光栅方程式应用到这两个系统时 (表 2), 这个关系立即就可表明。

表 2 Wadsworth 和 Ebert 装置中底片中心的波长比较
中心波长, $\text{\AA}$

i	Wadsworth 装置	Ebert 装置
8°	2,359	4,712
10°	2,943	5,881
12°	3,524	7,041
14°	4,100	8,190
16°	4,672	9,229
18°	5,238	10,463
20°	5,797	11,583
24°	6,894	13,772
28°	7,958	15,900
32°	8,981	17,910
36°	9,963	19,903

一般的光栅方程式: $n\lambda = a(\sin i \pm \sin \theta)$

中央光线: Wadsworth 装置, $\theta = 0$ 和 $n\lambda = a \sin i$

Ebert 装置, $\theta = i$ 和 $n\lambda = 2a \sin i$

Ebert 装置的对称安排使之基本上成为一种能自行校正的系统, 在底片中央, 可以生成无彗差和几乎消象散的象, 狭缝和它在底片上的象之间成——对应的关系。为了部分地检验这种特点, 用基本上不相干的光线照明, 应用三透镜聚光系统将镉蒸汽灯的光线聚焦在狭缝上。在狭缝各种不同的宽度时, 拍下第 3,500.00 $\text{\AA}$ 线在底片中央的谱线。其结果见图 2。图中各点表示试验的结果, 实线表示按照 Cittert 法计算出的理论半宽度值。由此可见, 我们能容易地测得在没有彗差影响下的谱线宽度 (24 微米和大于 24 微米)。下面把仪器中的彗差作了更完善的改正。

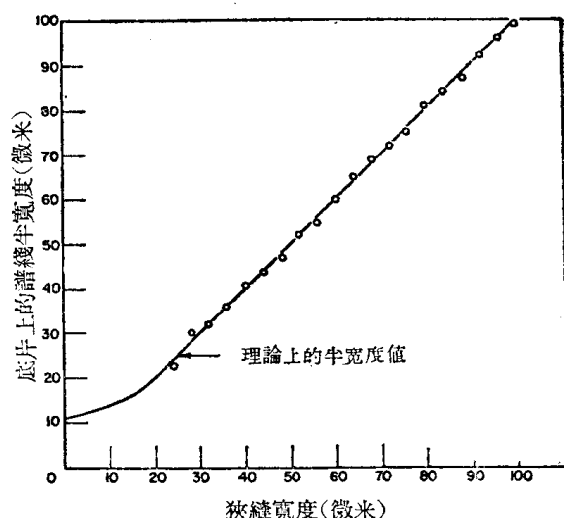


图 2 增加狭缝宽度时谱线半宽度的变化曲线 (第 3500.00 $\text{\AA}$)

当象从底片中央向外移动时, 改正作用将逐渐失掉效用。在这些区域中没有进行过测量, 但是发现即使在 20 吋底片的边缘部分, 象仍旧是清晰的, 完全可用于进行分析。虽说, 在短波长范围, 彗差大大地增加, 而在底片的边缘, 象散也更加显著了。

聚焦曲线和仪器中的彗差是用阿瑞克 (Arrak) 推荐的光束分离方法精确测定的。把光栅面分成四等份, 制备三块屏板, 使不相邻的区域不受遮蔽, 以普通方法把每一屏板的焦点在底片上曝光。所获得的焦点曲线见图 3。曲线 C 表示光栅二端部分射来的光, 它规定了子午或主焦点的位置。这是一条与波长的轴平行的直线, 表示在某一狭缝宽度时从 2,400 $\text{\AA}$ 至 4,500 $\text{\AA}$ 全部光谱的焦点的位置, 在正常聚焦时阿瑞克的标准以内。

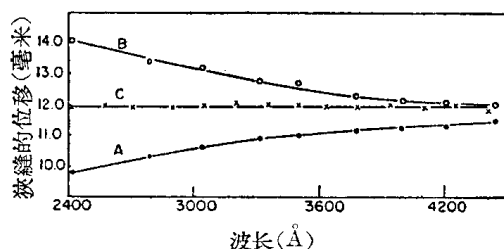


图 3 用光线分离法测出的焦点曲线

曲线 A 和 B (图 3) 表示仪器中彗差的范围, 两条曲线的垂直距离等于焦点特性曲线 l 的一半值 (斜光束由于彗差系沿着直线聚焦)。从这个距离可以求得彗形线的宽度 y_0 , 因为这就是 $\frac{1}{2} \tan(\alpha/2)$, 式中的 α 就是光栅对焦点所成的角度 (在我们的情形中, $\tan \alpha = 0.0159$)。

进一步可以求出慧形的焦散系数

$$K_c = (\Delta y / y_0)^{1/3},$$

其中 Δy 是无象差和衍射影响时狭缝象的宽度,也就是等于 Ebert 装置的狭缝宽度,知道了 K_c 之后,便可按照此系数把光栅遮蔽,而不会减弱谱线的强度,但却把背景减弱了 $1/K_c$ 。

最后,计算出慧差限制狭缝的宽度。

$$\Delta y_0 = \lambda D / K_c R = y_0^{1/3} \lambda^{2/3} D^{2/3} R^{-2/3},$$

这是最大的宽度,与最佳分辨率和亮度是一致的。

上述情况已由图 4 说明。更由此证明依照舒斯特 (Schuster) 算出的仪器的最佳狭缝宽度 S , $S = \lambda F / A$, 其中 F 为准直镜的焦距, A 为有效孔径。这很明显,最佳狭缝宽度在波长 $3,930\text{\AA}$ 时受 Δy_0 的限制,而在此波长以上则受 S 的限制。

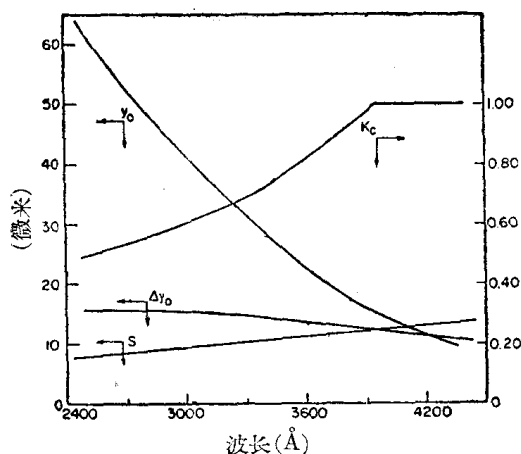


图 4 y_0 , Δy , K_c 和 S 作为波长的函数

从理论上讲, A , B 和 C 三条曲线应当在光谱上无慧差的一点相交。对 Ebert 装置此点应在底片的中心,已如上述。阿瑞克曾指出由实验所得到的曲线不能达到这种情况,可能是由于光栅转动时的误差所引起的。在底片上接近长波长一端的曲线的情形进一步表明,这种误差不是均匀递增的。由于这种情况,以及由于仪器中的反射镜不易于绕垂直轴转动,并未试图对反射镜安装误差的影响加以消除。

焦平面上任一点的色散是随衍射角而变的。由于衍射角沿底片横向的变化,所以色散的变化是相当大的,如图 5 中所示,在一个 20 吋的底片上,自一级至七级光谱色散的变化情况,在其中心处为波长 $4,100\text{\AA}$ 。这种偏差在可见光和紫外光区域的一级光谱中,几乎是小到可以不计的,在整个底片上只有 1.5%。但是,在较大的光栅角度时,这种偏差逐渐增大。例如,在 $20,000\text{\AA}$ 区域、角度为 36° 处工作时,横越底片的偏差约为 10%,而在 $3,000\text{\AA}$ 区域、角度

为 62° 时,偏差高达 22%。在较高级次中,探究一种新的波长区域,将是相当困难的,而且需要为每一区域生产一种校正波长的照片(我们用铁光谱)。

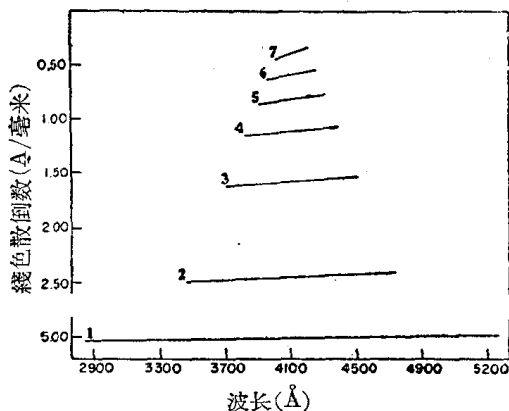


图 5 沿 20 吋底片横向的不同级次的
线色散率倒数的变化曲线

在光栅的角度较大时,每条谱线都具有显著的倾斜。假如所用的测微光度计没有变更其狭缝倾斜度以配合谱线倾斜度的装备,将是很不方便的。否则,摄谱仪上狭缝本身就必须以相等的角度向相反的方向倾斜,才能使谱线在底片上成为垂直的,这种调节不会影响清晰度和仪器的分辨率。

舒斯特和其他许多工作者普遍推崇狭缝宽度 $S = \lambda F / A$,既能达到特别好的强度,又不影响分辨本领。戈德弗瑞 (Godfrey) 曾经指出,如用不相干光照明,当狭缝开启时,谱线的强度最初增加得很快,随着就渐渐减慢下来。在所推荐的狭缝宽度,其强度为狭缝最宽时强度的 75%,较最大分辨本领降低 20%,增加狭缝的宽度超过这一点时,强度略有增加,但分辨率却显著地降低。我们的摄谱仪用不相干光,波长 $3,500\text{\AA}$ 照明,狭缝宽度是 11 微米,假如考虑慧差的影响,则是 14 微米。

应注意在这一狭缝宽度时此仪器的强度是非常低的,但是当把狭缝增宽,强度就能提高很多。按照这种观察进行测量,以便研究 $3,500.00\text{\AA}$ 谱线的强度随狭缝宽度变化的情况。测量基本上是用不相干光进行的。测量的结果见图 6。实际的强度是不相同的,但是在二种情形中的最大值是大致相等的。尽管与曲线的偏离还有可能再度出现,我们还是画出了一条光滑的曲线。这种看来与理想不符合的情况已经找出,可能是由于光学零件质量不高产生的慧差和波面形变所引起的。

曾用 Hilger 大型 Littrow 石英摄谱仪进行了一系列相同的测量,狭缝用相干光照明,得到一条强