

第一章 原子光谱分析

第一节 概 论

原子光谱分析 (analytical atomic spectroscopy 或 atomic spectroscopic analysis) , 是光谱分析 (spectral analysis, analytical spectroscopy 或 spectroscopic analysis) 的重要组成部分。它包括原子发射、原子吸收和原子荧光光谱三个分支。事实上, 在 20 世纪 30—50 年代一些专著^{[1]~[3]}和文献中的“光谱分析”或“光谱化学分析”(spectrochemical analysis), 指的是原子发射光谱分析。60 年代原子吸收和原子荧光光谱登上舞台后, 这个词指的也主要是原子光谱分析, 至今还有人沿用^[4]。20 世纪 70—80 年代直流和电感耦合等离子体质谱仪以及辉光放电质谱仪先后出现, 由于它们主要是用来测定样品中的元素含量的, 所以该法常被称为元素质谱法 (elemental mass spectrometry), 以区别于用以测定有机物的“有机质谱法”。由于元素质谱法所用的主要离子源 (直流和电感耦合等离子体以及辉光放电), 都是从原子发射光谱法的激发光源中“借”过来的, 许多进样技术也是这样。这就使得元素质谱法和原子光谱法有不少“共同语言”, 甚至可以说是有一定的“血缘关系”。因此, 光谱分析家往往把它们拉到一起: 一起开会, 一起上书, 等等。这就是我们要把元素质谱法拉到“原子光谱分析”这一章里来的原因。至于光谱化学分析一词, 严格地说, 它应该指的是用光谱这个学科来分析样品的化学成分或测定某些组分, 它应该包括原子和分子光谱、X

射线谱、波谱、能谱和质谱等等方法的所有分支。它当然是分析化学或分析科学中的一个重要的组成部分。在这一章中，我们主要讨论原子光谱分析。关于原子光谱分析早期的发展史，过去一般是从牛顿发现了光的色散（于 1672 年在 Royal Society 发表了他的著名的棱镜实验）说起^[5]，然后是 Fraunhofer 制造了第一台分光镜和观察到太阳光谱中的暗线（1817）……Kirchhoff 和 Bunsen 解释了暗线的成因并奠定了现代光谱分析的基础（1859, 1860）等等。

事实上，布拉格查尔斯大学教授 Johannes Marcus Marci (1595—1667) 于 1648 年就在他的书中记载了他使光束通过棱镜观察到彩虹般的颜色的研究，比牛顿早 20 多年。捷克共和国成立后，捷克斯洛伐克光谱学会改名为 Johannes Marcus Marci 光谱学会^[6]。其实，在 Marci 和牛顿之前，早就已经有了焰色试验 (flame test)，其原理和原子发射光谱定性分析是一样的，可以说是它的雏形；正常人（色盲者除外）的眼睛事实上就是一种可以粗略地辨别火焰颜色的“生物分光器”。在西方的文献中，谈到焰色试验时常常会提到德国人 Marggraf (1709—1782) 于 1758 年用焰色来分别苏打 (Na_2CO_3) 和锅灰碱 (K_2CO_3)。但是早在我国萧梁时期（6 世纪），医药学家陶弘景就懂得用焰色试验，他指出，真硝石 (KNO_3) “烧之紫青烟起”（钾的灵敏线 $\text{K } 766.5 \text{ nm}$, $\text{K } 769.9 \text{ nm}$ ，深暗红色），借此可与芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相区别钠的灵敏线 $\text{Na } 589.0 \text{ nm}$, $\text{Na } 589.6 \text{ nm}$ ，黄色）。唐垂拱（武则天执政时的年号之一，685—689）年间，方士唐诃（一曰孟诃）亦曾根据铜会使火焰呈绿色（铜在可视谱域中有 510.6 , 515.3 , 521.8 nm 等几根灵敏线）“五色烟”以区别炼丹家们的药金（铜合金）与真黄金，指出他那位拿药金来的朋友受骗上当了。他们都比 Marggraf 早 1000 多年。在此，多谢赵匡

华教授^[7]给我们找出这些宝贵史料，证明我们的祖先对光谱分析早就有过贡献。至于始于宋代的基于不同物质燃烧时产生不同焰色的事实制成的烟火（亦作焰火），则恐怕至今还是我国人民对焰色法最喜爱、最广泛的应用。

后来，现代光谱分析法是以“舶来品”的面貌进入我国的。我国原子光谱分析的研究与应用的早期报道有：戴安邦^[8]改进了用分光镜观察金属在火焰中的光谱的进样方法，张定钊^[9]用电弧光谱法做了矿石定性分析和半定量分析。他还制作了一种配合幻灯机作定性分析用的光谱图。建国前葛庭燧、江安才等在国外从事过原子光谱分析。解放前后赵广增、张志三、何怡贞等都曾研究过原子光谱分析。葛庭燧、江安才、赵广增、张志三、何怡贞等教授都是物理学家。从以上史实中我们得到一些启发：光谱分析是一种用物理学的技术来进行化学分析，它是物理学和化学的融合。物理学家 Kirchhoff 和化学家 Bunsen 的通力合作奠定了现代光谱分析的基础的故事并不是偶然产生的，而是有其必然性的。

建国后由于国民经济各部门发展的需要，光谱分析得到了迅速发展，本章以后各节中将会介绍。我们在这里想作一些补充：赵广增和何怡贞于 1956 年应邀参加了第六届国际光谱会议（CSI VI），这是我国学者第一次应邀参加 CSI。1980 年中国光谱学会（筹）成立，国内第一种光谱期刊《光谱学与光谱分析》创刊。1988 年中国科学院长春应用化学研究所培养的我国第一位以原子光谱分析为研究方向的理学博士通过答辩获得学位；1988 年至 1989 年初厦门大学化学系博士后流动研究站接受了国内第一批以原子光谱分析为研究方向的国外归来的博士后进站。

本章所涉及的内容广泛，分由各方面的专家撰写，最后由本

节作者汇总。由于汇总者水平有限，错误或不妥之处在所难免，还望读者不吝赐教，并望作者原谅。

(厦门大学化学系 黄本立)

第二节 原子发射光谱分析法

原子发射光谱分析法 (atomic emission spectroscopy, AES)，是根据试样中不同原子或离子在热激发或电激发下发射特征的电磁辐射而进行元素的定性和定量分析的方法。AES 已有 100 多年的历史。早在 1859 年德国学者基尔霍夫 (Kirchhoff) 和本生 (Bunsen) 合作，制造了第一台用于光谱分析的分光镜，并用本生灯为光源，系统地研究了一些元素的光谱与原子性质的关系，从而奠定了发射光谱定性分析基础。以后的 30 年中，通过先后发现了铷 (Rb) 和铯 (Cs)、稀散元素、稀有气体和稀土元素等，逐渐确立了发射光谱定性分析法。1925 年格拉赫 (Gerlach) 提出了内标原理，奠定了发射光谱定量分析基础。1930 年，罗马金 (Lomakin) 和赛伯 (Scheibe) 通过实验方法建立了谱线强度 (I) 与分析物浓度 (c) 之间的经验式——赛伯-罗马金公式，从而建立了发射光谱定量分析法。

AES 之所以获得成功主要是由于其广用性和多元素检测能力。20 世纪 40 年代以来，随着光学、电子学和计算机的迅速发展，光谱仪器日新月异，各种不同类型的新光源及检测器的出现使 AES 获得了迅速发展。至今它已成为无机元素分析的最强有力的手段之一。

AES 主要特点：

广用性。不论气体、固体和液体样品都可以直接激发。

可对各种不同类型样品（气体、固体和液体）中 70 多种元素（金属元素及 P、S、N、F、Cl、Br 等非金属元素）进行分析。

多元素检测能力。样品一经激发后，由于样品中不同元素都同时发射特征光谱，可作定性和定量分析。若利用光电直读光谱仪或现代新型固态检测器件光谱仪，就可在几分钟内同时对几十种元素进行定量分析。

选择性好。每种元素因原子结构不同而发射各自不同的特征光谱，例如用其他分析方法难以分析的稀土元素，AES 则可以分别加以测定。

检出限低。一般光源可达 $0.1 \sim 10 \mu\text{g/g}$ （或 $\mu\text{g/mL}$ ），绝对值可达 $0.01 \sim 1 \mu\text{g/g}$ 。电感耦合等离子体（ICP）光源检出限可达 ng/mL 级。

准确度较高。经典光源相对误差为 $5\% \sim 10\%$ ，ICP 相对误差低于 1% 。

⑥ 试样消耗较少。

⑦ 校正曲线线性范围与所采用的光源及检测方法有关。经典光源由于容易产生自吸现象，校正曲线线性范围只有 $1 \sim 2$ 个数量级。ICP 光源校正曲线线性范围可达 $4 \sim 6$ 个数量级。

一、基本原理

1. 原子发射光谱的产生

原子光谱是由原子外层电子在能级间跃迁产生的。在通常情况下，原子处于基态，在激发光源作用下，原子获得足够的能量，外层电子由基态跃迁到较高的能量状态，即激发态。处于激发态的原子是不稳定的，外层电子会从高能级跃迁到低能级或基态，多余的能量就以电磁辐射的形式发射出去。因此原子发射光谱是线状光谱。谱线波长与能量的关系如下：

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (1.2.1)$$

式中： E_2 和 E_1 分别为高能级和低能级的能量； λ 为波长， h 为 Planck 常数； c 为光速。原子光谱中每一条谱线的产生各有其相应的激发电位，即基态激发到高能态所需要的能量。共振线具有最小的激发电位，它是由第一激发态向基态跃迁所发射的谱线，一般是灵敏线。当原子继续获得更高的能量时就发生电离，电离所必需的能量称为电离电位。原子失去一个电子称为一次电离，再失去一个电子称为二次电离，依此类推。离子的外层电子跃迁也发射光谱。中性原子所发射的谱线波长用在元素符号后加 I 表示，如 Mg I 285.213 nm；一次电离的离子所发射的谱线用元素符号后加 II 表示，如 Mg II 279.553 nm；依此类推。但由于原子和离子具有不同的能级，所以它们的发射光谱是不一样的。由于篇幅所限，有关元素的能级与能级图请参考有关物理学书籍^[10]。

由于各种元素的原子结构不同，在光源的激发作用下，试样中每种元素都发射自己的特征光谱，这是 AES 定性分析基础。每种元素发射的特征谱线有多有少，多的可达几千条。当进行定性分析时，不需要将所有的谱线全部检出，只须检出几条不受干扰的最灵敏的谱线或是当该元素在样品中含量减少直至只剩最后才消失的谱线 (raies ultimes) 就可以了。

2. 谱线强度

原子由某一激发态 i 向基态或较低能级跃迁发射的谱线强度，与激发态原子数成正比。在激发光源温度一定，处于热力学平衡状态下，单位体积基态原子数 N_0 与激发态原子数 N_i 之间遵守玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布定律：

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} \exp(-E_i/kT) \quad (1.2.2)$$

式中： g_i, g_0 为激发态与基态的统计权重； ϵ_i 为激发电位； k 为 Boltzmann 常数； T 为激发温度。原子的外层电子在 i, j 两个能级之间跃迁，其发射谱线强度 I_{ij} 为：

$$I_{ij} = N_i A_{ij} h \nu_{ij} \quad (1.2.3)$$

式中： A_{ij} 为两个能级间的跃迁几率； h 为 Planck 常数； ν_{ij} 为谱线发射频率。

将(1.2.2)式代入(1.2.3)式：

$$I_{ij} = \frac{g_i}{g_0} A_{ij} h \nu_{ij} N_0 \exp(-E_i/kT) \quad (1.2.4)$$

由上式可见，谱线强度与 g_i/g_0 、跃迁几率、基态原子数成正比，与激发电位成负指数关系。谱线强度与激发温度虽有正比关系，但当某一温度足以使原子电离时，原子谱线强度将降低。因此不同谱线各有其最合适的原子激发温度。在一定条件下，基态原子数与试样中该元素浓度成正比，因此，在一定的实验条件下，谱线强度与被测元素浓度 (c) 成正比，这是 AES 定量分析的基础。

对某一谱线来说， g_i/g_0 、跃迁几率、激发电位均是恒定值。因此，当温度一定时，该谱线强度 I 与被测元素浓度 c 成正比，即

$$I = ac$$

式中 a 为比例常数。

当考虑到谱线自吸时，上式可表达如下：

$$I = ac^b \quad (1.2.5)$$

式中 b 为自吸系数（自吸是指该原子在高温发射某一波长的辐射被处在边缘低温状态的同种原子所吸收的现象。 b 值随被测元素浓度增加而减少，当元素浓度很小而无自吸时， $b=1$ ）。式(1.2.5)是 AES 定量分析基本关系式，一般称为赛伯 (Scheibe)

-罗马金 (Lomakin) 公式。

二、AES 仪器

AES 所用的仪器装置主要由激发光源、光谱仪器、检测系统和进样系统组成。20 世纪 30 年代以来,这些组成随着光学、物理学、电子学和计算机的发展而迅速发展,从而也推动了 AES 的发展。下面分别叙述之。

1. 激发光源

激发光源的主要任务是提供给样品足够能量,使其去溶、蒸发、原子化并激发发光。光源的特性在很大程度上影响着 AES 的准确度、精密度和检出限。目前 AES 常用的激发光源有火焰、电弧、火花、等离子体光源和辉光放电。

(1) 火焰

火焰是用于 AES 的最古老的激发光源。最常用的为空气-乙炔火焰。由于其温度比较低(2500 K),激发能力差,只能激发电离电位较低的元素,如碱金属和碱土金属。利用空气-乙炔火焰时,碱金属和碱土金属的检出限在 0.000 1~0.002 mg/mL 范围,而其他电离电位较高的元素的检出限就较高,如 In、Bi、Zn 等分别为 0.2 mg/mL、2 mg/mL、50 mg/mL。利用温度比较高的氧化亚氮-乙炔火焰时,各元素的检出限有所降低,但由于易爆炸,操作不安全,其应用受到了限制。

(2) 电弧

电弧按照所用的电源类别可分为直流电弧和交流电弧。

电弧是一个在两个或多个电极间高电流密度和低压燃烧的放电。直流电弧的装置主要由电压为 220~380 V 的直流电源、电感、镇流电阻和由两个或多个电极组成的分析间隙组成。当施加直流电压于电极(最常用为石墨电极)上时,利用高频引燃产

生电弧后，两电极间的电压降为 50 V 左右，电流可在 2~30 A 范围调节。电弧的形状与电极形状和间隙、功率以及样品的组成有关。电弧温度约为 4 000~7 000 K，它取决于弧柱中元素的电离电位和浓度。直流电弧的优点是设备简单。由于持续放电电极头温度高、蒸发能力强、试样进入放电间隙的量多，故绝对灵敏度高，适用于定性分析以及难熔元素的定量分析。缺点是电弧不稳定、易漂移，因此重现性较差，弧柱较粗，自吸现象较严重。此外电弧温度取决于弧柱中元素的电离电位和浓度，基体效应比较严重。

交流电弧的装置主要由电压为 220 V 的交流电源、电感、可变电阻、由两个电极组成的分析间隙以及高频引燃电路组成。当施加交流电压于电极上时，利用高频引燃便可产生低压交流电弧。与直流电弧不同，其电极间隙需要周期性地点燃，低压交流电弧才能持续放电。因此必须要有一个引燃装置。

低压交流电弧的特点是具有脉冲性，电流密度比直流电弧大，因此电弧温度高，激发能力强；由于电弧稳定性好，分析的重现性和精密度比较好，适用于定量分析。缺点是由于交流电弧放电有间隙性，电极温度不如直流电弧电极温度高，蒸发样品能力稍差。

(3) 火花

火花一般指高压火花，火花发生器的装置主要由电压为 220V 的交流电源、高压变压器（可升至 8 000~12 000 V 高压）、电容、电感、可变电阻以及由两个电极（现代火花光源中待分析金属样品一般作上电极，金属钨或银棒作下电极）组成的分析间隙构成。在大气压下，当施加于两电极间的高电压达到分析间隙击穿电压时便产生火花。实际上，高压火花放电是一种电容放电过程，具有强大的电流脉冲。放电电流密度高达 $10^6 \sim 10^8$

A/cm^2 放电温度可达 $10\,000\text{ K}$ 以上。虽然如此, 由于放电持续时间只有几微秒, 且每个火花作用在电极上的面积很小, 直径只有 0.2 mm 左右, 因此电极头温度只有 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。现代的火花发生器都具有稳定间隙控制或旋转间隙控制等控制电路。因此有很好的稳定性, 适合于作定量分析。由于火花光源具有很强的激发能力, 大多数谱线为离子线, 一些难激发的元素可被激发。火花的缺点是灵敏度低, 且样品在做定量分析时需要有预燃时间。

(4) 等离子体光源

等离子体是由大量自由电子和离子组成, 并且在整体上表现为近似中性的电离气体。根据用于产生及维持等离子体的电场类别, 等离子体光源可分类为:

直流等离子体 (DCP)。它是由于施加直流电场于电极间而获得。实质上它是一种气体压缩的大电流直流电弧放电, 因此具有上面所提到的电弧的优缺点。

微波等离子体 (MWP)。它是由于施加微波场 (一般为 $2\,450\text{ MHz}$) 于谐振腔时获得。用于原子发射光谱分析的 MWP 可分为电容耦合等离子体 (CMP)、微波诱导等离子体 (MIP)、微波等离子体炬 (MPT)。后者是由金钦汉等于 1985 年^[11]提出, 是一种新型的类似于 ICP 炬管的微波等离子炬管。MWP 最大的特点是由于其激发能力高, 非金属元素的检出限比其他光源都要低。

电感耦合等离子体 (ICP)。它是通过负载线圈施加高频场时获得。由于 ICP 具有独特的性质, 它是目前应用得最为广泛的等离子体光源。以下重点介绍 ICP 光源。

ICP 光源是指高频电能通过感应线圈耦合到等离子体所得到的外观上类似火焰的高频放电光源。它是 Fassel^[12] 和 Green-

field^[13] 在 Reed 的等离子炬基础上于 20 世纪 60 年代中期提出的一种适用于 AES 的高能量激发光源。它是一种有效的蒸发-原子化-激发-电离器。因此它能够简单而有效地将样品气溶胶转变为自由原子、激发态原子、离子、激发态离子、分子离子及分子碎片。一旦生成了这些物种，便可通过它们的发射、吸收、荧光、质谱等向分析工作者提供大量的信息。

形成稳定的 ICP 必须具备三个基本条件：高频发生器（频率一般为 27 MHz 或 40 MHz）、工作气体（一般为氩（Ar）气）及能维持气体稳定放电的三层同心的石英炬管。图 1-1 是 ICP 形成的示意图。从图可见，用以

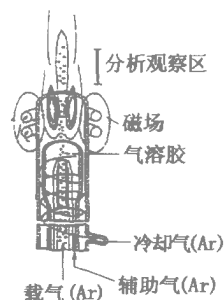


图 1-1 ICP 形成的示意图

冷却石英炬管的氩气沿切线方向进入最外层石英炬管，用以点燃 ICP 的辅助气体氩气通入中层管；作为载气的氩气通入中心管，把经过雾化器的试样溶液以气溶胶形式引入 ICP。

当感应线圈中有高频电流通过时，周围空间产生高频电磁场，磁力线为椭圆闭合曲线，在炬管内是轴向的。仅有高频电磁场产生还不能形成等离子体，需用 Tesla 线圈引发火花放电使少量氩气电离，产生电子和离子“种子”。这些带有电荷的“种子”会被电磁场加速，在炬管内沿闭合电路流动，形成涡流。由于涡流的热效应，气体温度上升，更多的气体被电离。此时，感应线圈就像一个高频变压器的初级线圈，等离子体相当于只有一匝的短路次级。高频能量通过感应线圈耦合给等离子体，形成可自持的等离子体。由于高频电流的趋肤效应和载气冲击双重作用的结果，ICP 炬具有环状结构形状，其重要特征是中心通道内电流密度几乎为零，样品气溶胶能通过此通道顺利地到达等离

于体中。环状结构是 ICP 具有优良分析性能的根本原因。

ICP 光源具有以下优点：

检出限低。ICP 是一个十分有效的蒸发、原子化、激发和电离源。ICP 气体温度可高达 $7\,000\sim 8\,000\text{ K}$ ，加上样品气溶胶在等离子体中心通道停留时间可长达 $2\sim 3\text{ ms}$ ，因此各类元素的检出限，一般在 $10^{-5}\sim 10^{-1}\mu\text{g/mL}$ 范围。可测定 70 多种元素。

基体效应较小。由于 ICP 的环状结构，中心通道内电流密度很低，此外电子密度较高，所形成的自由原子又处于惰性氩气体中，因此整个 ICP 放电性质一般不会随基体而发生明显变化。

自吸收效应小。ICP 为一光学稀薄光源，加上中心通道的温度比外层低，自吸收效应比电弧减弱很多。因此分析校正曲线动态范围可达 4~5 个数量级。

④ ICP 稳定性好。分析的精密度较高，相对标准偏差约为 1%。

⑤ 无电极污染。

ICP 作为 AES 的光源主要缺点是光谱干扰（指背景及谱线重叠干扰）比较严重。这是由于 ICP 具有很强的激发能力，绝大多数元素辐射丰富的原子与离子谱线。加上分子辐射、电子-离子复合辐射、杂散光等引起的连续辐射构成的背景干扰。

光谱干扰一直是 ICP-AES 实际应用的最大障碍。经过学者们的努力，对校正 ICP 光谱干扰已经有了一些行之有效的方法。背景干扰的校正方法有空白背景校正法和动态背景校正法；谱线重叠的校正方法有：强度差法、对照线法、干扰系数法以及化学计量学法。

随着计算机和应用数学的发展，利用化学计量学进行谱线

干扰校正的方法日益增多，如多元线性回归、自适应滤波法、卡尔曼滤波法、广义标准加入法^{[14]、[15]}以及多成分光谱拟合法等^[16]。

有关 ICP - AES 详细报道可看参考文献^[17]。

(5) 辉光放电光源

辉光放电光源 (GDL) 是一种低气压光源，它是当玻璃管内气压 $< 100 \text{ kPa}$ ，两端电极的电压达到击穿电压时，所产生的自持放电 (见图 1-2) 待分析样品一般作阴极。放电时样品通过原子和离子的轰击而被溅射，称为阴极溅射。在阴极附近可以获得辉光放电，其大小及强度与电流强度有关。GDL 有多种类型，如空心阴极灯、盖世勒 (Geissler) 灯 (主要是用以观察气体锐线光谱)。在 20 世纪 60 年代后期，格林姆 (Grimm) 设计了一种可容易插入光源的样品平面阴极，大大增强了阴极溅射作用，使更多的电极物质进入放电区。这一放电方法的改进，大大增强了这种光源在光谱分析中的实用性。格林姆辉光放电光源的最主要特点是发光稳定度高因而分析精密度好；能分层均匀溅射取样，可做表层、逐层分析^[18]。近年来，各种高强度的 GDL 不断涌现^[19] 磁场 GDL、射频 GDL、微波 GDL 以及同轴空心阴极 GDL 特别是射频 GDL (RF - GD) 的出现 大大降低了分析检出限，可分析金属和非金属样品，如玻璃和陶瓷材料等。大多数元素的检出限达几十 ng/mL 而精密度小于 0.1% 。RF - GDL 的另一个优点是，基体元素的原子化和激发不灵敏，基体效应比火花光谱分析小。可以预见 GDL 将有广阔的前途。

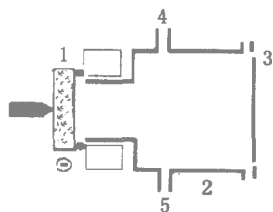


图 1-2 格林姆式辉光放电灯示意图

1—样品；2—放电池；3—石英窗；4—载气入口；5—抽气口

2. 光谱仪器

凡是能将光源辐射的光学光谱域电磁波分解为按波长顺序排列的光谱的仪器都统称为光谱仪。一般光谱仪都由入射狭缝、色散系统、光学成像系统（一般包括准直镜和成像物镜）组成。色散系统使各种波长的平行光束按波长顺序色散为单色平行光束，因此它是光谱仪的核心。光谱仪的质量取决于它的色散系统。

如果在光谱仪的焦面上装上一个感光板盒，则成了一台可以用感光板记录光谱的摄谱仪器，如在光谱仪焦面上装上第二个狭缝（称为出射狭缝），则成了一台可以分离出某一狭小波段的辐射的单色仪。如在光谱仪焦面上装上多个出射狭缝，则成了一台可以分离出好些狭小波段的辐射的多色仪或多道光谱仪。在多色仪后装上相应的光电倍增管，可同时测量多条谱线的强度，则成了可作快速 AES 定量分析用的光电直读光谱仪。

光谱仪器由于所用的色散元件不同，可分为棱镜光谱仪和光栅光谱仪。有关棱镜和光栅色散的原理请参考有关书籍^[20]。目前应用较广泛的是各种类型的光栅光谱仪，下面重点讨论之。

(1) 光栅

光栅是相当于排列在一个光学平面或凹面上的许多相距很近而又相互平行的等距等宽狭缝。光栅理论是以狭缝对辐射光衍射作用及多缝的干涉作用为基础的。光栅可用于几个 nm 至几百 μm 的整个光学谱域，而棱镜则很难找到 120 nm 以下和 60 μm 以上的适用材料。光栅还可以利用高谱级来达到棱镜难以达到的很高分辨率和色散率。目前除机械刻制光栅外，还有全息光栅（即用全息方法将两束相干光束所产生干涉条纹记录下来而制成）。其最大优点是杂散光极小，信噪比高。

光栅的特性主要由色散率和分辨率来表征。色散率是把不

同波长的光分散开的能力，它与光栅的刻划面积大小，刻槽总数和密度有关。分辨率是指按照瑞利准则能正确分辨出波长相差极小的两条谱线的能力。

(2) 平面光栅光谱仪

平面光栅光谱仪有透射式和反射式两种。由于制造精密的透射光栅比较困难，现在光栅光谱仪几乎都采用反射光栅。按照成像系统的不同，平面反射光谱仪又有各种不同的类型：

Ebert - Fastie 型光栅光谱仪。

Ebert - Fastie 型采用对称式成像系统，由一块大的凹面反射镜同时完成准直和聚焦作用，采用左右并排的入射狭缝和出射狭缝。入射光和衍射光（闪耀方向）都在光栅主截面上对称分布。

② Czerny - Turner 型光栅光谱仪。

Czerny - Turner 型采用两块凹面反射镜代替一块大反射镜，是对称式装置的变型。除了采用对称式装置外，还可采用非对称式装置。这种类型是目前最常用的。

Littrow 型光栅光谱仪。

Littrow 型由一个凹面反射镜完成准直和聚焦作用，衍射光沿入射光方向返回。以上光学结构只适用于单个波长的测定，谱线的选择是通过旋转光栅获得。因此需要有一个光栅驱动装置。Czerny - Turner 装置对于线性波长扫描是最为合适的。目前市面上用计算机控制旋转单道扫描光谱仪器均是使用 Czerny - Turner 装置。

(3) 凹面光栅光谱仪

在一凹球面镜表面上刻制而成的光栅称为凹面光栅。在凹面光栅光谱仪中，凹面光栅同时起着分光和聚焦作用。由于这种光谱仪只有一个反射面，入射光损失较少，对真空紫外区的检测

最合适。当将入射狭缝放置在一个直径为凹面光栅的曲率半径、并与光栅中心点相切的圆上时，所得的光谱亦将成像于这个圆上。这个圆称为罗兰圆（Rowland circle）。

凹面光栅光谱仪有五种，其中常用的为 Paschen - Runge 凹面光栅光谱仪。在这种装置中光栅、狭缝以及出射狭缝一起被安装在罗兰圆上。可以应用法线一边的谱级，也可以用整个罗兰圆。如用多个照相感光板，则可以在一次曝光记录到整个光谱。如果采用光电倍增管（PMT）为检测器，则可以按要求设置多个出射狭缝及相应的 PMT。光电直读多道光谱仪就是采用这种结构。

（4）中阶梯光栅光谱仪

美国 G. R. Harrison 于 1949 年提出了一种刻槽数目很少但分辨率极高的光栅，即中阶梯光栅（echelle）。中阶梯光栅刻槽数目一般为 80/mm 左右，它的高分辨率和色散率主要是由于使用高谱级数（如 75 级）和大的衍射角（如 $63^{\circ}26'$ ，是通过入射光落在阶梯光栅短的一面）获得。

由于使用较高谱级时，自由光谱区较窄（例如，对于 300nm 的波段来说，75 级光谱的自由光谱区仅有 0.4nm），为此须采用交叉色散法，即在中阶梯光栅光路的前方或后方加一个棱镜，由于阶梯光栅和棱镜交叉色散的结果，获得的光谱是互相垂直的两个方向上排布的二维光谱图。这种二维光谱可以在一个相对较小的面积上汇集大量的光谱信息，与 20 世纪 70 年代中期出现的二维电荷转移检测器件（CTD）结合组成了新一代的光谱仪器。

3. 检测器

检测器是一个换能器，其作用是将电磁辐射转换为电子，随后电流流向读数系统。一般情况下，光电流需要放大。在原子发

射光谱的发展过程中，感光板曾作为重要的检测器沿用了数十年。它具有换能器、放大器、记录器的综合功能，其最大的优点是可同时检测多辐射信号并永久保存。但其缺点较多，如动态范围只有两个数量级。显影、定影、测量谱线等过程很费时，测量的准确度较低。目前用于原子发射光谱的检测器主要有两类：光电检测器(PMT)和图像检测器。

(1) 光电倍增管

光电检测器(PMT)是由光阴极、阳极和多个倍增极(或称打拿极)构成。可以把它看成是一种具有多级电流放大作用的特殊电子管。PMT的主要优点是灵敏度高、动态范围较宽、可以测出很微弱的光信号、响应时间在 10^{-9} s范围内。此外,PMT输出的电流很容易被放大,并转换为可测量的电压信号。扫描单道光谱仪只用一个PMT作检测器。有时为了提高测定的灵敏度,可按需要配置对短波或长波灵敏的PMT。对多道光谱仪,则根据通道的数目配置相应的PMT数目。这种仪器一般称为直读光谱仪。直读光谱仪虽然可以同时给出多个谱线信号,但存在以下缺点:

由于光谱仪几何结构问题,通道数目最多不能超过65个通道。

不能随意更改生产厂已预先设定的波长通道,难以满足多变的分析任务的要求。

不能同时记录谱线周围的信号,因此难以分析谱线被干扰的情况。

每一个通道出射狭缝后都要安装一个PMT和一些反射镜,因此仪器结构复杂和庞大。

(2) 图像检测器

图像检测器(或称多道型检测器),不论是电子读出装置(如