

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,所有这些都是电磁辐射,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~0.4 μm	750~3 000THz	
可见光线		0.4~0.7 μm	430~750THz	
红外线	近红外	0.7~1.3 μm	230~430THz	
	短波红外	1.3~3 μm	100~230THz	
	中红外	3~8 μm	38~100THz	
	热红外	8~14 μm	22~38THz	
	远红外	14 μm ~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

$$P = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1-5)$$

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（即频率越低），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 eV	波 长 cm	辐射类型	光谱类型 (分析方法)	跃迁类型
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}			外层电子
4.1×10^0	3×10^{-5}	紫外	真空紫外吸收	分子振动
		可见	紫外吸收、发射、荧光 可见吸收、发射、荧光	
4.1×10^{-2}	3×10^{-3}	红外	红外吸收 拉曼光谱	分子振动
4.1×10^{-4}	3×10^{-1}	微波	微波吸收	
4.1×10^{-6}	3×10^1	无线电波	顺磁共振	磁诱导 自旋态
4.1×10^{-8}	3×10^3		核磁共振	

§ 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($10^{-14} \sim 10^{-10}$ 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。

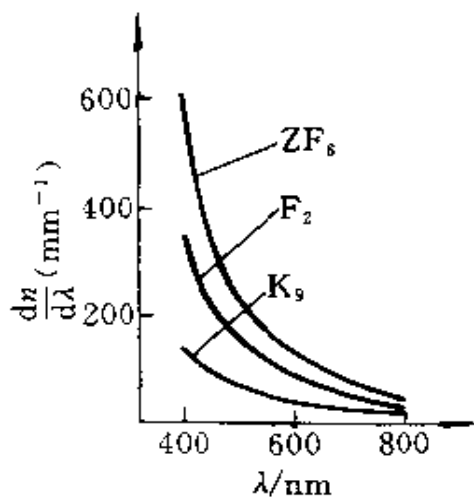


图 1-1 常用光学玻璃的色散率

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

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

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：

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

并且介质的色散率为

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

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。

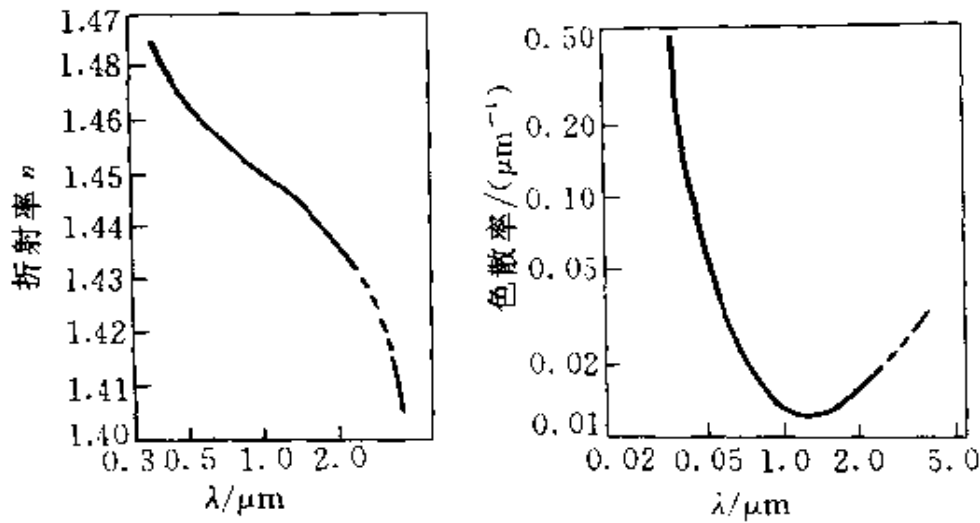


图 1-2 石英玻璃的折射率曲线

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

$$E_1 - E_0 = h\nu \quad (1-10)$$

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。

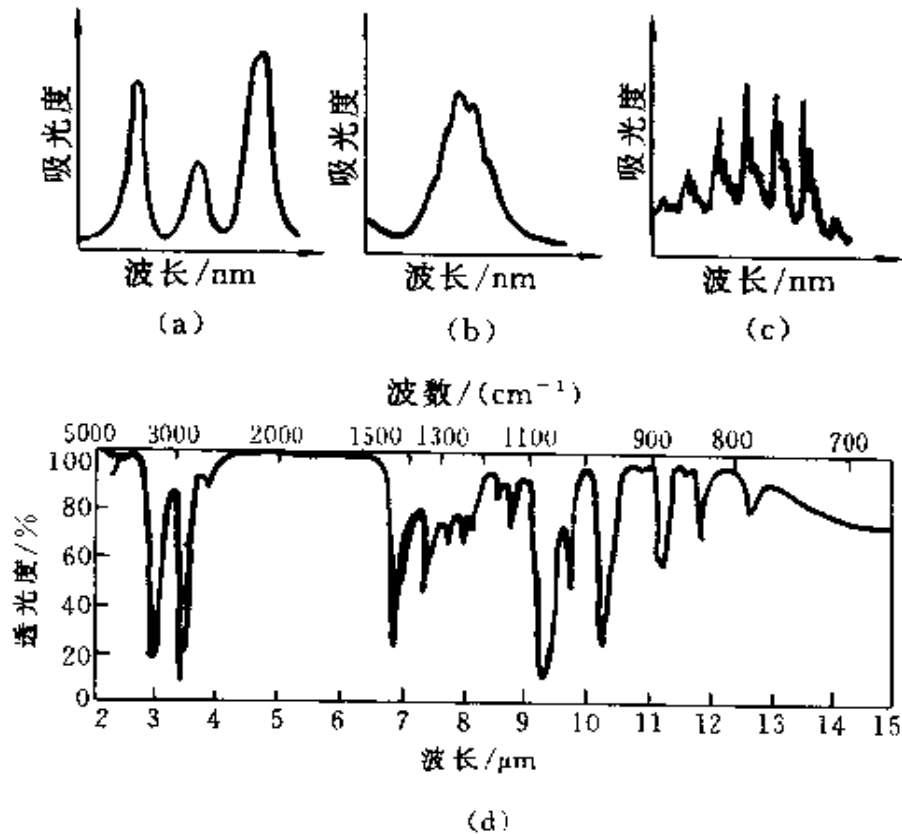


图 1-3 吸收光谱的性状

(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—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 dI 后由于物质中的吸收，光强度减为 I ，则

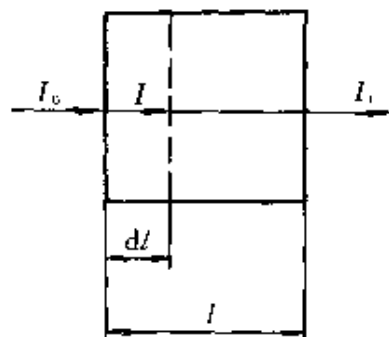


图 1-4 光吸收的数量关系

$$-dI = I - I_0$$

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

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

上式即是朗伯—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—比耳定律可写成

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

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

收峰的波长位置、各吸收峰的相对高度比例关系都不会变化，只是吸收峰的绝对高度随浓度而改变。因此，同种物质的吸收光谱曲线的形状是相同的。

②由式(1-15)可见，吸光度 A 与浓度 C 成正比关系。所以二份不同浓度的同种吸收物质，如果在某一波长处的吸光度相差一倍，则表示它们的浓度相差一倍。

吸光度 A 具有相加性，即在含有两种或多种吸收物质的混合物中，在某一波长处的总吸光度，等于其中各组份各自在该波长处吸光度的算术和

$$A = \sum_{i=1}^n a_i C_i l \quad (1-16)$$

吸光度具有加和性是对多元混合物进行分光光度定量分析的基础。

透射比与浓度不是线性关系。但在说明物质的透明状况时，透射比 T 是比较直观的数据，所以在实际工作中经常用到它。许多光谱仪器上常常同时给出 $T\%$ 与 A 的记录曲线或数字读数。

③吸收定律在一般的分析工作中是正确的，特别是在测定浓度较低的溶液而且入射光的单色性较好时，可以获得准确的分析结果。但在某些情况下其准确性会降低，甚至产生相当大的误差。影响吸收定律准确性的因素主要有：化学变化、光化学作用及仪器的精度等。

试样在测定过程中发生缔合、离解、电离、溶剂作用、互变异构及组成络合物等化学变化，对吸收定律的准确性具有明显的影响。在光的照射下，有不少物质会发生光化学作用而分解退色，有些物质在紫外线照射下发出荧光等，也会影响吸收定律的准确性。测量仪器的单色性、波长示数精度及杂散光等，都会使测量结果偏离吸收定律。因此在进行精确分光光度定量测试中，必须注意正确配制试样、选择适当的分析方法及测量仪器，才能保证朗伯—比耳定律的准确性。

应用朗伯—比耳定律进行测量时，为了保证测量精度，试样溶液的浓度不能过高或过低。计算表明，当 $T = 36.8\%$ ($A = 0.434$) 时，浓度测量的相对误差最小；当 $T = 70 \sim 10\%$ ($A = 0.155 \sim 1.00$) 范围内时，浓度测量的相对误差较小并且变化不大，一般为 2% 左右；当 $T < 10\%$ ($A > 1.00$) 或 $T > 70\%$ ($A < 0.155$) 时，浓度测量的相对误差都急剧增大。表 1-4 列出了不同透射比的溶液、采用不同精度的仪器测量时，浓度测量的相对误差值 $\Delta C/C$ 。其中 I 为用绝对误差为 $\Delta T = 0.5\%$ 的光度计测量的结果，II 为用绝对误差为 $\Delta T = 1\%$ 的光度计测量的结果。

表 1-4 透射率与浓度测量误差

透射比 $T/\%$	浓度测量相对误差 $\pm \frac{\Delta C}{C} \%$	
	I $\Delta T = 0.5\%$	II $\Delta T = 1\%$
95	10.2	20.5
90	4.74	10.6
80	2.80	5.60
70	2.00	4.00
60	1.63	3.26
50	1.44	2.88
40	1.36	2.72
36.8	1.36	2.72
30	1.38	2.76
20	1.55	3.10
10	2.17	4.34
5	3.50	6.70
2	6.38	12.70
1	21.9	43.8

§ 1.4 光谱分析的基本类型

按照物质与光的相互作用情况不同，光谱分析可分为：原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析、分子吸收光谱分析、喇曼光谱分析及荧光光谱分析等。

一、发射光谱分析

利用气体火焰、交流或直流电弧以及电火花等激发试样获得发射光谱，并进行分析的方法称为发射光谱分析。根据使用的仪器设备和检测方法的不同，发射光谱分析可分为以下几种方法：

1. 看谱分析法

采用电光源来供给能量，靠人的眼睛借助看谱仪对试样的发射光谱进行观测，根据观察被测元素的特征光谱性质作出定性分析和含量的判断，又称为目视法。目前可利用光电仪器来代替目视观测，提高了准确度，扩大了工作光谱范围。

2. 摄谱分析法

主要采用电光源提供能量，使用摄谱仪将发射的光分解为光谱，以感光照相记录下来，根据所拍摄的谱板并借助测量仪器检测谱线的特性，以确定试样中的化学成份。该方法的特点是：

分析速度较快：能同时将试样中多种元素的特征光谱一次记录下来，同时进行定性或定量分析。

分析灵敏度高：直接摄谱法测定，一般相对灵敏度为百万分之一数量级，绝对灵敏度可达 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{g}$ 。如果摄谱前对试样中的被测组分进行富集处理，相对灵敏度可达十亿分之一数量级，绝对灵敏度可达 10^{-11}g 。

分析准确度高：在被测组分的含量较低 ($\leq 1\%$) 时，其准确度可达到或优于化学分析的水平。

但是，摄谱分析法需要经过摄谱照相、暗室加工以及谱线测

量等多道程序，分析速度受到一定限制。

3. 光电直读光谱法

它所采用的光源与摄谱法相同，分光后的谱线（预先选择的分析线）的光信号转换成电信号，通过输出系统直接读出谱线的强度或分析结果。它的特点是：

分析速度快：有的仪器可在1~2分钟内同时测定合金中多种元素的含量。

分析准确度高：摄谱法的感光板及其测光过程一般要引入1%以上的误差，而光电直读光谱法的测量误差可降至0.2%以下，因此提高了测量的准确度。

测量的浓度范围大。

4. 火焰光度法

它的主要特点是以火焰为光源，将试样在火焰中原子化并激发后，再对发射光进行分光检测。通常用来测定碱金属和部分碱土金属。

二、原子吸收光谱分析

原子吸收光谱分析法是利用测定试样所产生的原子蒸汽对待测元素特定的和固定的波长的吸收，来确定试样中该元素浓度的一种方法。所用的光谱仪器，一般由锐线光源、原子化器、单色器、检测器及放大显示器等组成。该方法的优点较多，主要是：

灵敏度高：其绝对检出限量可达 10^{-10} g数量级（火焰法），甚至可达 10^{-14} g数量级（非火焰法），这对痕量元素的测量很有利。

准确度高：相对误差一般为0.1~0.5%左右。

选择性好，分析速度快。

用途广泛：在测定元素种类方面可直接测定70种元素，在测定含量范围方面，即能用于微量级和超微量级的分析，又能用于基体组分含量的测定。

三、分子吸收光谱分析

利用分析试样（固体、液体或气体）对辐射光源所发生的光谱的吸收现象（即吸收光谱）进行分析的方法称为分子吸收光谱分析法。从紫外至红外的光谱范围均可采用此类方法。

1. 紫外—可见吸收光谱分析法

在紫外与可见光谱范围内，按测量时所用光的“单色性”可分为分光光度法和比色法两种。

比色法是在可见光区域使用，用物体呈现不同的颜色来表征物质对相应波长光的吸收或反射。分光光度法是用单色性好的光束与物质相互作用而建立的分析方法，这种方法应用最广。其优点是：灵敏度高、选择性好、快速准确，并且通用性强。

2. 红外吸收光谱分析法

红外吸收光谱分析法是基于物质对红外光的吸收而建立起来的分析方法。红外光谱包括波长约从 $0.76\sim 1000\mu\text{m}$ 范围的电磁辐射，有实际应用意义的，大都在 $2.5\sim 50\mu\text{m}$ 范围内。这种分析法最重要和最广泛的作用是在于有机化合物的鉴定。对结构很复杂的化合物，可以准确、方便地测定出它的定性组成和结构。试样可以是气体、液体或固体，而且通常也不需要进行化学预处理。

四、喇曼光谱分析

将具有强单色谱线的光源照射某种液体时，在其垂直方向用光谱仪器可获得除激发谱线以外的一系列卫星谱线，这种现象称为喇曼散射。测定喇曼光谱的位置和强度，可鉴定试样的分子结构，这种方法称为喇曼光谱分析法。利用喇曼光谱即可进行定性分析，又可进行定量分析。

五、荧光光谱分析

荧光光谱分析是利用物质的荧光光谱进行各种化学分析和物

质研究的方法。荧光的激发有许多方法：光学的、X射线的、阴极射线的以及化学的方法等。荧光光谱分析主要是指利用光学频率的谱线激发物质发射荧光的分析。荧光光谱的强度和轮廓对于不同物质区别较大，并且与浓度（在含量较低时其强度与浓度成正比）及溶液的pH值有关。许多情况下荧光具有不同程度的偏振现象，研究其光谱的偏振程度有助于物质结构、化学成分与含量的分析。

荧光光谱分析的主要特点是：灵敏度高，同时选择性较好，可对多种元素进行定量或定性分析。因为荧光光谱带较宽且强度很弱，所以荧光分光光度计是强光的色散率较小的光谱仪器，并且都带有测偏振的附件。

第二章 光谱仪器的基本特性

§ 2.1 光谱仪器的基本组成

光谱仪器是进行光谱研究和物质的光谱分析的装置。它的基本作用是测定被研究的光（所研究的物质发射的、吸收的、散射的或受激发射的荧光等）的光谱组成，包括它的波长、强度、与轮廓等。为此，光谱仪器应具有的功能是：

把被研究的光按波长或波数分解开来；

测定各波长的光所具有的能量，得到能量按波长的分布；

把分解开的光波及其强度按波长或波数的分布显示、记录下来，得到光谱图。

要具备上述功能，一般光谱仪器的基本组成有：光源和照明系统、准直系统、色散系统、成像系统以及接收、检测显示系统。

一、光源和照明系统

光源可以是研究的对象，也可以作为研究的工具照射被研究的物质。在研究物质的发射光谱时，利用光源发生器如气体火焰、交流或直流电弧以及电火花等激发试样——被研究的物质来获得光谱，在这种情况下，光源是被研究的对象。在研究物质的吸收光谱、喇曼光谱或荧光光谱时，光源则作为工具用来照射被研究的物质。

照明系统是用来尽可能多地会聚光源射出的光能量，并传递给仪器的准直系统。不同的光谱分析技术和不同的接收检测系统对照明系统的要求也不同。但是，聚光本领要大，并且和仪器主体的相对孔径相匹配，保证能充满色散系统的通光口径，则是共同的要求。

二、准直系统

光谱仪器的准直系统一般由入射狭缝和准直物镜组成。入射狭缝位于准直物镜的焦平面上。对于仪器后面的系统而言，入射狭缝成为替代的、实际的光源，限制着进入仪器的光束。由狭缝处发出的光束经准直物镜后变成平行光束投向色散系统。

三、色散系统

色散系统的作用是将入射的复合光分解为光谱。经典光谱仪器采用的色散系统，按其作用原理可分为：

①物质色散：不同波长的辐射在同一介质中传播的速度不同，因而折射率不同，例如光谱棱镜。

②多缝衍射：不同波长的辐射在同一入射角条件下射到多缝上，经衍射后其衍射主极大的方向不同，如光栅。

③多光束干涉：一束包含各种波长的辐射在平板上被分割成多支相干光束，根据干涉光束互相加强的条件，各波长的干涉极大值位于空间上不同点，例如法布里—珀罗干涉仪。

另外，光学光谱区的滤光片（吸收滤光片、干涉滤光片、反射滤光片等）在光谱仪器中，主要起着辅助色散的作用，如消除衍射光栅的光谱级的重叠等。当要求较低时，可用成套的滤光片（如窄带干涉滤光片）作为色散元件组成色散系统。

四、成像系统

成像系统的作用是将空间上色散开的各波长的光束会聚在成像物镜的焦平面上，形成一系列的按波长排列的狭缝的单色像。由于被研究的物质不同，这种像有三种情况：线光谱、带光谱或连续光谱。

五、接收、检测和显示系统

这一部分的作用是将成像系统焦平面上的光谱能量接收，并检测光谱的强度、波长位置，并且显示成为光谱图或其它形式的数据输出。一般情况下，接收系统分为下列三类：

目视接收系统：接收元件是眼睛。采用目镜把成像物镜焦面上的谱线移到视网膜上，用眼睛进行比较测量。这种方法虽然简单，但无法将有关资料记录下来，且精度较低。

感光摄影接收系统：接收元件是光谱感光板。将感光板放在成像物镜的焦面上，直接摄取所需工作光谱范围内的谱线。例如摄谱仪的接收系统。

光电接收系统：接收元件为光电元件、热电元件或气体接收器、光声池等。将一个或多个出射狭缝放在成像物镜的焦平面上分离出所需要的谱线，将这些谱线（单色光束）的能量传递到光电转换元件上，变成电讯号后又经过放大、检测、记录得到光强随波长变化的谱图。目前，绝大多数的光谱仪器采用光电接收系统。应用光电接收系统扩大了能够检测的工作光谱范围；提高了测量的精度、灵敏度和速度；实现了数字化和自动化。同时为多种光谱技术，如干涉调制、阿达玛变换、相关光谱、光声光谱等

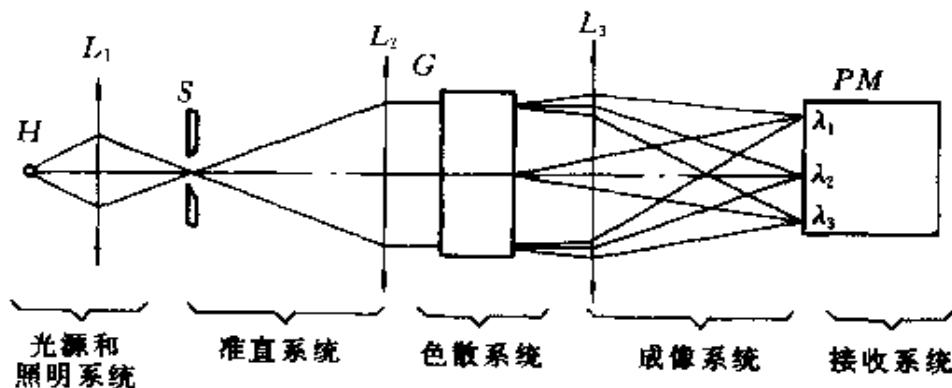


图 2-1 光谱仪器基本组成部分

H—光源； L_1 —聚光镜；S—狭缝； L_2 —准直物镜；G—色散元件； L_3 —成像物镜；PM—接收检测显示器

新技术的出现提供了可能性。

§ 2.2 光谱仪器的基本特性

光谱仪器的基本特性主要是：工作光谱范围、色散率、分辨率、光强度及工作效率等。

一、工作光谱范围

指使用光谱仪器所能记录的光谱范围。它主要决定于仪器中光学零件的光谱透射率或反射率、以及所采用的探测系统的光谱灵敏度界限。例如，玻璃棱镜光谱仪的工作光谱范围为 400nm~1000nm (实际可达到 2.5 μ m)，大于 1000nm 的波长范围应用红外晶体材料制造光学零件，小于 400nm 的波长范围要用石英或萤石来制造光学零件。改变光栅表面反射膜层的光谱反射率，反射式光栅可以用在整个光学光谱区。光电倍增管的光谱灵敏度界限只能达到 850nm 左右，红外波段则要求改用热电元件作为接收器。

二、色散率

对于经典的光谱仪器，色散率表明从光谱仪器色散系统中射出的不同波长的光线在空间彼此分开的程度，或者会聚到焦平面上时彼此分开的距离。前者可用角色散率表述，后者用线色散率表述。

1. 角色散率

表明二不同波长的光线彼此分开的角距离，定义为 $d\theta/d\lambda$ 。 $d\theta$ 为二不同波长的光线经色散系统后的偏向角之差； $d\lambda$ 为二光线的波长差。角色散率的单位是 rad/nm。角色散率的大小主要决定于色散系统的几何尺寸和它在仪器中的安放位置。

2. 线色散率

表明不同波长的二条谱线在成像系统焦平面上彼此分开的距

离，定义为 $dl/d\lambda$ 。 dl 为两条不同波长的谱线之间的距离； $d\lambda$ 为两条谱线的波长差。

线色散率的单位是 mm/nm 。在实用中，有时为了方便也可用上述数值的倒数来表示，称为线色散率倒数， $d\lambda/dl$ 。线色散率倒数的单位为 nm/mm 。

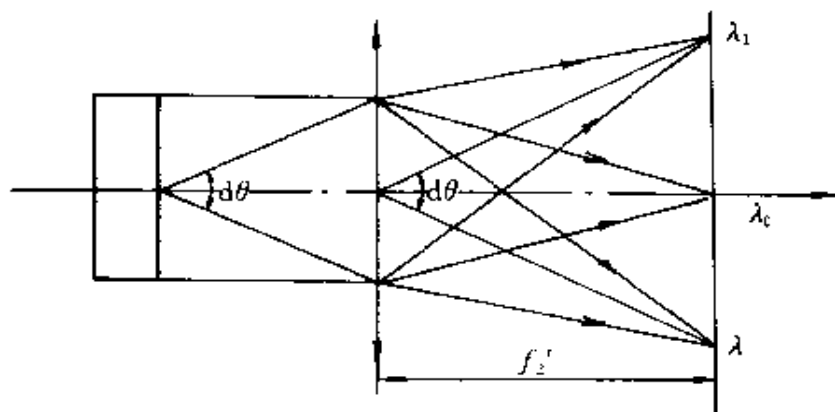


图 2-2 角色散率和线色散率的关系

由图 2-2 可知，在棱镜或光栅光谱仪器中，角色散率与线色散率的关系如下

$$\frac{dl}{d\lambda} = f'_2 \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (2-1)$$

式中 f'_2 为成像物镜的焦距。

如果实际成像面位置不在理想的高斯面 A 、 B 上，而是在倾斜的 $A'B'$ 处，如图 2-3 所示，设像面 $A'B'$ 与成像系统的光轴之间的夹角为 ϵ ，则

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{f'_2}{\sin \epsilon} \cdot \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (2-2)$$

由式 (2-2) 可知，当光谱仪器的成像面与成像系统的光

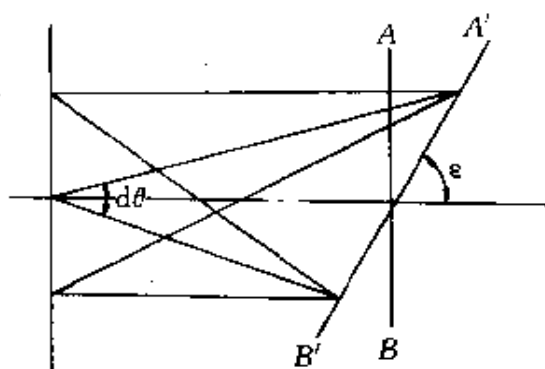


图 2-3 成像面倾斜时角色散率和线色散率的关系

轴倾斜时，线色散率为成像面垂直时的 $1/\sin\epsilon$ 倍。在棱镜摄谱仪中，成像物镜未消色差时，其成像面即与成像系统的光轴倾斜一个 ϵ 角。

在红外光谱区，通常用波数表示角色散率与线色散率。由于

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

所以有

$$d\bar{\nu} = \frac{d\lambda}{\lambda^2}$$

或
$$d\lambda = \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^2} \quad (2-3)$$

以波长和波数表示的角色散率与线色散率之间的关系为

$$\frac{d\theta}{d\bar{\nu}} = \lambda^2 \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (2-4)$$

$$\frac{dl}{d\bar{\nu}} = \lambda^2 \frac{d\theta}{d\lambda} f_2' \quad (2-5)$$

或者
$$\frac{dl}{d\bar{\nu}} = \lambda^2 \frac{d\theta}{d\lambda} \frac{f_2'}{\sin\epsilon} \quad (2-6)$$

由式 (2-2) 与 (2-6) 可知，光谱仪器的线色散率不仅与色散元件的角色散率成正比，而且与成像物镜的焦距成正比，与焦平面的倾斜角 ϵ 的正弦成反比。目前各国生产的小型 and 中型光谱仪的线色散率倒数约为 $(10 \sim 1) \text{ nm/mm}$ ，大型光谱仪的线色散率倒数约为 $(1 \sim 0.1) \text{ nm/mm}$ 。法布里—珀罗干涉光谱仪的线色散率倒数可达 $(0.01 \sim 0.001) \text{ nm/mm}$ ，甚至更大。

三、分辨率

分辨率是表明光谱仪器分开波长极为接近的二条谱线的能力，这是光谱仪器极为重要的性能指标。

两条光谱线能否被分辨，不仅决定于仪器的色散率，而且还和这两条谱线的强度分布轮廓及其相对位置有关，也与接收系统

有关。光谱线的强度分布轮廓是一个复杂的函数，它与谱线的真实轮廓、仪器的色散系统、所用狭缝的宽度、入射狭缝的照明情况及光学系统的像差等因素有密切的关系。

在图 2-4 中，(a)与(b)分别表示二对谱线波长差相等的情况下，由于各自的轮廓形状（图中虚线表示的轮廓）不同，致使合成后的谱线轮廓不同。(a)图中表示的两条谱线 λ_1 与 λ_2 是可分辨的，而(b)图中表示的两条谱线 λ_1 与 λ_2 是不可分辨的。

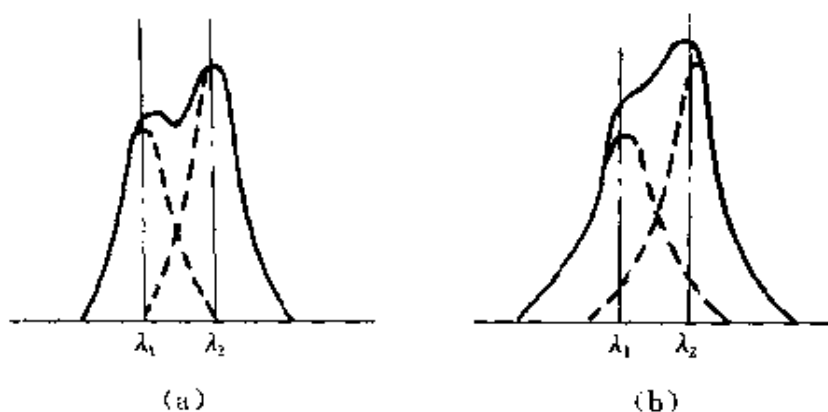


图 2-4 不同轮廓谱线对分辨率的影响

由于实际分辨率的问题很复杂，通常用瑞利(Rayleigh)提出的仅考虑衍射现象的分辨率—理论分辨率加以讨论。

瑞利认为，当两条强度分布轮廓相同的谱线的最大值和最小值相重叠时，它们能够分辨，如图 2-5 所示。瑞利准则有两条前提：①假设有两条谱线通过光谱仪器后，其强度分布轮廓完全相同；②假设接收器的灵敏度大于或等于 20%。这个假设接近于人眼的灵敏度。事实上，人眼的灵敏度为 10%~20%，感光板的灵敏度为 5%，而光电接收器一般小于 5%。

根据瑞利准则，理论分辨率 R 为

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \quad (2-7)$$

式中 $\delta\lambda$ ——可被分辨的二谱线波长差；

$\bar{\lambda}$ ——二谱线的平均波长。

实验证明，瑞利准则是要求过严的，但直到现在仍沿用着。在设计计算中可根据使用要求提出实际的分辨率，而后按经验乘以一定的放大系数，得出要求的理论分辨率作为确定色散系统的起始数据。

在棱镜或光栅光谱仪器中，一般都采用矩形孔径光阑，而根据矩孔衍射，每一谱线的衍射宽度用角度来表示是

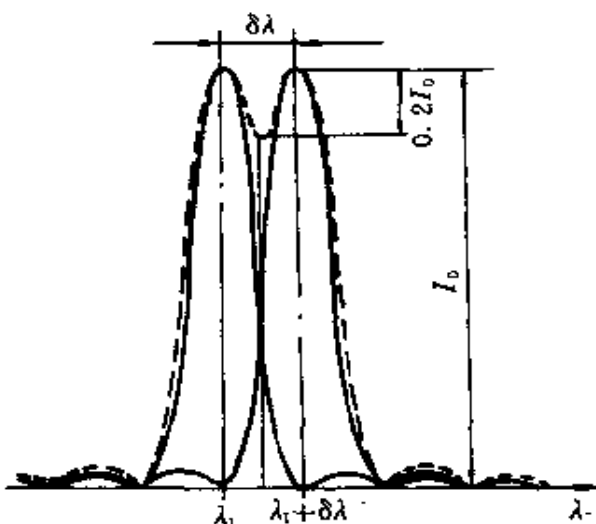


图 2-5 瑞利准则示意图

$$d\theta_0 = \frac{\lambda}{D'}$$

式中 D' 为孔径光阑宽度，也就是色散元件在色散平面内的有效孔径宽度，如图 2-6 所示。

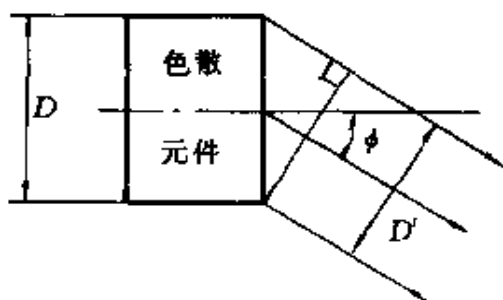


图 2-6 色散元件的有效孔径

二条波长差为 $\delta\lambda$ 的谱线，经光谱仪器色散后的角距离

$$d\theta = \frac{d\theta}{d\lambda} \delta\lambda$$

按照瑞利准则，当 $d\theta = d\theta_0$ 时两条谱线恰可分辨，则

$$\frac{\lambda}{D'} = \frac{d\theta}{d\lambda} \delta\lambda$$

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = D' \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (2-8)$$

由上式可知，棱镜或光栅光谱仪器的理论分辨率等于角色散率与有效孔径在色散平面内宽度的乘积。

一般中、小型的棱镜光谱仪的分辨率为 $10^3 \sim 10^5$ ，特大型棱镜光谱仪可达 1.4×10^5 。衍射光栅光谱仪的分辨率可达 5×10^5 ，而干涉光谱仪的分辨率可高达 5×10^7 。

四、光度特性

光度特性是表示光谱仪器传递光能量的本领，即表明辐射光源的光谱亮度和光谱仪器直接测得的光度数值之间的关系。

被光谱仪器测得的光度数值因接收器的性质不同而分成两类：一类是接收光的照度 E ；另一类是接收光能量 Φ 。感光板所接收的是照度数值，所以摄谱仪的光度特性用“照度光强度”表示；光电元件和眼睛所接收的是射入的总能量数值，所以光电光谱仪和看谱仪的光度特性用“光通量的光强度”表示。

光谱仪器的光度特性不但与仪器的参数有关，而且与光源的光谱特性有关，具体表达式在以后的章节中再加以讨论。

五、工作效率

光谱仪器的工作效率是它记录光谱的精度和速度的综合指标。这里所指的精度包括记录光谱波长的精度和光谱强度的精度，它和仪器的光强度、色散率、分辨率等因素有关。

记录光谱的速度是指从开动仪器到获到最后的测量或分析结果的时间。对于摄谱仪而言这段时间可能是几小时，而近代的光电光谱仪只需几分钟，甚至几秒钟。

从狭义而言，一般把光谱仪器的分辨率和光强度的乘积作为比较不同仪器工作效率的系数 η ，即

$$\eta = RP \quad (2-9)$$

式中 R —— 光谱仪器的分辨率；

P —— 光谱仪器的光强度。

§ 2.3 光谱仪器的分类

光谱仪器的种类很多，分类方法也很多，它与分类者的出发点有关。设计、制造者往往从仪器的原理、结构等方面进行分类；学者们则喜欢从使用和仪器特性等方面进行分类。

根据光谱仪器所采用的分解光谱的工作原理，它可以分成两大类：经典光谱仪器和新型光谱仪器。经典光谱仪器是建立在空间色散（分光）原理上的仪器；新型光谱仪器是建立在调制原理上的仪器，故又称为调制光谱仪。经典的光谱仪器依据其色散原理可将仪器分为：

- ①棱镜光谱仪；
- ②衍射光栅光谱仪；
- ③干涉光谱仪。

根据接收和记录光谱的方法不同，光谱仪器可分为：

- ①看谱仪；
- ②摄谱仪；
- ③光电光谱仪：又分为光电直读光谱仪、光电单色仪和分光光度计。

根据光谱仪器所能正常工作的光谱范围，光谱仪器可分为：

- ①真空紫外（即远紫外）光谱仪：工作光谱范围为 $6\sim 200\text{nm}$ 。由于大气对波长为 185nm 以下的光有强烈吸收，在此范围内工作的仪器内部要抽真空，光在真空中进行。
- ②紫外光谱仪：工作光谱范围为 $185\sim 400\text{nm}$ 。
- ③可见光光谱仪：工作光谱范围为 $380\sim 780\text{nm}$ 。
- ④近红外光谱仪：工作光谱范围从可见光区至 $2.5\mu\text{m}$ 。
- ⑤红外光谱仪：工作光谱范围为 $2.5\sim 50\mu\text{m}$ 。
- ⑥远红外光谱仪：工作光谱范围为 $50\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 。

根据仪器的功能及结构特点，光谱仪器也可以分为下列类型：

1. 单色仪

- ① 平面光栅单色仪；
- ② 凹面光栅单色仪；
- ③ 棱镜单色仪；
- ④ 双单色仪。

2. 发射光谱仪

- ① 火焰光度计；
- ② 看谱仪；
- ③ 摄谱仪；
 - a. 棱镜摄谱仪；
 - b. 平面光栅摄谱仪；
 - c. 真空紫外摄谱仪。
- ④ 光电光谱仪；
 - a. 光电析钢仪；
 - b. 单道扫描光谱仪；
 - c. 光量计；
 - d. 等离子光谱仪；
 - e. 中阶梯光栅光量计。
- ⑤ 谱线测量光谱仪。
 - a. 阿贝比长仪；
 - b. 光谱投影仪；
 - c. 测微光度计。

3. 吸收光谱仪器

- ① 真空紫外分光光度计；
- ② 可见分光光度计；
- ③ 紫外可见分光光度计；
 - a. 单光束紫外-可见分光光度计；
 - b. 双光束紫外-可见分光光度计；
 - c. 紫外-可见-近红外分光光度计。

- ④双波长分光光度计；
- ⑤ 红外分光光度计；
- ⑥ 原子吸收分光光度计。
 - a. 单光束原子吸收分光光度计
 - b. 双光束原子吸收分光光度计
- 4. 荧光光谱仪器
 - ①原子荧光光度计；
 - ②荧光光度计；
 - ③荧光分光光度计；
 - ④荧光检验器。
- 5. 调制光谱仪
 - ①傅里叶变换光谱仪；
 - ② 阿达玛变换光谱仪；
 - ③ 栅栏调制光谱仪。
- 6. 其他光谱仪器
 - ①激光喇曼光谱仪；
 - ②快速扫描光谱仪；
 - ③相关光谱仪；
 - ④ 光声光谱仪；
 - ⑤ 成像光谱仪；
 - ⑥ 多光谱扫描仪；
 - ⑦ 色度仪；
 - ⑧ 测色色差计；
 - ⑨ 白度计。

第三章 光谱仪器的色散系统

光谱仪器的核心部分是色散系统。光谱仪器的主要基本特性：工作光谱范围、色散率、分辨率和集光本领首先决定于色散系统的类型和性能。经典的色散系统，如棱镜系统、光栅系统等，得到了广泛的应用。本章将对棱镜及光栅的分光原理、基本特性和几何参数的关系进行分析，并简要地叙述色散系统常用的基本类型。

§ 3.1 棱镜系统

一、光谱棱镜的分光原理

1. 棱镜色散公式

1665年牛顿发现了光的色散现象，他令一束近乎平行的白光通过一块玻璃棱镜，在棱镜后的屏幕上得到一条彩色光带。经研究发现，各种透明介质具有不同的折射率，而同一种介质对于不同波长的光也有不同的折射率。这就是光谱棱镜能使不同波长的光分解开的原因。

图3-1所示是通过光谱棱镜主截面（光线在垂直于两折射平面的截面）的光路。它是一个顶角为 α 的等腰三角形的棱镜。在主截面上的光线入射到棱镜面上，折射后仍在主截面上。若波长为 λ 的一束平行光以 i_1 角

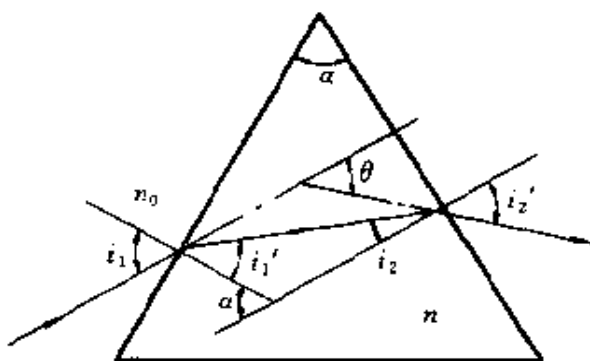


图3-1 棱镜主截面的光路图

射到棱镜的第一面上，光线在穿过它后发生折射， i_1' 和 i_2 分别为光线在第一面的折射角和第二面上的入射角， i_2' 为第二面的折射角。光束的入射方向和出射方向的夹角 θ 为偏向角。

折射定律为

$$\left. \begin{aligned} n_0 \sin i_1 &= n \sin i_1' \\ n_0 \sin i_2' &= n \sin i_2 \end{aligned} \right\} \quad (3-1)$$

如果棱镜置于空气中，周围介质的折射率 $n_0 \approx 1$ ，则(3-1)式可写为

$$\left. \begin{aligned} \sin i_1 &= n \sin i_1' \\ \sin i_2' &= n \sin i_2 \end{aligned} \right\} \quad (3-2)$$

由图可见

$$\alpha = i_1' + i_2 \quad (3-3)$$

$$\begin{aligned} \theta &= (i_1 - i_1') + (i_2' - i_2) \\ &= i_1 + i_2' - (i_1' + i_2) \\ &= i_1 + i_2' - \alpha \end{aligned} \quad (3-4)$$

将折射角与入射角之间的关系代入上式得

$$\begin{aligned} \theta &= i_1 + \arcsin(n \sin i_2) - \alpha \\ &= i_1 + \arcsin \left\{ n \sin \left[\alpha - \arcsin \left(\frac{\sin i_1}{n} \right) \right] \right\} - \alpha \end{aligned} \quad (3-5)$$

由式(3-5)可见，对于 α 角已定的光谱棱镜，当入射角 i_1 不变时，偏向角 θ 是折射率 n 的函数。因为 n 是波长 λ 的函数，所以 θ 随波长不同而不同。对于一束包含各种波长的复合辐射以 i_1 角入射到光谱棱镜面上，通过棱镜折射后，各波长对应的偏向角 θ 不同，即在空间上被分解开来。

对于所有透明材料，折射率 n 一般是随着波长的减小而增大的，即波长越短偏向角越大。

2. 最小偏向角条件

由(3-5)式可以看到，当入射光束是波长为 λ 的单色光时，偏向角 θ 是随着入射角 i_1 而变的。在 θ 随 i_1 的变化中，对于某一

个 i_1 值，偏向角有最小值 θ_{\min} 。

为求得产生最小偏向角的条件，将式 (3-4) 对 i_1 微分，得

$$\frac{d\theta}{di_1} = \frac{di_2'}{di_1} + 1$$

最小偏向角的必要条件是 $d\theta/di_1=0$ ，则

$$\frac{di_2'}{di_1} = -1 \quad (3-6)$$

将折射率关系式 (3-2) 微分后可得

$$\left. \begin{aligned} \cos i_1 di_1 &= n \cos i_1' di_1' \\ \cos i_2' di_2' &= n \cos i_2 di_2 \end{aligned} \right\} \quad (3-7)$$

将二式相除得

$$\frac{di_2'}{di_1} = \frac{\cos i_1 \cdot \cos i_2}{\cos i_1' \cdot \cos i_2'} \frac{di_2}{di_1'}$$

将式 (3-3) 微分，得 $di_2 = -di_1'$ ，并代入上式

$$\frac{di_2'}{di_1} = - \frac{\cos i_1 \cos i_2}{\cos i_1' \cos i_2'} \quad (3-8)$$

将此式代入 (3-6) 式，产生最小偏向角的条件就变为

$$\frac{\cos i_1 \cdot \cos i_2}{\cos i_1' \cdot \cos i_2'} = 1$$

将上式平方并利用 (3-2) 式则可变为

$$\frac{1 - \sin^2 i_1}{n^2 - \sin^2 i_1} = \frac{1 - \sin^2 i_2'}{n^2 - \sin^2 i_2'} \quad (3-9)$$

由上式可见，只有当 $i_1 = i_2'$ 时，(3-9) 式才成立。这就是说，光线在棱镜第一面上的入射角在数值上等于光线在第二折射面上的折射角，是偏向角有最小值的必要条件。此时光线在第一面上的入射线与第二面上的折射线是对称的。

在 $i_1 = i_2'$ 时有 $d^2\theta/di_1^2 = d^2i_2'/di_1^2 > 0$ ，所以上述必要条件，也是实现最小偏向角的充分条件。

这样，在最小偏向角的情况下

$$\left. \begin{aligned} i_1 &= i_2' \\ i_1' &= i_2 \\ i_1' &= i_2 = \frac{\alpha}{2} \end{aligned} \right\} \quad (3-10)$$

由图 3-2 可以看出,这时光路是完全对称的,在棱镜内部,光线是平行于棱镜底边传播的。

在棱镜光谱仪器的设计和使用中,最小偏向角位置极为重要。在设计和使用棱镜光谱仪器时,都是使色散棱镜(对某个中间波长)处于最小偏向角位置上工作的。因为这样做有下列优点:

光路对称时,棱镜产生的像差(如球差和像散)最小,可使谱线成像质量好,分辨率高。

光路对称时,棱镜不产生附加的横向放大率(对一个满足条件的特定波长而言)。

在一定的孔径时,可使有效棱镜的形状对称,尺寸最小。

光路对称便于设计和使用方便。

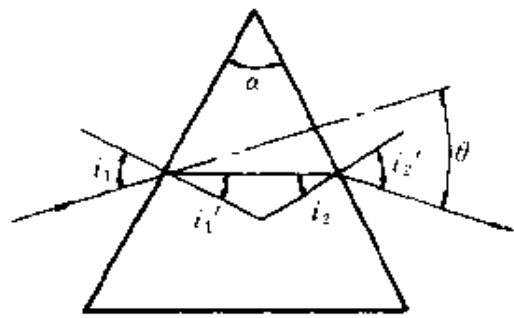


图 3-2 光线以最小偏向角条件通过棱镜

二、光谱棱镜的基本特性

棱镜光谱仪器的基本特性,首先决定于棱镜系统的色散率、分辨率、横向放大率及光谱线的弯曲等基本特性。棱镜系统的这些特性又决定于棱镜系统的几何尺寸和材料,并与棱镜系统的装置位置有关。

1. 光谱棱镜的角色散率

由色散棱镜的分光原理知,不同波长的色光经过棱镜后有不同的偏向角 θ 。偏向角的微小增量 $d\theta$ 与波长的微小增量 $d\lambda$ 之比,即 $d\theta/d\lambda$ 称为棱镜角色散率。

将 (3-4) 式中的 i_1 和 α 作为常量,然后对波长进行微分,得

角色散率

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{di_2'}{d\lambda} \quad (3-11)$$

由于

$$\begin{aligned} \sin i_2' &= n \sin i_2 = n \sin(\alpha - i_1') \\ &= n(\sin\alpha \cos i_1' - \cos\alpha \sin i_1') \end{aligned} \quad (3-12)$$

$$\cos i_1' = \sqrt{1 - \sin^2 i_1'} = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i_1}{n^2}} \quad (3-13)$$

将 (3-13) 式代入 (3-12) 式

$$\begin{aligned} \sin i_2' &= n \left[\sin\alpha \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i_1}{n^2}} - \cos\alpha \frac{\sin i_1}{n} \right] \\ &= \sin\alpha \sqrt{n^2 - \sin^2 i_1} - \cos\alpha \sin i_1 \end{aligned}$$

将上式两边对 n 微分

$$\cos i_2' \frac{di_2'}{dn} = \frac{\sin\alpha \cdot 2n}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 i_1}} = \frac{n \sin\alpha}{n \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i_1}{n^2}}} = \frac{\sin\alpha}{\cos i_1'}$$

$$\text{则} \quad \frac{di_2'}{dn} = \frac{\sin\alpha}{\cos i_1' \cos i_2'} \quad (3-14)$$

角色散率

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{di_2'}{d\lambda} = \frac{di_2'}{dn} \frac{dn}{d\lambda}$$

将 (3-14) 式代入上式得

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{\sin\alpha}{\cos i_1' \cos i_2'} \frac{dn}{d\lambda} \quad (3-15)$$

式中 $dn/d\lambda$ 是制造棱镜材料的色散率，它表示介质的折射率随波长变化的程度。

公式 (3-15) 是棱镜色散率的一般表达式，可适用于入射光束以任何角度射到棱镜上的情况，当然也适用于棱镜位于最小偏向角的情况。对于后者，还可以直接用棱镜的折射顶角 α 来表达。

当棱镜对于某一波长而言，处于最小偏向角时，将 (3-10) 式的角度关系代入 (3-15) 式，则

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2\sin\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2\frac{\alpha}{2}}} \frac{dn}{d\lambda} \quad (3-16)$$

角色散率公式 (3-15) 与 (3-16) 都是对一个棱镜而言的，如果有一系列棱镜依次排列，则这些棱镜系统的总角色散率是每一个棱镜角色散率的代数和。当有 m 个相同棱镜依次排列均处于最小偏向角的位置，则总的角色散率为

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2m \sin\frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2\frac{\alpha}{2}}} \frac{dn}{d\lambda} \quad (3-17)$$

由上式可以看到，光谱棱镜的角色散率与棱镜的折射顶角 α 、制造棱镜所用介质的折射率 n 、材料的色散率 $dn/d\lambda$ 以及光线射入棱镜的角度、棱镜个数等因素有关。

增加三棱镜角色散率可以通过减小光线的入射角，增加折射顶角、材料的折射率和色散率等途径来达到。

由 (3-8) 式可得

$$di_2' = - \frac{\cos i_1 \cos i_2}{\cos i_1' \cos i_2'} di_1$$

由上式可见，随着入射角 i_1 的减小，出射角 i_2' 逐渐增大，而且增大的速度比 i_1 减小的速度快。这种增大不是无限的，它直接受到边缘光线被底面反射的威胁，增加了仪器的杂散光。

由 (3-16) 式可见，三棱镜的角色散率与折射顶角 α 和折射率 n 有关。因此，为了得到较大的角色散率，折射顶角 α 应尽量增大，并尽量选用折射率较大的材料来制造棱镜。但是，这种增大受到光线全反射定律的约束，这个全反射条件是

$$\sin \frac{\alpha}{2} < \frac{1}{n}$$

由于材料短波的折射率较大，所以它产生反射时所对应的三棱镜折射顶角 α 较小，在设计光谱棱镜时，应当首先考虑短波光线是否能通过棱镜。根据不同的光学材料和工作光谱范围，一般棱镜的折射顶角为 $60^\circ \sim 67^\circ$ 。

以上三种增加棱镜角色散率的办法是有限的，在实际工作中往往是利用增加棱镜的数量来达到增加角色散率的目的。

要求得以 λ_1 和 λ_2 为限的波段范围内在空间所展开的角宽度，可以利用公式 (3-17) 近似计算

$$\Delta\theta = \frac{2m \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \Delta n \quad (3-18)$$

式中

$$\Delta n = n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$$

$$n = \frac{n_{\lambda_1} + n_{\lambda_2}}{2}$$

在可见光区和近红外区，光学玻璃是最常用的材料。对于光学玻璃，我们可以采用下列经验公式(哈特曼 Hartman 公式)来计算其折射率

$$n_\lambda = n_0 + \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)\alpha_1} \quad (3-19)$$

式中 n_λ 为波长 λ 时的折射率；而 n_0 、 C 、 λ_0 和 α_1 则是一些常数，对不同的玻璃，它们的数值不同。在可见光区可取 $\alpha_1 = 1$ ，这时计算出的 n 值误差小于 $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ ，可以忽略不计，则

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{-C}{(\lambda - \lambda_0)^2} \quad (3-20)$$

例：一个重火石玻璃制造的棱镜， $\alpha = 60^\circ$ ，已测得

$$\lambda_1 = 404.68\text{nm} \quad n_1 = 1.69005$$

$$\lambda_2 = 435.86\text{nm} \quad n_2 = 1.68030$$

$$\lambda_3 = 486.13\text{nm} \quad n_3 = 1.6691$$

将上列数据代入 (3-19) 式, 可解得常数值为

$$\lambda_0 = 203.457\text{nm}, C = 146.2336, n_0 = 1.61738$$

对于 435.86nm 波长的光, 材料的色散率与棱镜的角色散率分别为

$$\begin{aligned} \frac{dn}{d\lambda} &= \frac{-C}{(\lambda - \lambda_0)^2} = \frac{-146.2336}{(435.86 - 203.46)^2} \\ &= -2.708 \times 10^{-4}/\text{nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{d\lambda} &= \frac{2\sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \frac{dn}{d\lambda} \\ &= \frac{2\sin \frac{60^\circ}{2}}{\sqrt{1 - (1.68030 \cdot \sin \frac{60^\circ}{2})^2}} \times (-2.708 \times 10^{-4}) \\ &= -4.993 \times 10^{-4} \text{ rad/nm} \end{aligned}$$

2. 光谱棱镜的分辨率

如前所述, 两条谱线波长的平均数与这两条刚好能分辨开的谱线之间的波长差之比, 称为光谱棱镜的分辨率, 即 $R = \lambda/d\lambda$ 。在分析棱镜的分辨率与其几何参数的关系时, 假定整个光谱仪器的光学系统是理想的, 即无像差存在, 狭缝无限细, 棱镜是整个光学系统的孔径光阑。此时棱镜的分辨率决定了整个光学仪器的理论分辨率。

设含有二个波长其波长差为 $d\lambda$ 的一束平行光以满足最小偏向角条件通

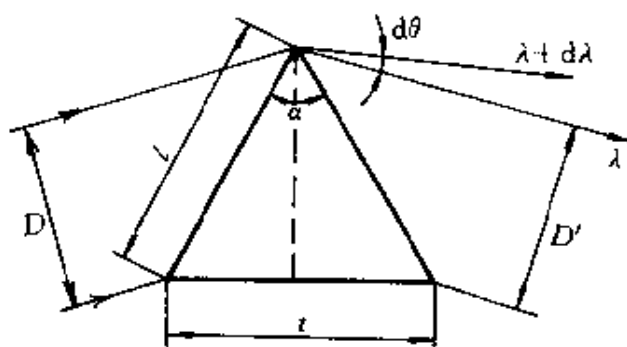


图 3-3 光谱棱镜的分辨率

过如图 3-3 所示棱镜，经色散后，其角距离为

$$d\theta = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} dn = \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\cos i_1} dn$$

从衍射角度看，由棱镜矩孔衍射所决定的最小分辨角为

$$d\theta_0 = \frac{\lambda}{D'} = \frac{\lambda}{l \cos i_1}$$

而

$$t = 2l \sin \frac{\alpha}{2}$$

则

$$d\theta_0 = \frac{\lambda}{l \cos i_1} = \frac{2\lambda \sin \frac{\alpha}{2}}{t \cos i_1}$$

经棱镜色散后分解开的二个波长的光束，在光谱仪器焦面上成像后，要能够分辨得开，根据瑞利判据，则色散后的角距离至少必须等于由衍射决定的最小分辨角，即

$$d\theta = d\theta_0$$

$$\frac{2 \sin \frac{\alpha}{2}}{\cos i_1} dn = \frac{2\lambda \sin \frac{\alpha}{2}}{t \cos i_1}$$

两边除以 $d\lambda$ 并整理可得

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{1}{t} \frac{\lambda}{d\lambda}$$

则棱镜的分辨率为

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = t \frac{dn}{d\lambda} \quad (3-21)$$

如果有 m 个棱镜均位于最小偏向角位置，则

$$R = mt \frac{dn}{d\lambda} \quad (3-22)$$

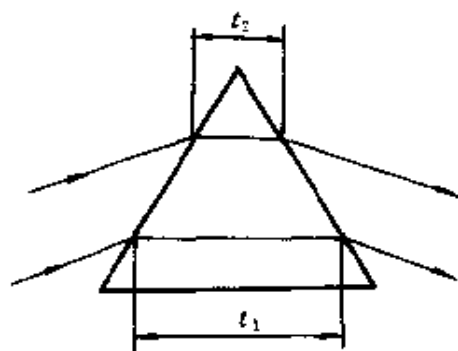
由 (3-22) 式可见，棱镜的分辨率只与制造棱镜的材料色散率和棱镜底边的长度有关。要增大棱镜的分辨率，可以增大棱

镜底边长度 t ；选用介质色散率 $dn/d\lambda$ 大的材料制造棱镜，也可以增加棱镜的个数。

应该注意到，只有当光束充满棱镜时，才能应用公式 (3-21) 计算棱镜的分辨率。对于如图 3-4 所示的情况，计算公式为

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = (t_1 - t_2) \frac{dn}{d\lambda}$$

(3-23) 图 3-4 光束未充满棱镜口径



从式 (3-17) 与 (3-22) 可知，棱镜的分辨率与角色散率之间没有一确定的从属关系。

3. 光谱棱镜的横向放大率 (角放大率)

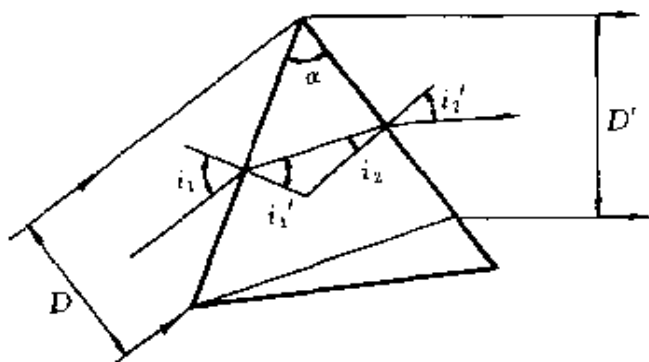


图 3-5 棱镜的横向放大

当光束不是以最小偏向角条件通过光谱棱镜时，出射角 i_2' 不等于入射角 i_1 ，出射光束的口径 D' 也不等于入射光束口径 D ，如图 3-5 所示。这种现象称为光谱棱镜的横向放大，也称为角放大。

棱镜的横向放大率 γ 可表示为出射角与入射角增量之比，由 (3-8) 式得

$$\gamma = \frac{di_2'}{di_1} = - \frac{\cos i_1 \cos i_2}{\cos i_1' \cos i_2'} \quad (3-24)$$

由 (3-24) 式可知，对于折射顶角 α 已定的棱镜， γ 是随入射角 i_1 增加而减小的。当棱镜处于最小偏向角位置时， $i_1 = i_2'$ ， $i_1' = i_2$ 此时横向放大率 $\gamma = 1$ 。在实际光学仪器中，棱镜只对一种波长而言是处于最小偏向位置，所以只对这一波长有横向放大率等于 1，对其他各种不同波长的光束，由于各面的折射角都不同，

所以它们的角放大率也都不同。

4. 光谱棱镜非主截面的色散——光谱线弯曲

在棱镜光谱仪器中，光谱线是入射狭缝的像。如果狭缝为直缝，而在焦平面上却会得到一条弯曲的光谱线，弯曲的方向朝向短波方向；并且愈是波长短的谱线弯曲愈厉害。这表明沿着狭缝高度的不同，即使同一波长的光束，其色散率也是不同的。

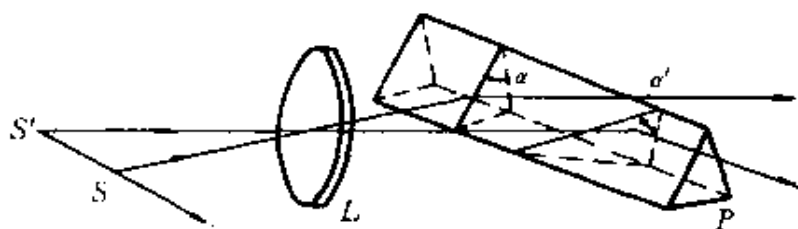


图 3-6 狭缝中心和端点的光路

产生谱线弯曲的原因在于：从狭缝中心射出的光线经准直镜后变成平行光束（平行于光轴），它们是在棱镜的主截面内通过的；狭缝有一定的高度，从离开狭缝中心任意高度 S' 点射出的光束，经准直镜后成为与光轴交角 ξ 的倾斜平行光束射到棱镜上，因此，不是通过棱镜的主截面，而是在倾斜截面上折射的。由图 3-6 可见，倾斜面上的折射顶角 α' 总是大于主截面上的折射顶角 α 。根据前面推导的角色散率公式 (3-15) 可知，由 S' 点发出的光束其偏向角和色散率都要大于狭缝中点 S 发出的，所以它在焦面上的像点位置相对于狭缝中点的像点就会产生一个位移。 S' 点离中心愈远，位移量愈大，而且这位移是朝向光谱的短波方向，光谱线成为两端朝短波方向弯曲的曲线。

谱线弯曲的曲率半径 R 计算公式为

$$R = \frac{f_2' n \cos i_1' \cos i_2'}{(n^2 - 1) \sin \alpha} \quad (3-25)$$

式中 f_2' ——光谱仪器成像物镜的焦距；

n ——棱镜材料的折射率；

α ——棱镜折射顶角。

上式是一个一般式，如果棱镜对于某波长的光束处于最小偏向角位置，则该波长的光谱线的曲率半径简化为

$$R = \frac{f_2' n^2}{2(n^2 - 1)} \text{ctg} i \quad (3-26)$$

或

$$R = \frac{f_2' n^2}{2(n^2 - 1)} \frac{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}}{\sin \frac{\alpha}{2}} \quad (3-27)$$

由上式可见，棱镜材料的折射率愈大，同一波长其光谱线的曲率半径越小，棱镜一定时，波长越短的光束其光谱线弯曲得越厉害。

三、光谱棱镜的基本类型

为了满足光谱工作的不同需要，出现了各种不同类型的棱镜，常用的基本类型介绍如下。

1. 简单三棱镜

这是一种最简单常用的光谱棱镜，当用火石玻璃为棱镜的材料时，一般做成折射顶角为 60 度的等腰三角形。采用这种棱镜时，一般都是使仪器的工作光谱范围的中间平均波长以满足最小偏向角的条件通过棱镜。

2. 李特洛棱镜

这是一块顶角为 30° 的直角自准直分光棱镜，如图 3-7 所示。在其长直角面上镀有一层全反射膜层，构成反射镜。入射光进入棱镜后又沿原方向返回射出，从色散的作用看，它的作用等效于一个简单的 60° 三棱镜，在大型摄谱仪中广泛应用。

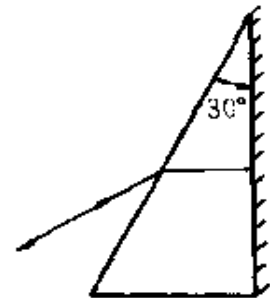


图 3-7 李特洛棱镜

3. 科纽棱镜

这是用石英晶体制造的一种三棱镜，用于透过 200nm ~ 400nm 波段的近紫外光谱，如图 3-8 所示。为使以最小偏向角位置通过的光束不受石英晶体双折射和旋光性的影响，它是用两块顶角为 30° 、分别为左旋和右旋的直角棱镜胶合而成，晶体光轴和底边平行，对于中型石英摄谱仪而言，不平行度约为 $1' \sim 3'$ 。整个棱镜的共同晶轴与底边的不平行度在装校时可以得到补偿。

4. 直视光谱棱镜

能够使光线色散，而工作光谱范围的中间波长的光束的偏向角为零的棱镜系统，称为直视棱镜。此种系统类型较多，这里简单介绍一种常用的阿米西直视棱镜。

它是由三块棱镜胶合而成的，如图 3-9 所示。两侧的两块是用低折射率的冕牌玻璃制成，中间一块用高折射率的火石玻璃制成。各块棱镜的色散是互相反向的，因而互相抵消一部分，所以整个阿米西系统的色散一般不很大。如果中间的棱镜用折射率很大的材料制成，使 D 光线为中间平均波长，则 C 光线与 F 光线的谱线的角距离可达 $4^\circ 45'$ 的程度；如果用五块、七块组成，则还可以大一些。

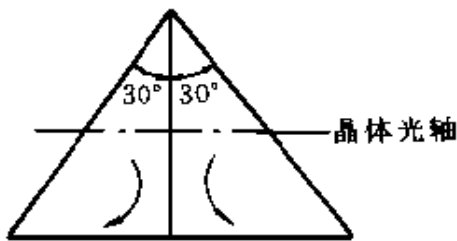


图 3-8 科纽棱镜

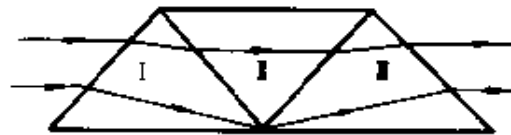


图 3-9 阿米西棱镜

这种棱镜常用于一些小型的、便携式的或直接用眼睛观察的光谱仪器中，由于中间平均波长的偏向角为零，使仪器结构紧凑，使用方便。

5. 阿贝恒偏向棱镜

这是用两块 30° 直角棱镜胶合在一块 45° 直角棱镜的直角面

上构成的光谱棱镜,如图 3-10 所示。出射光束与入射光束的交角恒等于 90° 。这种棱镜多用于工作在可见光谱范围的单色仪中,转换波长时使棱镜绕 AD 中点 O 的垂轴旋转。

为了避免过大的吸收损失,中间的全反射棱镜往往用低折射率的、在该工作光谱范围内吸收小的材料制成。为了消除胶合层对光的散射、对光的吸收及减小角度误差,有时也可用整块高色散率玻璃制成,如图 3-11 所示。

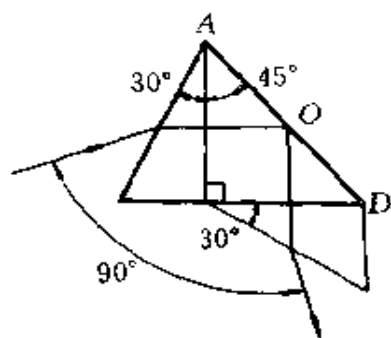


图 3-10 阿贝恒偏向棱镜 I

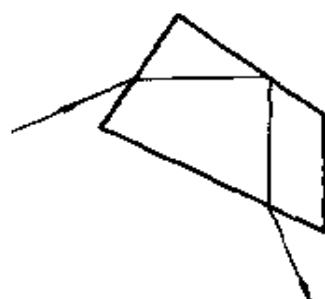


图 3-11 阿贝恒偏向棱镜 II

6. 瓦茨沃斯棱镜系统

瓦茨沃斯提出的一种恒偏向棱镜—平面镜色散系统。它是由一块简单三棱镜与平面反射镜固定在一起而组成的,如图 3-12 所示。设反射镜与三棱镜顶角平分线的夹角为 φ ,当平行光以最小偏向角条件通过棱镜后,再经反射镜反射,反射光束方向和入射棱镜的光束方向的夹角 θ 恒定,且

$$\theta = 180^\circ - 2\varphi \quad (3-28)$$

由上式可见,只要保持 φ 不变,则总偏向角 θ 也不变,而且当入射光线光轴的空间位置不变时,出射光线光轴的空间位置也不变。当 $\varphi=0$ 时,瓦茨沃斯系统就变成自准直棱镜了。当 $\varphi=90^\circ$ 时,则 $\theta=0$,这时入射光线的方向不变。根据 φ 角的不同可以组成各种不同总偏向角的系统。

图 3-13 是采用瓦茨沃斯恒偏向棱镜系统的一种单色仪光学

系统图。只要棱镜与平面反射镜一起绕通过 O 点的垂轴转动，就可以使不同波长的光线以最小偏向角位置通过系统射出。 O 为折射棱镜顶角的平分线与平面镜延长线的交点。

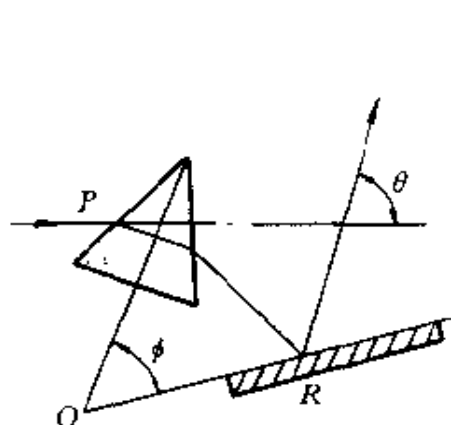


图 3-12 瓦茨沃斯恒偏向棱镜
——反射镜系统

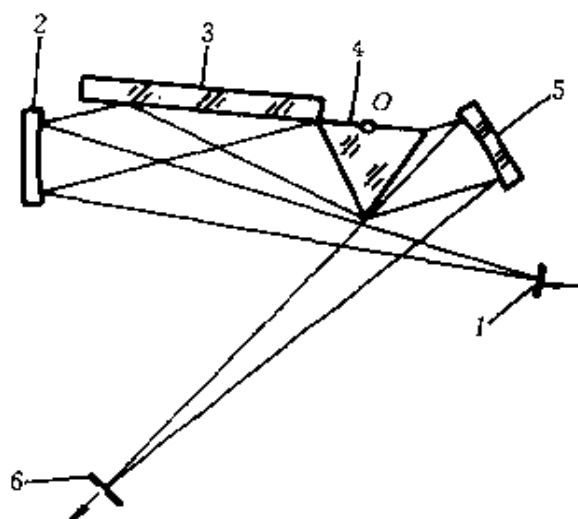


图 3-13 单色仪光学系统图
1—入射狭缝；2—准直镜；3—反射镜；
4—色散棱镜；5—聚焦镜；6—出射狭缝

7. 阿贝棱镜系统

为了增加阿贝棱镜的色散率和分辨率，在它的前后各增加一块 60° 角的三棱镜组成了阿贝棱镜系统（见图 5-5）。为了保证系统的入射光轴与出射光轴为 90° 不变，中间波长的光束通过各棱镜时，必须保证处于最小偏向。因此，保证各棱镜的相对关系是设计阿贝棱镜系统的重要问题。当需要更换中间波长时，各棱镜必须绕着轴 O_1 、 O_2 和 O_3 分别进行转动，并且棱镜 III 的转动速度为棱镜 I 和 II 的三倍。在选择旋转轴 O_1 、 O_2 和 O_3 时，必须考虑到尽量使中间波长的轴上光线对棱镜的入射点和出射点变动最小，并尽量减小光线的被截现象。

四、光谱棱镜的材料

制造棱镜的材料按其性质不同可分为三大类：光学玻璃、石

英晶体和其它晶体。对制造光谱棱镜材料的技术要求主要有如下五点：光谱透明区、色散率、光学均匀性、双折射和化学稳定性。

在制造光谱棱镜材料中，找不到一种材料对整个光学光谱区都是透明的。每一种材料都有一定的光谱透明区，即只能透过一定波长范围的光线。表 3-1 列出常用材料的最佳光谱范围。

由 (3-15) 式可知，棱镜的角色散率与材料的色散率 $dn/d\lambda$ 成正比。为了提高角分辨率，应尽量选用色散率大的材料来制造棱镜。例如，制造光谱棱镜常用火石玻璃而不用冕牌玻璃。

材料的光学均匀性是指其内部折射率的变化程度。折射率变化小，则光学均匀性好。

玻璃内部的应力、石英的双折射和旋光作用等均可以产生双折射，其结果必然影响谱线的清晰度，甚至严重的会产生双线。因此对材料的内应力要提出一定的要求。

表 3-1 常用棱镜材料的适用光谱范围

材料名称	适用光谱范围	材料名称	适用光谱范围
光学玻璃	360nm~2.5 μ m		3 μ m~7 μ m
熔融石英	200nm~2.5 μ m	氯化钠(NaCl)	200nm~400nm
石英晶体	200nm~600nm		2.5 μ m~15 μ m
	2 μ m~3.5 μ m	氯化钾(kCl)	200nm~400nm
萤石(CaF ₂)	130nm~200nm		2.5 μ m~20 μ m
	2 μ m~9 μ m	溴化钾(kBr)	10 μ m~25 μ m
氟化锂(LiF)	110nm~200nm	KRS-5	25 μ m~40 μ m
	2 μ m~5 μ m	碘化铯(CsI)	25 μ m~50 μ m
氟化钠(NaF)	130nm~200nm		

化学稳定性是材料在大气的酸、碱、盐的化学作用下的稳定性，在仪器设计中应加以注意。

下面把几种最常用的光谱棱镜的材料分别作一简单介绍。

1. 光学玻璃

同其它材料比较，光学玻璃具有折射率高、色散率大的优点，而且容易获得大块光学性质均匀的材料，价格比较便宜，加工性能良好，因此应用较为普遍。

光学玻璃种类很多，一般都用火石或重火石玻璃来制造光谱棱镜，因为它的折射率和色散率在玻璃中都是比较大的。透光范围从 360nm 到 $2\mu\text{m}$ ，在紫色区特别是紫外区吸收严重；在红外部分，当波长大于 $2\mu\text{m}$ 时几乎完全不透明；比较适宜的工作光谱范围是 400nm 到 $1.5\mu\text{m}$ 之间。随着稀土元素光学玻璃的出现，可制得在 $2\mu\text{m}$ 以上的红外区光谱棱镜；而紫外光学玻璃的研制可以透过 200nm 到 250nm 的紫外光，并且有一定的色散率。

2. 石英(SiO_2)

石英的透明光谱范围是 200nm 至 $4\mu\text{m}$ ，由于在 200nm 至 380nm 的紫外光谱范围它的透明性比一般光学玻璃好，所以在紫外区工作的光谱棱镜多用石英制造。

用晶体石英制造光谱棱镜有二个问题：双折射性和旋光性，为解决这两个问题必须制成科纽棱镜形式。

熔融石英是将石英加高温使其熔化，然后冷却到室温而没有显著的结晶，各向同性几乎与光学玻璃一样。高质量的熔融石英的透明性和晶体石英类似，但折射率和色散率略低于晶体石英。

3. 萤石(CaF_2)

萤石的透明光谱范围是 130nm~ $9\mu\text{m}$ ，比石英宽，可用于 200nm 以下的远紫外区和波长达 $9\mu\text{m}$ 的红外区。它的折射率和色散率低于光学玻璃和石英，可和石英配合组成短波光谱范围用的消色差光学系统。萤石晶体是立方晶系，所以是各向同性的，没有双折射和旋光的问题。

其缺点是：天然的晶体往往带有各种颜色，黄绿、兰、紫等，小心加热虽可使之退色，但一经短波光照射，颜色反会重现，使

透光率降低,在短波光照射下会发出荧光,造成有害的杂散光,质软而脆,加工与使用中要特别注意。

4. 碱金属卤化物晶体

所有的碱金属卤化物晶体都有比玻璃和石英更宽得多的光谱透明范围,有较大的色散率(特别是在紫外区)。它们都是立方晶系,物理性能和光学特性都是各向同性的,加工和使用都比较方便。它们最主要的作用是制造红外光谱仪器中的光谱棱镜。

碱金属卤化物晶体的种类很多,常用的均是人工培养的晶体,有:氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、氟化锂(LiF)、溴化钾(KBr)、碘化钾(KI)和碘化铯(CsI)等。其中氟化锂和氟化钠是除萤石外制造真空紫外光谱仪器的仅有可用的材料,是所有能用来制造光学零件的物质中折射率最低的透明材料。碱金属的氯化物和溴化物晶体主要用在红外光谱范围——从 $4\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$;氯化钠至 $15\mu\text{m}$;氯化钾至 $20\mu\text{m}$;溴化钾可至 $25\mu\text{m}$ 。而且氯化钠和氯化钾在 200nm 左右的紫外区也有很好的透明性。

碱金属卤化物晶体的主要缺点是机械强度差和吸水性强,甚至在室温下也会很快吸收空气中的水汽而潮解,致使加工完好的光学表面遭到破坏。用这些晶体制造的光学零件一般要密封、加热或镀透明保护膜。上述晶体中只有氟化钠和氟化钾的潮解性较小。

5. 卤化铯混合晶体(KRS)

这是在远红外光谱范围有很好透明性且高折射率的材料。现有两种:

KRS—5:是一种含溴化铯(TlBr)为42%、含碘化铯(TlI)为58%的混合晶体;透明光谱范围是 500nm 至 $40\mu\text{m}$ 。它的色散率在可见光谱区高,近红外光谱低,超过 $20\mu\text{m}$ 以外,远红外光谱区又高,适用于 $24\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 的远红外区。它的优点是几乎不溶于水,抗水汽侵蚀能力强,在红外光谱工作区得到了广泛应用。

KRS—6:是一种含溴化铯为40%,含氯化铯(TlCl)为60%的

混合晶体；透明光谱范围没有 KRS—5 宽，远红外光谱范围可至 $30\mu\text{m}$ ，折射率也比 KRS—5 稍底些。

五、光谱棱镜的光能损失

当光束通过棱镜时，因为在棱镜界面上的反射和在棱镜内部的吸收，光能损失了一部分。

1. 反射损失

光束在界面上的反射能量损失，可以用菲涅尔公式进行计算。与棱镜的棱平行的振动分量其反射系数为

$$\rho_{\parallel} = \frac{\sin^2(i_1 - i_1')}{\sin^2(i_1 + i_1')} \quad (3-29)$$

与棱镜的棱垂直的振动分量其反射系数为

$$\rho_{\perp} = \frac{\text{tg}^2(i_1 - i_1')}{\text{tg}^2(i_1 + i_1')} \quad (3-30)$$

对于自然光的反射系数，可由下式求得

$$\rho = \frac{\rho_{\parallel} + \rho_{\perp}}{2} \quad (3-31)$$

各不同波长的光线其折射角不同，它们的反射系数也不同。在设计中必须计算工作波段的边缘光线的反射系数。

在入射角等于起偏振角时，和棱平行的振动完全被折射而没有反射；而和棱垂直的振动其反射率约为 15% 左右。过了起偏振角，二部分振动的反射都随着入射角的增大而迅速增大。因此，在计算棱镜的折射顶角时，虽则尽可能增加顶角 α 而使角色散率增大，但实际上总是考虑减小反射损失为其极限。

对某一波长棱镜处于最小偏向角位置时，令其入射角 i_1 等于起偏振角，即满足

$$\text{tgi}_1 = n_A \quad (3-32)$$

由式 (3-32) 确定了 i_1 值后，再由下式计算出顶角 α 的数值。

$$n_A \sin \frac{\alpha}{2} = \sin i_1 \quad (3-33)$$

2. 吸收损失

光线在经过棱镜内部时的吸收损失，可由朗伯定律来计算：

$$I_t = I_0 e^{-at}$$

式中 I_t 表示通过棱镜后光束的强度； I_0 表示入射光束的强度； a 是棱镜材料的吸收系数，它是波长的函数，在一般吸收的波段内， a 值很小并且近似于一个常数，在选择吸收的波段内， a 值甚大，且随波长不同而有显著的变化； t 是光束通过的棱镜长度，在简略计算时可取棱镜底边长度的一半为路程长度。

3. 渐晕（遮光）

当采用多个棱镜作为色散系统时，除了满足最小偏向角条件的波长 λ_0 以外，所有其他波长的光束都将出现部分被遮拦的渐晕现象。这不仅增加了光能的损失，也使仪器中的杂散光增加，从而使分辨率降低。为了减小渐晕现象，应使各棱镜尽量靠近。在棱镜需要转动的仪器中，就要用“使渐晕为最小”作为条件之一来确定棱镜的转动中心。

§ 3.28 平面衍射光栅

自从 1814 年夫琅和费发明光栅的刻划技术，直到第二次世界大战结束后的一个时期，光栅在光谱仪器中应用很少。近三十年来，由于光栅刻划技术和复制技术进一步得到提高，光栅作为分光元件应用越来越广。光栅与棱镜比较具有色散率大、分辨率高、工作光谱范围广（反射式光栅不受材料透过率的影响）等优点。

光栅的种类很多，有平面光栅、凹面光栅和阶梯光栅等。平面衍射光栅又有透射式与反射式两种。目前透射式光栅在光谱仪器中已不采用，今后讨论的均指反射式衍射光栅。

一、平面衍射光栅的分光原理

反射式平面衍射光栅是在高精度平面上刻有一系列等宽而又

等间隔的刻痕所形成的元件。一般的光栅在一毫米内刻有几十条至数千条的刻痕，刻划面积可达到 $600\text{mm} \times 400\text{mm}$ 。

光栅作为光谱仪器的分光元件应该工作在平行光束中。如图 3-14 所示，当一束平行的复合光入射到光栅上，光栅能将它按波长在空间分解为光谱，这是由于多缝衍射和干涉的结果。光栅产生的光谱，其谱线的位置是由多缝衍射图样中的主最大条件决定的。

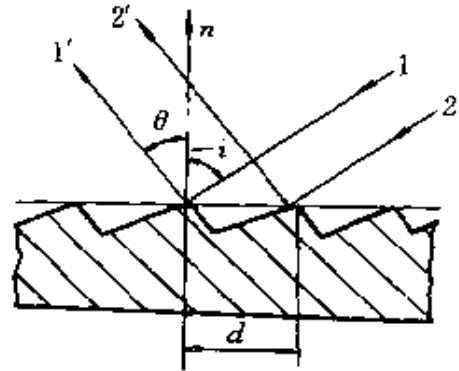


图 3-14 平面光栅色散原理

我们规定：垂直光栅刻痕的平面称为光栅的主截面。首先考虑光线在主截面内入射和衍射的情形。由上图可见，相邻两刻痕对应的光线 $11'$ 和光线 $22'$ 的光程差为

$$\Delta = d(\sin i + \sin \theta) \quad (3-34)$$

从波动光学可知，相干光束干涉极大值的条件为

$$\Delta = m\lambda \quad (3-35)$$

由 (3-34) 及 (3-35) 两式，可得相邻两光线干涉极大值的条件——光栅方程式为

$$d(\sin i + \sin \theta) = m\lambda \quad (3-36)$$

式中 i ——入射角；

θ ——衍射角；

d ——刻痕间距，通常称为光栅常数；

m ——光谱级次，为整数， $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$

公式 (3-36) 可改写成

$$\theta = \arcsin \left[\frac{m\lambda}{d} - \sin i \right] \quad (3-37)$$

由上式明显地看出，当光栅的光栅常数 d 及入射角 i 一定时，除零级外，在确定的光谱级中，波长愈长的光束衍射角愈大。这样，不同波长的同一级主最大，自零级开始向左右两侧，按波长

次序由短波向长波散开。在实际的光栅衍射图样中，由于总的刻线数目很大，所以主最大对应的角宽度很小，在光栅后面的透镜焦面上就形成非常明锐的细亮线——谱线。

当 $m=0$ 时，所有波长的光都混在一起，没有色散，称零级光谱。其位置相应于反射方向，即 $-i=\theta$ 。在零级光谱两边， $m>0$ 的称正级光谱， $m<0$ 的称负级光谱。

对于给定的光栅，可观察到的最高光谱级次是受条件

$$|\sin i + \sin \theta| \leq 2$$

所限制的，即是

$$m_{\max} \leq \frac{2d}{\lambda} \quad (3-38)$$

这是为获得某一波长的 m 级光谱而选用光栅时必须遵守的。

二、平面衍射光栅的基本特性

1. 光栅的角色散率

与棱镜类似，光栅的角色散率表示波长差为 $d\lambda$ 的二个波长的光线在空间被光栅分开的角距离的大小。设光栅已定，入射角不变，对光栅方程式 (3-36) 微分，得

$$d \cos \theta d\theta = m d\lambda$$

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \theta} \quad (3-39)$$

这就是光栅的角色散率公式。由此式可见

①光谱的角色散率与光栅常数 d 成反比，在遵守 (3-38) 式的条件下，选用光栅常数小的光栅，可获得大的角色散。

②光栅的角色散率与光谱级次成正比。但对一定的光栅而言，各工作波段范围所能利用的级次 m 受到衍射角 θ 的限制。

③光栅的角色散率与衍射角 θ 的余弦成反比，当改变入射角以增大衍射角时，也可增大角色散率。

④在靠近光栅平面法线的范围内，衍射角 θ 很小， $\cos \theta$ 值随 θ

的变化很小，且 $\cos\theta$ 近似等于 1，这时 (3-39) 式可写为

$$\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{m}{d} = \text{常数} \quad (3-40)$$

即 θ 与 λ 差不多成线性关系。这种色散为常数的光谱称为“正常光谱”或“匀排光谱”，是光栅光谱的一个重要特点。在棱镜光谱中，由于棱镜材料的色散率 $dn/d\lambda$ 不是常数，所以偏向角 θ 与波长 λ 不是线性关系，而是短波区的偏折比长波区的偏折大得多。光栅光谱的这种“匀排”特性，在实际使用中可简单地按线性比例关系求取谱线的位置。

光栅的线色散率为角色散率与成像物镜焦距的乘积

$$\frac{ds}{d\lambda} = \frac{d\theta}{d\lambda} f_2' = \frac{m f_2'}{d \cos\theta} \quad (3-41)$$

实用中常用逆线色散率（线色散率的倒数）来表示，单位一般用 nm/mm 。

2. 光栅的分辨率

光栅的分辨率也是以 $R = \lambda/d\lambda$ 来表示的。同样是根据分辨两条波长差为 $d\lambda$ 的等强度谱线的瑞利判据推导出来的，如图 3-15 所示。

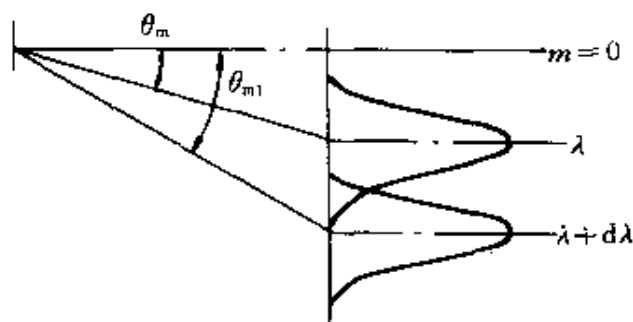


图 3-15 光栅分辨率公式推导示意图

设有一块理想光栅，入射和衍射光线均位于主截面内，为简化起见，又设入射角 $i=0$ （即正入射），则波长 λ 的 m 级主亮条纹满足条件

$$d \sin\theta_m = m\lambda$$

波长 $(\lambda+d\lambda)$ 的 m 级主亮条纹满足条件

$$d \sin\theta_m' = m(\lambda + d\lambda)$$

波长 λ 的 m 级主亮条纹外第一最小值满足条件

$$d \sin\theta_{m1} = \left(m + \frac{1}{N}\right)\lambda$$

式中 N 为光栅总刻痕数目。

按照瑞利判据,当波长 λ 的第一最小值落在 $(\lambda+d\lambda)$ 的 m 级最大值处, 这两波长的谱线即可被分辨, 也就是

$$\theta_{m_1} = \theta_m'$$

$$\left(m + \frac{1}{N}\right) \lambda = m(\lambda + d\lambda)$$

$$\frac{\lambda}{N} = md\lambda$$

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = mN \quad (3-42)$$

上式就是光栅理论分辨率的公式。光栅的理论分辨率等于光谱级次和光栅总刻线数的乘积。为了提高分辨率, 应采用高级光谱级次及增加总刻线数。

增加总刻线数有两种途径: 一是增大光栅刻划面的宽度 B , 则可在保持一定的光栅常数 d 时使 N 增大。但光栅刻划面宽度的增大受到光栅刻划机及工艺过程限制, 目前光栅刻划面积可达 $600\text{mm} \times 400\text{mm}$ 。二是减小光栅刻划间距 d , 可在同样大小的刻划面上增加总刻线数目。目前机械刻划光栅的刻痕密度可达 3600 条/ mm , 全息光栅可达 6000 条/ mm 。然而从 (3-38) 式可知, 减小光栅常数和采用高级次光谱存在着矛盾。

应用光栅常数 d 大的粗光栅, 采用高级次光谱也能够提高分辨率。将光栅方程式代入 (3-42) 式, 得

$$R = N \frac{d}{\lambda} (\sin i + \sin \theta)$$

在入射角接近或等于衍射角的条件下, 即 $i \approx \theta$ 时, 则

$$R = N \frac{d}{\lambda} (2 \sin \theta)$$

$$R = \frac{B}{\lambda} (2 \sin \theta) \quad (3-43)$$

式中 B 为光栅刻划面宽度。由上式可见, 分辨率是衍射角的函数,

在大角度下使用光栅，也可提高分辨率。虽然这时必须应用粗光栅，但总的结果分辨率还是提高的。

应该指出，理论分辨率是达不到的。因为在(3-42)式的推导中，假定了在准直物镜焦面上的光源狭缝 S 是无限细的，并且认为光栅是理想的平行、等宽而又等间隔的 N 个狭缝阵列。实际上 S 不能没有宽度，光栅也不是理想的，所以光栅的实际分辨本领较(3-42)式算出的理论分辨率 R 低很多。

在正常狭缝宽度时，一般光栅的实际分辨率，在一级光谱中只能达到理论值的 70%~80% 左右，在二级光谱时达到 60% 左右。狭缝的正常宽度由下式计算

$$a_0 = \frac{\lambda}{D} f_1' = \frac{\lambda f_1'}{Nd \cos \theta} \quad (3-44)$$

式中 f_1' ——准直物镜的焦距；

D ——成像物镜的有效孔径；

θ ——光谱中心波长的衍射角。

3. 光栅的横向放大率（角放大率）

光栅在主截面内的横向放大率，决定于入射光束的入射角余弦和衍射光束的衍射角余弦之比

$$\gamma = \frac{d\theta}{di} = \frac{\cos i}{\cos \theta} \quad (3-45)$$

当 $i=0$ 时，零级光谱的横向放大率为 1。零级光谱两边正负级光谱的横向放大率则随着衍射角的增大而增大。

4. 平面衍射光栅的光谱强度分布

从《物理光学》中已知在光谱面上任一点的光谱强度为

$$I = c' a^2 \left(\frac{\sin u}{u} \right)^2 \left(\frac{\sin Nv}{\sin v} \right)^2 \quad (3-46)$$

式中 c' ——比例常数；

a ——光栅单个刻槽的宽度；

u ——在正入射情况下，单个刻槽两边缘上二条衍射光线的位相差之半， u 等于 $\pi a \sin \theta / \lambda$ ；

v ——在正入射情况下,相差一个刻槽间隔的二条衍射光线的位相差之半, v 等于 $\pi d \sin\theta/\lambda$ 。

从式(3-46)中看到,当 $u=v=0$,也就是衍射角与入射角均等于零时,光强度 I 最大。这也就是说零级主最大的光强最大。然而零级光谱是无色散的,是无用的。反射式定向光栅的刻槽断面呈锯齿形,每个刻槽的断面 A 都相当于一个小反射镜,使要求集中能量的衍射方向和断面 A 的反射光方向重合,这样就能把光能量投射到预定的光谱级次的波段上,并大大降低零级主最大的光强度,甚至使之降低为零。

5. 光栅光谱的叠级和自由光谱范围

从光栅方程式(3-36)可知,在给定的入射角 i 的条件下,在同一衍射方向可以有不同级次、不同波长的光谱重叠在一起。即

$$m_1\lambda_1 = m_2\lambda_2 = m_3\lambda_3 \cdots \cdots$$

例如在波长为 600nm 的第一级光谱衍射方向,即可看到波长为 300nm 的第二级光谱,又可看到波长为 200nm 的第三级光谱,等等。这种不同级次、不同波长的光谱重叠在一起的现象称为光栅光谱的叠级。

光谱的级次 m 愈大,光谱的重叠越严重,没有重叠的光谱波段范围越小。一个光谱级中不受其他级次光谱重叠的波段称为自由光谱范围。这个范围可以由两相邻的级次能够互相重叠的二谱线的波长差 $\Delta\lambda$ 求出,即

$$m\lambda = (m+1)(\lambda - \Delta\lambda)$$
$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{m+1} \quad (3-47)$$

显然,光栅光谱的自由光谱范围是和光谱级次成反比的。例如,对于 500nm 用第 100 级时,自由光谱范围为 5nm。

光谱级的重叠将引起光谱分析的错误,有时甚至无法工作,因此在光谱仪器的设计中必须消除叠级现象。消除的方法有

(1) 利用滤光片将不需要的光谱级滤去,只透过需要的光谱。

滤光片结构简单,使用方便,对于使用级次较低的光谱进行工作,重叠的辐射用这种方法可以满意地滤掉。

(2) 色散交错法,利用辅助色散元件(棱镜或光栅)沿着垂直主要色散元件的色散方向将不同级次光谱拉开,这种作用称为预色散作用。完成预色散作用的装置称为预色散器。对于使用高级次光谱进行工作的仪器,光谱不重叠的范围小,这种方法是比较适用的。

6. 光栅光谱的缺级现象

由(3-46)式还可以看出,当

$$a \sin\theta = m'\lambda \text{ 且 } m' = 1, 2, 3, \dots \text{ 时,}$$

$$\frac{\sin u}{u} = 0$$

从而 $I_m = 0$, 这意味着在本来应是 m 级主最大的方向,现在合成的光强度为零,发生光谱缺级现象。将产生缺级现象的两个条件联立

$$d \sin\theta = m\lambda$$

$$a \sin\theta = m'\lambda$$

上式为产生主最大光强条件,下式为产生最小光强的条件。消去 θ 与 λ , 则

$$\frac{d}{a} = \frac{m}{m'} = K \quad (3-48)$$

式中 m ——光谱级次;

m' ——夫琅和费单缝衍射的最小光强的级次;

K ——整数。

上式表明,当光栅常数 d 和刻痕宽度 a 的比值为整数 K 时,而在光谱中,当 $m = K, 2K, 3K, \dots$ 时,将产生缺级。为此,一般的光栅不使 d 和 a 成整数比。但是,在远红外波段因为难于找到适用的滤光片,却往往利用这种缺级现象,使所应用的线光栅或片光栅的 $d = 2a$, 借以消除重叠的偶数级次的光谱。

下表列出在不同的 d 与 a 的比值时，各级间强度分布和缺级（以中央极大值的光强度为 100）：

$d=Ka$	零级	第一级	第二级	第三级	第四级
$d=2a$	100	40	0	4.5	0
$d=3a$	100	67.5	17	0	4.2
$d=4a$	100	81	40.8	9.1	0

三、反射式定向光栅

光栅的分辨本领和色散都正比于光谱级次。但是，对于一般光栅由 (3-46) 式可知，绝大部分 (80% 以上) 的光能量集中在没有色散作用的零级光谱中。某一衍射级次而言，尤其是高级次的光谱，其光强很弱。这种光栅不利于应用。在 1888 年，罗兰曾指出，利用刻痕有一定形状的反射光栅，可将衍射光能量集中在某一级光谱上。即通过控制刻痕的形状可以改变光谱的相对光强分布。1910 年伍德改进了金刚石刻刀的形状，刻出了第一块具有一定槽形的红外光栅。1945 年又刻出了光栅常数 d 很小的具有一定槽形的紫外和可见光栅。

1. 定向光栅的作用原理

如图 3-16 所示，每个刻痕的断面都相当于一个小反射镜，把光线反射到预定的方向上，就能使衍射的大部分光能量集中在所需要的某一光谱级次的波段范围内。具有这种特性的光栅称为定向光栅或闪耀光栅。

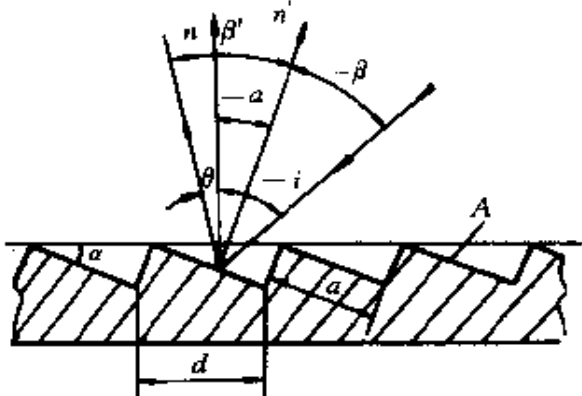


图 3-16 定向光栅作用原理图

定向光栅刻痕断面的几何参数 a 与 α 所必须满足的条件

① 根据集中光能量于预定

的某一光谱级次的要求，应使所要求的衍射方向和断面 A 反射光（即主零级极大）方向重合

$$\left. \begin{aligned} \beta' &= -\beta \\ \sin i + \sin \theta &= \frac{m\lambda}{d} \end{aligned} \right\}$$

根据图 3-16 及上式，则

$$\begin{aligned} i &= \alpha + \beta \\ \theta &= \beta' + \alpha = \alpha - \beta \end{aligned}$$

代入光栅方程得

$$\sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta) = \frac{m\lambda}{d}$$

经整理得

$$2 \sin \alpha \cos \beta = \frac{m\lambda}{d}$$

$$\text{或} \quad 2 \sin \alpha \cos(i - \alpha) = \frac{m\lambda}{d} \quad (3-49)$$

②根据将光栅的零级主极大方向，置于断面 A 作为单缝时其负第一衍射极小值的方向上，也就是满足

$$\left. \begin{aligned} -\theta &= i \\ a(\sin \beta + \sin \beta') &= (-1)\lambda \end{aligned} \right\} \quad (3-50)$$

$$\begin{aligned} \text{由于} \quad \beta &= i - \alpha \\ \beta' &= -(i + \alpha) \end{aligned}$$

代入 (3-50) 式，则

$$\sin(i - \alpha) + \sin(-i - \alpha) = -\frac{\lambda}{a}$$

整理后得：

$$2 \sin \alpha \cos i = \frac{\lambda}{a} \quad (3-51)$$

由 (3-49) 式及 (3-51) 式可知，根据预定的光谱级次、波长和入射角，则可以计算出刻划定向光栅时断面参数 a 和 α 的数值。

2. 闪耀波长

当光栅已定时，对一定的入射角，其衍射角的方向和断面 A 反射方向符合的波长，就是光栅的闪耀波长 λ_b ，这时衍射角称为光栅的闪耀方向 θ_b 。为确定闪耀波长，可改变光栅方程式。因为各角度之间有如下关系

$$\beta = i - \alpha$$

$$\theta = \alpha - \beta$$

因此

$$i - \alpha = \alpha - \theta$$

即

$$\alpha = \frac{i + \theta}{2} \quad (3-52)$$

式中 α 角即是刻槽面与光栅平面的夹角，或者槽面法线 n 与光栅平面法线 n' 的夹角，称光栅的闪耀角。(3-52) 式表示光栅闪耀的一般条件，有时称为付闪耀条件。在付闪耀条件下，光栅方程可以写为

$$2d \sin \alpha \cos(\alpha - i) = m\lambda \quad (3-53)$$

一般规定取 $m=1$ 时的波长为闪耀波长 λ_b ，则

$$\lambda_b = 2d \sin \alpha \cos(\alpha - i) \quad (3-54)$$

当光栅用于李特洛装置的情况下，即 $i = \theta = \alpha$ 时，闪耀波长 λ_B 为

$$\lambda_B = 2d \sin \alpha \quad (3-55)$$

人们有时把 $i = \theta = \alpha$ 称为主闪耀条件。按照惯例，在光栅目录上列出的闪耀波长指的就是上述的 λ_B 。将 λ_B 的关系式代入 (3-54) 式中，即可求出在付闪耀条件下的闪耀波长 λ_b 与在主闪耀条件下的闪耀波长 λ_B 的关系

$$\begin{aligned} \lambda_b &= \lambda_B \cos(\alpha - i) = \lambda_B \cos\left(\frac{\theta - i}{2}\right) \\ &= \lambda_B \cos \frac{\delta}{2} \end{aligned} \quad (3-56)$$

式中 δ 为入射光与衍射光之间的夹角。

由 (3-52) 式可知，对非李特洛装置，闪耀方向为

$$\theta_b = 2\alpha - i \quad (3-57)$$

对李特洛装置，闪耀方向等于光栅的闪耀角 α 。

3. 反射式定向光栅的效率

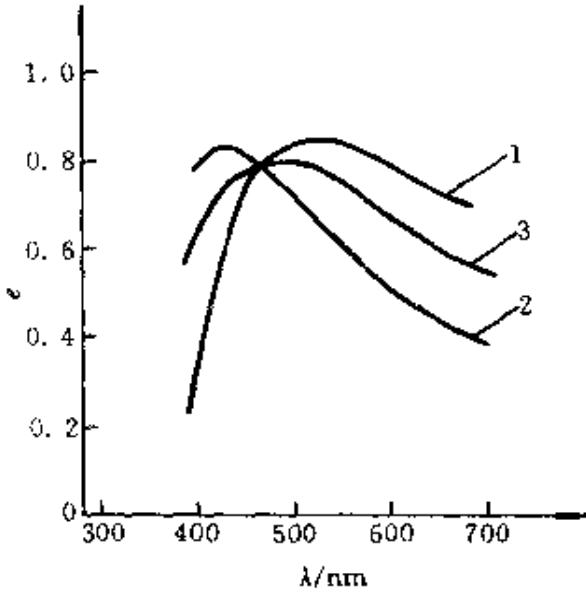


图 3-17 光栅效率曲线

- 1—电矢量垂直光栅刻槽的入射光；
- 2—电矢量平行光栅刻槽的入射光；
- 3—两曲线的平均值

效率是衍射光栅的最重要特性之一。在给定的光谱级中，衍射光通量对入射的单色光通量之比称为绝对效率。

光栅的效率在给定的光谱范围内决定于刻槽的轮廓和刻痕密度，并且随波长而变。效率随波长而变的情况还和光束的入射角及偏振状态有关。好的光栅，在第一级闪耀时其绝对效率的峰值，对经典刻划光栅一般在 80% 以上。

在闪耀波长处，谱线强度最高，在闪耀波长的两侧效率

下降，而且随干涉级次增加，下降速度大大加快。图 3-17 是一块 1200 线/mm 的光栅的闪耀角为 17° 时的绝对效率曲线。

相对效率大于 0.4 的波长范围一般认为是有用的工作区域。这个有用波长范围可由下面的经验公式计算

$$\left(\frac{2}{2m+1}\right)\lambda_b < \lambda < \left(\frac{2}{2m-1}\right)\lambda_b \quad (3-58)$$

式中 λ_b ——第一级的闪耀

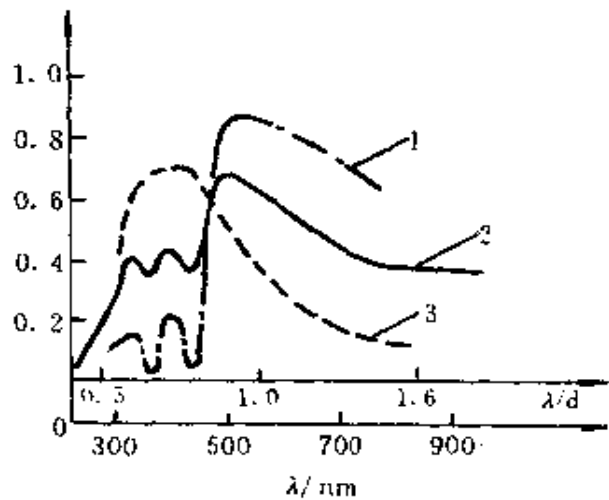


图 3-18 伍德异常示意图

- 1—电矢量垂直光栅刻槽；2—电矢量平行光栅刻槽；3—两曲线的平均值

波长；

m ——所用的光谱级次。

应该指出，在 1902 年伍德首先发现，在比较窄的光谱范围内存在着能量分布异常的现象。如图 3-18 所示，在一定的情况下会在某特定的波长范围呈现不规则性，称为伍德异常。不论是经典的刻划光栅还是全息光栅都会产生，但至今还不能完全用电磁场理论解释。根据实验测得的结果看，异常和入射光的偏振有关。而且一般在

$$\frac{\lambda}{d} < 0.8$$

的波长范围，光栅用于自准直装置第一级时发生。

四、光栅方程的一般形式与谱线弯曲

在 (3-36) 式中所表示的光栅方程，仅是光线在光栅主截面内入射和衍射的特殊情况。在实际的光谱仪器中，狭缝都是有一定高度的。从缝上不同点发出的光束都是以不同的角度斜入射到光栅面上，即这些光束是对主截面倾斜的。经光栅衍射后的衍射光束显然也不在主截面上，并且其衍射角也不等于在主截面上的、由狭缝中点发出的光束的衍射角，这就和棱镜一样会导致光谱线的弯曲。

为求得斜入射情况下光栅的衍射，即光栅方程的一般形式，首先在光栅上建立一个直角坐标系：把直角坐标系的原点 O 置于光栅面的中心； yo 平面和光栅表面重合， y 轴平行于光栅刻痕； x 轴即为通过光栅中心的法线， xoz 平面即为主截面。

如图 3-19 所示，使狭缝端点发出的斜射主光线 $s'o$ 通过坐标原点，另一条与之平行的相邻光线入射到光栅上的 P 点， P 点的坐标是 $(0, y, z)$ 。从 P 点向 $s'o$ 和它的衍射光线 $s''o$ 分别作垂线，垂足是 A 和 B 。则 AO 是这两条相邻入射光线的光程差， OB 是两条相应的相邻衍射光线的光程差，总光程差为 $\overline{AO} + \overline{OB}$ 。

设入射光束的方向余弦为 l, m, n , 衍射光束的方向余弦为 l', m', n' , 则有

$$\overline{AO} + \overline{OB} = (m + m')y + (n + n')z$$

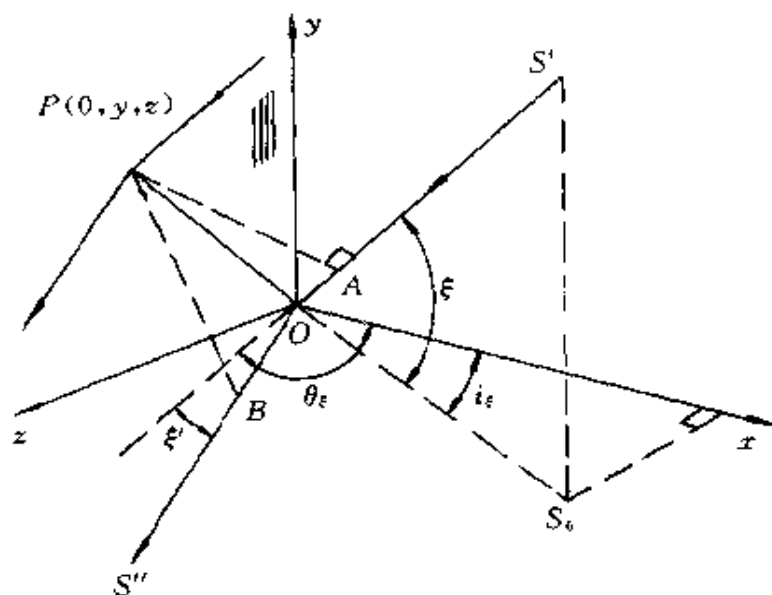


图 3-19 斜射光线光程差示意图

对于光栅上通过 o 点和 p 点的两条相邻刻痕而言, 间隔 z 即等于 d , 是常数, 因而上述光程差对于任何 y 值均应保持不变。这就是 m 等于 m' 。从图上看, 即 $\cos\xi = \cos(-\xi')$, $\xi = -\xi'$ 。因此

$$\overline{AO} + \overline{OB} = (n + n')z$$

根据图上所示的几何关系

$$n = \sin i_\epsilon \cos \xi$$

$$n' = \sin \theta_\epsilon \cos \xi$$

$$\overline{AO} + \overline{OB} = z \cos \xi (\sin i_\epsilon + \sin \theta_\epsilon)$$

而 $z = d$

$$\overline{AO} + \overline{OB} = d \cos \xi (\sin i_\epsilon + \sin \theta_\epsilon)$$

这样就得到了对于斜入射光线的光程

$$d \cos \xi (\sin i_\epsilon + \sin \theta_\epsilon) = m\lambda \quad (3-59)$$

对于位于主截面上的入射狭缝中点 $\xi = 0$, $i_\epsilon = i_0$, $\theta_\epsilon = \theta_0$, 则

$$d = (\sin i_0 + \sin \theta_0) = m\lambda$$

$$\sin \theta_0 = \frac{m\lambda}{d} - \sin i_0$$

对于高度为 $h/2$ 的狭缝端点得

$$\xi = \frac{h}{2f_1'}, \quad i_\xi = i_0$$

则
$$\sin \theta_\xi = \frac{m\lambda}{d \cos \xi} - \sin i_0 \quad (3-60)$$

二衍射角正弦之差

$$\sin \theta_\xi - \sin \theta_0 = \frac{m\lambda}{d} \left(\frac{1}{\cos \xi} - 1 \right)$$

欲求二衍射角的差值

$$\Delta \theta_\xi = \theta_\xi - \theta_0$$

可将上式整理并取近似值，得

$$\Delta \theta = \frac{m\lambda}{d \cos \theta_0} (\sec \xi - 1) \quad (3-61)$$

光谱仪器中的狭缝高度一般不大，而焦距 f_1' 比较长，因而倾角 ξ 较小，这时可将上式中的 $\sec \xi$ 展开成级数后略去高次项，得

$$\Delta \theta = \frac{m\lambda}{d \cos \theta_0} \frac{\xi^2}{2} \quad (3-62)$$

由上式可见

①随着狭缝高度增加，角 ξ 增大。衍射角差值 $\Delta \theta$ 也愈大，表明由狭缝端点发出的光线，其相应的衍射角 θ_ξ 大于主截面内光线的衍射角 θ_0 ，这就形成了谱线弯曲。

②在同一级光谱中，波长愈长，衍射角愈大，因此由光栅产生的谱线弯曲是弯向长波的。

谱线弯曲的曲率半径

假设光谱仪器的聚焦物镜的焦距 f_2' 等于准直物镜的焦距 f_1' ，光谱面上和 $\Delta \theta$ 相应的谱线弯曲的矢高近似地由下式求得

$$\begin{aligned}\Delta X &\cong f' \Delta\theta = \frac{m\lambda\xi^2}{2d \cos\theta_0} f' \\ &= \frac{m\lambda h^2}{8df' \cos\theta_0}\end{aligned}\quad (3-63)$$

这说明谱线弯曲成抛物线状，在顶点处的曲率半径可表示为

$$\rho \cong \frac{df' \cos\theta_0}{m\lambda}\quad (3-64)$$

上式表明，谱线的曲率半径随波长而变。由于谱线弯曲会影响单色仪出射光束的“光谱纯度”，所以多配用弯曲的狭缝，狭缝的曲率半径可根据计算的谱线曲率确定。

对于自准直式装置的光谱仪器， $i \approx \theta$ ，则

$$\rho = f' \frac{\text{ctg}\theta}{2}\quad (3-65)$$

§ 3.3 凹面衍射光栅

凹面衍射光栅是刻划在球面或非球面上一系列等距划痕的反射式衍射光栅。

凹面光栅的特点是将斜平面衍射光栅的色散作用和凹面反射镜的聚焦成像作用结合起来。采用凹面反射光栅作为色散元件，可以不用准直系统和成像系统，这样不仅可以简化系统结构，而且使探测波长小于 195nm 的远紫外光谱区成为可能。因为在远紫外光谱区，特别是波长小于 110nm 以下时，目前可采用的反射膜层的反射率都很低，因而减少光学元件数量对于减少光能量的损失是特别重要的。

一般凹面光栅都是刻划在球面上，所谓“刻痕间距相等”，实际上是指在平行光栅坯刻划时进给方向的弦面上的投影相等。

一、凹面光栅的光程表达式

研究凹面光栅成像原理的文献很多。这里采用比较简明的费

马原理来分析凹面光栅成像的光程函数，易于说明其成像特性。

光程函数就是用光线通过的物方和像方空间两点坐标来表示光程。对于凹面光栅，同样可以用狭缝及狭缝像上的点坐标来表示这两点间的光程。

如图 3-20 所示，将直角坐标系的原点置于凹面光栅中心 O 处， x 轴与中心

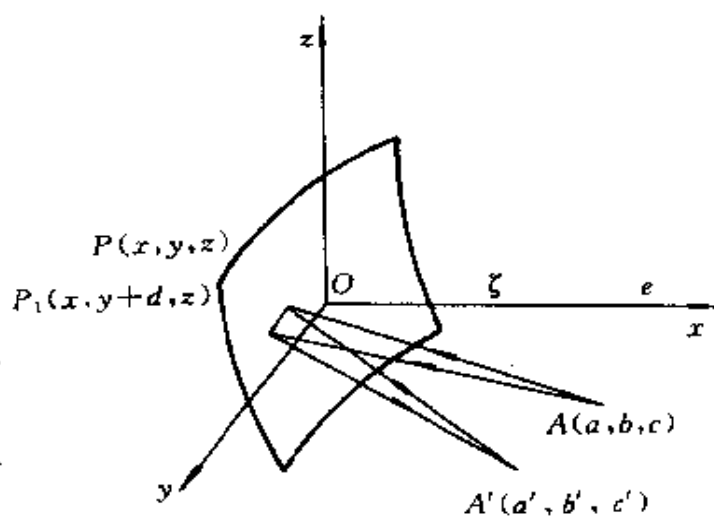


图 3-20 凹面光栅光程计算示意图

点的法线方向重合， y 轴垂直光栅刻痕， z 轴平行刻痕。光栅的曲率中心 e 位于 x 轴上，曲率半径 $oe = \rho$ 。则光栅的球面方程可写为

$$x^2 + y^2 + z^2 = 2\rho x \quad (3-66)$$

设狭缝上有一点 $A(a, b, c)$ 发出的光线落在光栅上相隔为一个刻痕间距的 p 和 p_1 点，经凹面光栅衍射后成像于 $A'(a', b', c')$ 。设 p 点坐标为： $p(x, y, z)$ ； p_1 点坐标为： $(x, y+d, z)$ 。

由图 3-20 可知，自点 A 至像点 A' 的光程为

$$\overline{APA'} = \overline{AP} + \overline{A'P}$$

我们首先讨论 \overline{AP} 这段光程的函数表达式。在此基础上，用同样的方法也可以得到 $\overline{A'P}$ 这段光程的函数表达式，则 $\overline{APA'}$ 即可求出。

$$\begin{aligned} \overline{AP}^2 &= (x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2 \\ &= a^2 + b^2 + c^2 - 2ax - 2by - 2zc + x^2 + y^2 + z^2 \end{aligned}$$

将球面方程 (3-66) 式代入上式并整理得

$$\overline{AP}^2 = 2\rho x + a^2 + b^2 + c^2 - 2ax - 2by - 2zc \quad (3-67)$$

类似于平面光栅，我们把通过凹面光栅中心垂直于光栅刻痕

的平面,叫做主截面,即图 3-20 中的 xoy 平面。显然,对于位于主截面上的狭缝中点 $A_0(a, b)$,其像点 $A_0'(a', b')$ 也必在主截面内,如图 3-21 所示,在主截面内对于光栅中心 o 而言的入射角、衍射角可表示为

$$\frac{b}{r} = \sin i, \frac{b'}{r'} = \sin \theta$$

或者 $\frac{a}{r} = \cos i, \frac{a'}{r'} = \cos \theta$

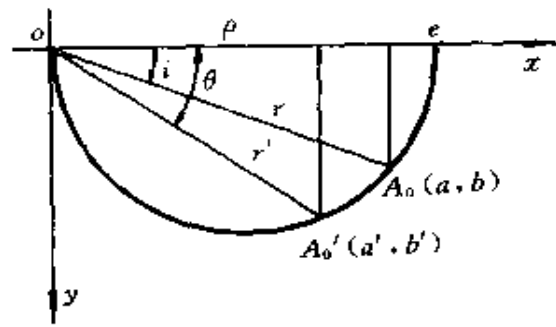


图 3-21 主截面内入射角与衍射角的关系

将上式中 a, b 和入射角 i 、衍射

角 θ 的关系式代入 (3-67) 式,并整理得

$$\begin{aligned} \overline{AP^2} &= c^2 - 2zc + 2x(\rho - a) - 2by + r^2 \\ &= c^2 - 2zc + r^2 + 2x(\rho - r \cos i) - 2yr \sin i \end{aligned} \quad (3-68)$$

由球面方程式 (3-66) 可得

$$x = \rho - \sqrt{\rho^2 - (y^2 + z^2)}$$

在实际凹面光栅中, y, z 和 ρ 相比都是小量,上式可按牛顿二项式展开为级数

$$\begin{aligned} x &= \rho - \left[\rho - \frac{1}{2} \frac{(y^2 + z^2)}{\rho} - \frac{1}{8} \frac{(y^2 + z^2)^2}{\rho^3} - \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{16} \frac{(y^2 + z^2)^3}{\rho^5} + \dots \right] \\ &= \frac{y^2 + z^2}{2\rho} + \frac{(y^2 + z^2)^2}{8\rho^3} + \frac{(y^2 + z^2)^3}{16\rho^5} + \dots \end{aligned} \quad (3-69)$$

将 (3-69) 式代入 (3-68) 式,整理并略去四级以上小量,则

$$\begin{aligned} \overline{AP^2} &= c^2 - 2zc + (r - y \sin i)^2 + \\ &\quad (\cos^2 i - \frac{r \cos i}{\rho}) y^2 + (1 - \frac{r \cos i}{\rho}) z^2 + \\ &\quad (1 - \frac{r \cos i}{\rho}) \frac{(y^2 + z^2)^2}{4\rho^2} \end{aligned} \quad (3-70)$$

$$\text{设 } s = c^2 - 2zc + \left(\cos^2 i - \frac{r \cos i}{\rho}\right) y^2 + \\ \left(1 - \frac{r \cos i}{\rho}\right) z^2 + \left(1 - \frac{r \cos i}{\rho}\right) \frac{(y^2 + z^2)^2}{4\rho^2}$$

则可利用二项式求得光程 \overline{AP}

$$\overline{AP^2} = (r - y \sin i)^2 + s \\ \overline{AP} = [(r - y \sin i)^2 + s]^{1/2} = (r - y \sin i) \times \\ \left[1 + \frac{s}{2(r - y \sin i)^2} + \frac{s^2}{8(r - y \sin i)^4} + \dots\right] \\ = r - y \sin i + \frac{s}{2(r - y \sin i)} + \frac{s^2}{8(r - y \sin i)^3} + \dots \quad (3-71)$$

分别将 $(r - y \sin i)^{-1}$ 、 $(r - y \sin i)^{-3}$ 展开成级数形式并代入 (3-71) 式, 则

$$\overline{AP} = r - y \sin i + \frac{s}{2r} \left[1 + \frac{y \sin i}{r} + \frac{(y \sin i)^2}{r^2} + \dots\right] + \\ \frac{s^2}{8r^2} \left[1 + \frac{3y \sin i}{r} + \frac{6(y \sin i)^2}{r^2} + \dots\right] \quad (3-72)$$

将 s 的原始式代入式 (3-72), 并略去 y 、 z 的四级以上小量, 则

$$\overline{AP} = r - y \sin i + \frac{1}{2r} \left[1 + \frac{y \sin i}{r} + \frac{y^2 \sin^2 i}{r^2}\right] \times \\ \left[c^2 - 2zc + \left(\cos^2 i - \frac{r \cos i}{\rho}\right) y^2 + \left(1 - \frac{r \cos i}{\rho}\right) z^2 + \right. \\ \left. \left(1 - \frac{r \cos i}{\rho}\right) \frac{(y^2 + z^2)^2}{4\rho^2}\right] + \\ \frac{1}{8r^2} \left[c^2 - 2zc + \left(\cos^2 i - \frac{r \cos i}{\rho}\right) y^2 + \left(1 - \frac{r \cos i}{\rho}\right) z^2\right]^2$$

整理上式, 得

$$\overline{AP} = r - y \sin i + \left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho}\right) \frac{y^2}{2} + \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho}\right) \frac{z^2}{2} + \\ \left[\left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho}\right) \frac{y^2}{2} + \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho}\right) \frac{z^2}{2}\right] \times \frac{(y \sin i)}{r} +$$

$$\begin{aligned}
& \left[\left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) \frac{y^2}{2} + \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) \frac{z^2}{2} \right] \times \frac{(y \sin i)^2}{r^2} + \\
& \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) \frac{(y^2 + z^2)^2}{8\rho^2} + \left[\left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) y^2 + \right. \\
& \left. \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) z^2 \right]^2 \times \frac{1}{8r^2} + \frac{(c^2 - 2zc)}{2r} \times \\
& \left[1 + \frac{y \sin i}{r} + \frac{(y \sin i)^2}{r^2} \right] + \\
& (c^2 - 2zc + \dots) \times \frac{1}{8r^3} \tag{3-73}
\end{aligned}$$

利用上述同样的分析过程, 可以求出 $\overline{PA'}$, $\overline{AP_1}$ 和 $\overline{P_1A'}$ 的函数表达式, 从而得出光程 $\overline{APA'}$ 和 $\overline{AP_1A'}$ 的一般表达式。

二、凹面光栅方程式

首先讨论自狭缝中点发出的光线在主截面内入射和衍射的光栅方程式。如图 3-21 所示, xoy 平面即为包含狭缝中点的主截面, 而 (3-73) 光程表达式中的坐标 $c=0$, $z=0$ 。为求得衍射极大值的条件, 只考虑光程中一次方项, 则

$$\begin{aligned}
\overline{AP} &= r - y \sin i \\
\overline{A'P} &= r' - y \sin \theta \\
\overline{APA'} &= r + r' - y(\sin i + \sin \theta) \tag{3-74}
\end{aligned}$$

同理 $\overline{AP_1A'} = r + r' - (y+d)(\sin i + \sin \theta)$

相邻两光线的光程差

$$\Delta = \overline{APA'} - \overline{AP_1A'}$$

衍射主极大的条件为

$$\Delta = d(\sin i + \sin \theta) = m\lambda$$

凹面光栅在主截面的光栅方程式

$$d(\sin i + \sin \theta) = m\lambda$$

对于主截面外的情况, 即狭缝任意高度上的一点 A 发出的光线, 经凹面光栅衍射后成像于 A' 点, 衍射极大值的条件为

$$\Delta = d \cos\xi(\sin i + \sin\theta) = m\lambda$$

式中 $\xi = c/r$

凹面光栅方程式的一般形式为

$$d \cos\xi(\sin i + \sin\theta) = m\lambda$$

由上式可知，凹面光栅与平面光栅一样存在着谱线弯曲。

三、凹面光栅的聚焦条件

在凹面光栅装置中，自狭缝上 A 点发出的波长为 λ 的光线，不论其入射角如何变化，都在同一点 A' 形成衍射极大。根据费马原理，光从空间一点到另一点是沿着光程为极值的路程传播的。对于狭缝中点发出的在主截面内的光线，其光程表达式中的坐标 $c = 0$ ， $z = 0$ 。为求聚焦条件，只考虑二次方项，则

$$\begin{aligned} \overline{AP} &= r - y \sin i + \left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) \frac{y^2}{2} \\ \overline{A'P} &= r' - y \sin\theta + \left(\frac{\cos^2 \theta}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) \frac{y^2}{2} \\ \overline{APA'} &= r + r' - y(\sin i + \sin\theta) + \\ &\left[\left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) + \left(\frac{\cos^2 \theta}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) \right] \frac{y^2}{2} \\ &= r + r' - y(\sin i + \sin\theta) + \Delta_1 \end{aligned} \quad (3-75)$$

和式 (3-74) 相比，在光程中多了附加项 Δ_1 ，当 $\Delta_1 = 0$ 时， A' 即是 A 点的像，因 $y \neq 0$ ，则令

$$\left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) + \left(\frac{\cos^2 \theta}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) = 0 \quad (3-76)$$

上式即是凹面光栅的聚焦条件。

罗兰圆装置的原则是令 (3-76) 式的两项分别为零，即

$$\begin{aligned} \frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} &= 0 \\ \frac{\cos^2 \theta}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} &= 0 \end{aligned}$$

经整理得到

$$\begin{aligned} \rho \cos i &= r \\ \rho \cos \theta &= r' \end{aligned} \quad (3-77)$$

上式是用极坐标表示的圆方程，圆的直径等于光栅的曲率半径。由于该聚焦条件是罗兰在 1883 年证明的，所以常称为罗兰圆。

若用平行光束照明凹面光栅时，(3-76) 的条件同样可以得到满足。令 $r = \infty$ 代入到 (3-76) 式中，即

$$r' = \frac{\rho \cos^2 \theta}{\cos i + \cos \theta}$$

按照这个条件安排的装置称为瓦茨沃斯装置，如图 3-23 所示。如果将摄影底片放在光栅的正对面 P 处，这时 $\theta \approx 0$ ，则上式可变为

$$r' = \frac{\rho}{1 + \cos i} \quad (3-78)$$

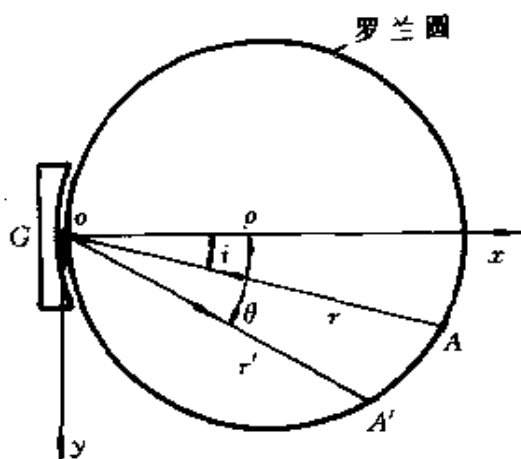


图 3-22 球面凹面光栅聚焦条件 (罗兰圆)

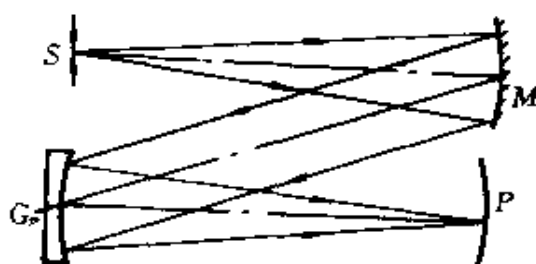


图 3-23 瓦茨沃斯装置图

公式 (3-78) 是一个抛物线的极坐标方程，表明聚焦曲线是抛物线。要在整个照相底片上获得清晰的谱线，底片要按照上述曲线放置。

无论是罗兰圆上的装置还是瓦茨沃斯系统，都是凹面光栅聚焦条件 (3-76) 式的特解，它的一般解为

$$r' = \frac{\sin^2 \theta}{\frac{1}{\rho} (\cos i + \cos \theta) - \frac{1}{r} \cos^2 i} \quad (3-79)$$

赖谷研究发现，当满足 $r = \text{常数}$ 且 $|i| + |\theta| = \text{常数}$ 两个条件时， r' 基本不变。这表明，保持入射缝位置及入射光线与衍射光线的夹角不变，在一定的范围内取得清晰谱线位置的 r' 值也不变。此时入射与出射狭缝均不在罗兰图上，称满足这个条件的系统为罗兰圆外装置。

四、凹面光栅光谱的基本特性

1. 角色散率

凹面光栅的角色散率与平面光栅一样，微分凹面光栅方程式得

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos \theta}$$

2. 线色散率

由凹面光栅角色散率公式及图 3-24 可得线色散率。 β 是衍射光束主光线和焦面法线方向的夹角，则

$$dl = \frac{r' d\theta}{\cos \beta}$$

将角色散率的关系式代入上式，则

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{mr'}{d \cos \theta \cos \beta}$$

对于罗兰圆装置

$$r' = \rho \cos \theta$$

$$\beta = -\theta$$

则

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{m\rho}{d \cos \theta} \quad (3-80)$$

对于瓦茨沃斯装置

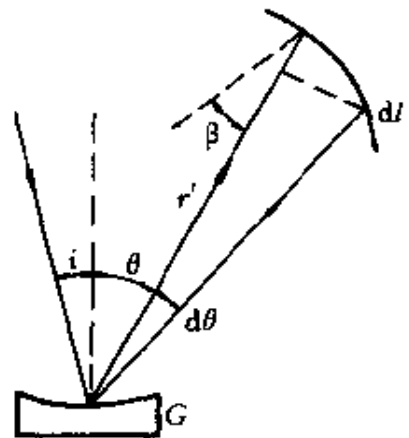


图 3-24 计算凹面光栅线色散图示

$$r' = \frac{\rho \cos^2 \theta}{\cos i + \cos \theta}$$

$$\text{则} \quad \frac{dl}{d\lambda} = \frac{m \rho \cos^2 \theta}{d(\cos i + \cos \theta) \cos \beta} \quad (3-81)$$

当 $\theta=0$ 时, $\beta=0$, 为

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{m\rho}{d(1 + \cos i)} \quad (3-82)$$

由 (3-80) 式及 (3-81) 式可知, 凹面光栅的线色散与凹面光栅的曲率半径成正比, 与光栅常数成反比。凹面光栅的曲率半径一般自 0.5m 到 12m, 而 $\rho=1, 2, 3, 6\text{m}$ 等是常用的。

3. 光栅的允许刻划面宽度

由于光栅的曲率半径是 ρ , 而罗兰圆的曲率半径为 $\rho/2$, 因此只有光栅中心部分可以认为是与罗兰圆重合。这种误差造成的光程差应小于 $\lambda/4$ 。考虑 x^2 对光程差的贡献, 可以求出允许的刻划面宽度。

$$\begin{aligned} \overline{AP^2} &= (x-a)^2 + (y-b)^2 + z^2 \\ &= a^2 + b^2 - 2by - 2ax + x^2 + y^2 + z^2 \end{aligned}$$

因为 $a^2 + b^2 = r^2$, 并将球面方程 $x^2 + y^2 + z^2 = 2\rho x$ 代入上式, 则

$$\overline{AP^2} = r^2 - 2by + (x^2 + y^2 + z^2) \left(1 - \frac{a}{\rho}\right)$$

在主截面内坐标 $z=0$, 则

$$\begin{aligned} \overline{AP^2} &= r^2 - 2by + (x^2 + y^2) \left(\frac{b^2}{r^2}\right) \\ &= \left(r - \frac{b}{r}y\right)^2 + \frac{b^2}{r^2}x^2 \end{aligned}$$

利用二项式定理将上式展开为级数, 则光程

$$\overline{AP} = r - \frac{b}{r}y + \frac{b^2x^2}{2r^3} - 4bry$$

因为 y 与 r 相比是小量, 所以有

$$\overline{AP} = r - \frac{b}{r}y + \frac{b^2x^2}{2r^3}$$

同理
$$\overline{A'P} = r' - \frac{b'}{r'}y + \frac{b'^2x^2}{2r'^3}$$

$$\begin{aligned} \overline{APA'} &= r + r' - \left(\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'}\right)y + \left(\frac{b^2}{r^3} + \frac{b'^2}{r'^3}\right)\frac{x^2}{2} \\ &= r + r' - \left(\frac{b}{r} + \frac{b'}{r'}\right)y + \Delta_2 \end{aligned} \quad (3-83)$$

上式与(3-74)比较,光程中出现了附加项 $\left(\frac{b^2}{r^3} + \frac{b'^2}{r'^3}\right)\frac{x^2}{2}$ 。按照瑞利条件,满足光谱像不失真的条件为

$$\left(\frac{b^2}{r^3} + \frac{b'^2}{r'^3}\right)\frac{x^2}{2} \leq \frac{\lambda}{4} \quad (3-84)$$

将入射角和衍射角的关系代入,并考虑到罗兰圆聚焦条件(3-77)式,则

$$x^2 \leq \frac{\rho\lambda}{2} \frac{1}{\sin i \operatorname{tg} i + \sin \theta \operatorname{tg} \theta} \quad (3-85)$$

在主截面内,球面方程为 $x^2 + y^2 = 2\rho x$,相对于 y^2 来说, x^2 是小量,所以有 $y^2 \approx 2\rho x$,即

$$x^2 \approx \frac{y^4}{4\rho^2}$$

将上式代入(3-85)式,则

$$\frac{y^2}{4\rho^2} \leq \frac{\rho\lambda}{2} \frac{1}{\sin i \operatorname{tg} i + \sin \theta \operatorname{tg} \theta}$$

凹面光栅刻划面的许用宽度为

$$2y \leq 2\sqrt[4]{\frac{2\rho^3\lambda}{\sin i \operatorname{tg} i + \sin \theta \operatorname{tg} \theta}} \quad (3-86)$$

由上式可见,应用曲率半径大的光栅,其许用宽度可以增大;而对于给定波长,采用大衍射角时,允许的宽度减小。

4. 角放大率

凹面光栅在子午面内的角放大率为

$$w = \frac{d\theta}{di} = \frac{\cos i}{\cos \theta} \quad (3-87)$$

5. 分辨率

凹面光栅的分辨率仍是 $R = \lambda/d\lambda = mN$ ，但与平面光栅不同，不能随意增加刻划面宽度以增加总刻划数目 N 。

五、凹面光栅的像散

凹面光栅的最大像差是像散。首先讨论狭缝中点发出的弧矢细光束聚焦条件。在光程表达式中考虑与 z 有关的项并略去高次项后有

$$\begin{aligned}\overline{AP} &= r - y \sin i + \left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) \frac{y^2}{2} + \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) \frac{z^2}{2} \\ \overline{A'P} &= r' - y \sin \theta + \left(\frac{\cos^2 \theta}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) \frac{y^2}{2} + \left(\frac{1}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) \frac{z^2}{2} \\ \overline{APA'} &= r + r' - y(\sin i + \sin \theta) + \\ &\quad \left[\left(\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) + \left(\frac{\cos^2 \theta}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) \right] \frac{y^2}{2} + \\ &\quad \left[\left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) + \left(\frac{1}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) \right] \frac{z^2}{2} \\ &= r + r' - y(\sin i + \sin \theta) + \Delta_1 + \Delta_2 \quad (3-88)\end{aligned}$$

上式与式 (3-74) 相比多了附加项 Δ_1 和 Δ_2 。如前所述 $\Delta_1 = 0$ 为凹面光栅的聚焦条件。为使弧矢光束会聚于同一衍射主极大位置，必须令 $\Delta_2 = 0$ ，则

$$\left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho} \right) + \left(\frac{1}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) = 0$$

即
$$\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} = \frac{\cos i + \cos \theta}{\rho} \quad (3-89)$$

显然，式 (3-89) 与式 (3-77) 不可能同时满足，表示子午光束焦点和弧矢光束焦点是分离的，也就是凹面光栅有像散产生。

像散可以用沿着光束轴测量的弧矢光束焦点和子午光束焦点之间的距离 D 来表示。设物点 A 位于罗兰圆上，则子午光束焦点 A' 也在罗兰圆上，且满足关系式

$$r_s = \rho \cos i$$

$$r_s' = \rho \cos \theta$$

此时弧矢光束焦点位置可根据式 (3-89) 得

$$\frac{1}{r_s'} = \frac{\cos i + \cos \theta}{\rho} - \frac{1}{r_s}$$

因为 $r_s = r_s'$, 代入上式得

$$r_s' = \frac{\rho \cos i}{\cos^2 i + \cos i \cos \theta - 1} \quad (3-90)$$

像散表达式为

$$D = r_s' - r_i' = \frac{\rho \cos i}{\cos^2 i + \cos i \cos \theta - 1} - \rho \cos \theta$$

经化简整理

$$\begin{aligned} D &= \rho \left(\frac{\sin^2 \theta + \cos \theta \operatorname{tgi} \sin i}{\cos \theta - \sin i \operatorname{tgi}} \right) \\ &= \rho A \frac{1}{\cos \theta - \sin i \operatorname{tgi}} \end{aligned} \quad (3-91)$$

式中 $A = \sin^2 \theta + \cos \theta \operatorname{tgi} \sin i$

由于像散的存在, 从入射狭缝中点发出的充满整个光栅高度的光束在罗兰圆上不是聚焦于同一点, 而是拉长成一条平行于光栅刻痕的细焦线。当入射狭缝的高度方向和光栅的刻痕平行, 不考虑谱线弯曲时, 像散并不影响谱线的清晰度, 而是影响谱线长度方向上的光强度分布。

从图 3-25 可以简单地求出主截面上的物点在子午聚焦面上形成的垂直焦线长度。

设光栅刻痕全长为 H , 焦线长度为 \bar{z} , 从三角关系可以得

$$\frac{\bar{z}}{H} = \frac{D}{r_s'} = \frac{r_s' - r_i'}{r_s'} = 1 - \frac{r_i'}{r_s'}$$

将 (3-77) 式和 (3-90) 式所表示的 r_i' 和 r_s' 代入上式, 并经化简整理可得

$$\bar{z} = H \left(\sin^2 \theta + \frac{\sin^2 i \cos \theta}{\cos i} \right) \quad (3-92)$$

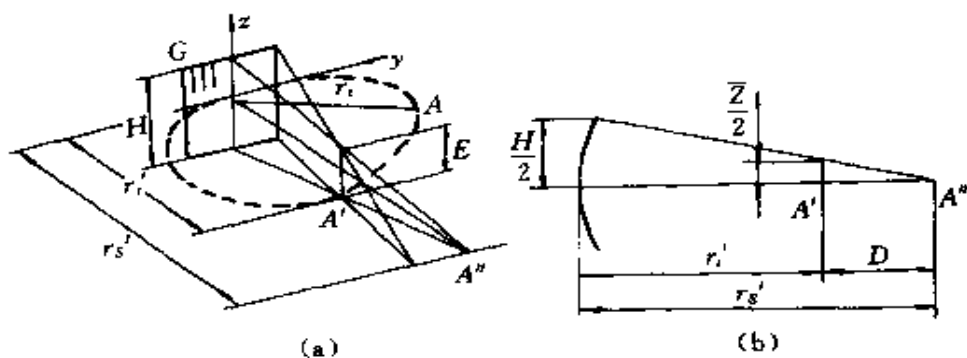


图 3-25 像散的形成和计算示意图

从 (3-91) 式和 (3-92) 式可以看出, 凹面光栅产生像散的大小与入射角、衍射角及光栅刻痕的长度有关。

六、狭缝像上的光强度分布

由于凹面光栅产生像散, 造成狭缝像上的光强度不均匀分布。这里只分析入射狭缝平行于光栅刻痕、狭缝像由位于罗兰圆上的子午光束垂直焦线组成的简单情况。如图 3-20 所示, 狭缝端点 A (a, b, c) 发出的子午光束经过光栅衍射后聚焦于 A' (a', b', c')。考虑到光栅光程表达式 (3-74) 中所略掉的与 z 和 c 有关的项, 可以确定坐标 c' 的值。在只考虑一次方项的 (3-74) 式中应加上 $\frac{zc}{r}$ 和 $\frac{zc'}{r'}$ 项, 则

$$\overline{APA'} = r + r' - y(\sin i + \sin \theta) + \left(\frac{c}{r} + \frac{c'}{r'} \right) z \quad (3-93)$$

为了不改变衍射主极大条件, 则附加项应满足

$$\begin{aligned} \frac{c}{r} + \frac{c'}{r'} &= 0 \\ c' &= -\frac{r'}{r}c = -\frac{\cos \theta}{\cos i}c \end{aligned} \quad (3-94)$$

上式表明, 凹面光栅的作用之一象一个凹面镜, 能生成线放大率

为 $\frac{\cos\theta}{\cos i}$ 的倒像。当狭缝的全高度为 h 时，狭缝像的高度 h' 为

$$h' = \left(\frac{\cos\theta}{\cos i} \right) h + \bar{z} \quad (3-95)$$

由于以上原因，光谱线将是一条高为 h' 照度不均匀的线，如图 3-26 所示。为直观起见，像散像用彼此错开的图形表示出来。左边给出了在像散像叠加的情况下照度 E 沿光谱线的综合分布。

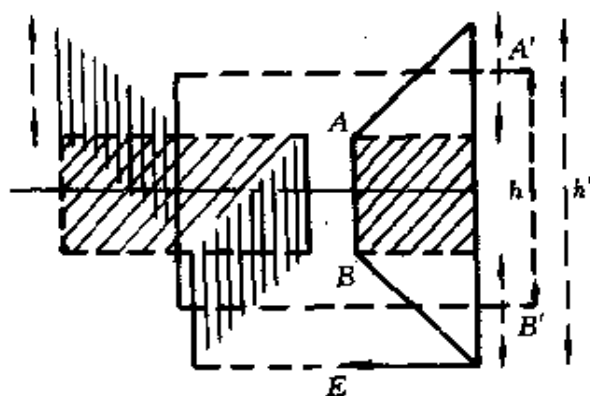


图 3-26 狭缝的像散和照度沿光谱线的分布

为了获得具有充分而均匀的照度的一段光谱线，入射狭缝的高度必须满足

$$h_0 > \frac{\cos i}{\cos\theta} \bar{z} = (\sin\theta \operatorname{tg}\theta \cos i + \sin^2 i) H \quad (3-96)$$

凹面光栅形成的谱线同平面光栅一样，也是弯曲的。由像散与谱线弯曲的影响会造成谱线增宽，即降低分辨率，同时光能量减弱。因此在光谱仪器设计中应采用像散最小的装置类型，或在仪器设计中增加辅助元件以校正像散。

七、不等槽距的凹面衍射光栅

刻在球面反射镜上的凹面衍射光栅的主要缺陷是存在像散。为了降低入射于光栅的光束和由光栅反射的光束的像散，必须引入柱面透镜，球面反射镜以及各种为具体情况专门计算的超环面的反射镜这样一些附加的光学元件。然而，采用这些方法是不多的，一系列理论研究工作已经指出，对于一个窄的光谱范围，可以通过采用非球面（环面或椭球面）或使光栅刻线按一定规律弯曲的方法来补偿像散。近几年已经开始进行这方面的实验工作。已知的这两种方法只改变平行于刻线的弧矢面内光线的聚焦特性。

光谱的焦线——罗兰圆保持不变。

A. Cornu 在描述凹面光栅反常的聚焦特性的著作中指出, 如果使光栅的槽距按线性规律变化, 则同样可以改变子午光线焦点的位置。在这种情况下, 焦线的形式和焦点的变化值只取决于光栅槽距的变化量。这个原理可以用来补偿凹面光栅在一定光谱范围内的像散。

设光栅的槽距按线性规律变化

$$d(y) = d(1 + \gamma y) \quad (3-97)$$

式中 d ——在光栅中点 ($y=0$) 处相邻刻线的距离;

γ ——比例系数。

在这种情况下, 子午光线的焦线方程为

$$\frac{\cos^2 i}{r} - \frac{\cos i}{\rho} + \gamma \sin i = - \left(\frac{\cos^2 \theta}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} + \gamma \sin \theta \right) \quad (3-98)$$

式中 i ——入射到光栅上的中心光线的入射角;

θ ——衍射角;

r 和 r' ——狭缝及其像点到光栅顶点的距离;

ρ ——光栅的曲率半径。

对于一定的光源位置 (r 和 i 不变), 这个方程式可用极坐标 r' 和 θ 画出聚焦曲线, 在一般情况下, 这条曲线不通过光源点。当方程 (3-98) 的左半部和右半部都等于零时, 两个共轭的曲线族就合二而一。这个普遍的聚焦曲线方程对第一种光栅是唯一的, 并具有以下形式:

$$\frac{\cos^2 \theta}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} + \gamma \sin \theta = 0 \quad (3-99)$$

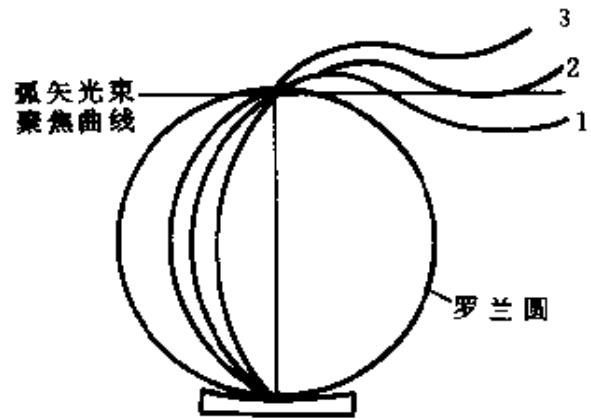
焦点曲线的形状仅取决于 ρ 和 γ , 而与光栅常数无关。如果在聚焦曲线上的一个点安放光源, 则光源的所有光谱像均在这条聚焦曲线上。

一般凹面光栅的弧矢光束其聚焦曲线由以下方程决定

$$\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} = \frac{\cos i}{\rho} + \frac{\cos \theta}{\rho} \quad (3-100)$$

这个方程最简单的解是与罗兰圆相切的直线 $r = \frac{\rho}{\cos i}$ 和 $r' = \frac{\rho}{\cos \theta}$ 。

图 3-27 所示是当决定光栅槽距不等距性的系数 $\rho\gamma$ 取不同值时, 由公式 (3-99) 计算所得的焦点曲线。由图可见, 当槽距变化较小时, ($\rho\gamma = 0.377$, 曲线 1) 焦点曲线与罗兰圆的切线相交。在曲线的交点处几乎不存在像散, 而且在其邻近点, 像散值也比刻线间距恒定的凹面光栅小。当衍射角为 45° 时, 存在完全消像散



点, 此时, 子午光线和弧矢光线的焦点曲线彼此相切 (图 3-27 曲线 2)。当 $\rho\gamma > 0.5$ 时, 两条焦点曲线仅在光栅法线上的一个点相交, 所以, 在这种情况下, 像散不可能获得修正。

图 3-27 不等距凹球面光栅聚焦曲线
1— $\rho\gamma=0.377$; 2— $\rho\gamma=0.5$;
3— $\rho\gamma=0.677$

决定焦点曲线相交点位置的系数 γ 可按下列式计算

$$\gamma = \frac{\sin^2 i \cos i + \sin^2 \theta_0 \cos \theta_0}{\rho(\sin i + \sin \theta_0)} \quad (3-101)$$

式中 θ_0 为消像散波长 λ_0 对应的衍射角。

所以, 系数 γ 取决于入射角 i 、对应于波长 λ_0 的衍射角 θ_0 以及光栅的曲率半径。由 (3-101) 式可看出, 对于给定的光栅, 当改变入射角时, 完全消像散的点将沿光谱方向移动。在垂直入射时, 波长 λ_0 减小到依格尔装置的 $1/2$ 。当 $i=0$ 和 $i=\theta_0$ 时, 公式 (3-101) 变成下式

$$\gamma = \frac{\sin 2\theta_0}{2\rho} \quad (3-102)$$

设光栅的刻线密度为 600 线/mm, 曲率半径 $\rho=1\text{m}$, 要求对 500nm 第一级光谱完全消像散, 则 $\gamma=1.48\times 10^{-4}\text{mm}^{-1}$ 。

八、用全息法制造的凹面光栅

制造全息凹面光栅的原理已经在若宾·伊冯的实验室根据 A. Labeyrie, J. Flamad, G. Pieuchard 等最初的研究成果得到了进一步的发展与完善。用全息法制造消像散或消像差凹面光栅, 实际上是通过选择记录光束波阵面的形状和方向, 来改变光栅刻槽的形状和槽距沿光栅表面的分布规律, 使它兼有弯曲刻槽和变距刻槽的性能。

1. I 型光栅

这种光栅是在保持聚焦条件满足罗兰圆装置的情况下, 确定光栅工作参数 i 、 θ 、 r 、 r' 和记录参数 γ 、 δ 、 r_c 、 r_D 的数值, 以消除预定波长的像散、彗差和某些球差项。

如图 3-28 所示, 将形成干涉场以获得全息光栅的波长为 λ_0 的两记录光源放在罗兰圆上的 C 和 D 点, 在主截面上, 它们到光栅顶点 o 的距离相应为 r_c 和 r_D , C 、 D 与 o 点的连线与 x 轴的夹角分别为 ν 和 δ 。按式 (4-103) 确定这四个参数 r_c 、 r_D 、 ν 、 δ , 据此记录的全息光栅在应用时, 将复合光源放在罗兰圆上的 A 点, 它发出的光经光栅衍射后, 能在罗兰圆上的 B 点形成波长 λ 的消像散像。

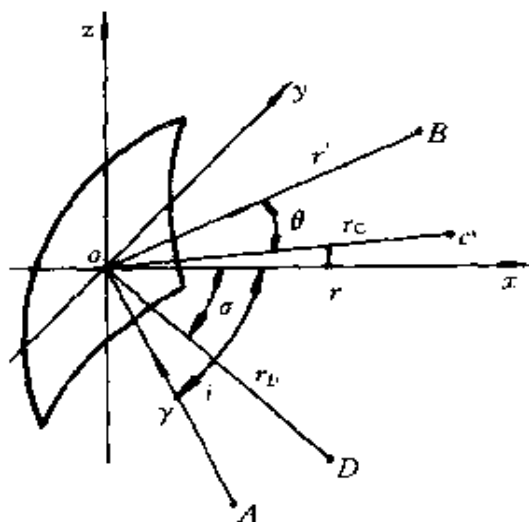


图 3-28 记录参数和工作参数关系图

I 型全息光栅就是在不改变罗兰圆结构参数的情况下, 适当选择 γ 、 δ 、 r_c 、 r_D , 达到部分或全部校正像差。因为凹面光栅主要

缺陷是像散，所以对和 $z^2/2$ 有关的项，选择记录参数使对预定波长满足下式

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{r} - \frac{\cos i}{\rho} + \frac{1}{r'} - \frac{\cos \theta}{\rho} \right) \\ &= m \frac{\lambda}{\lambda_0} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{\cos \gamma}{\rho} + \frac{1}{r_D} - \frac{\cos \delta}{\rho} \right) \end{aligned} \quad (3-103)$$

这就不仅使预定波长完全消像散，而且在整个光谱区像散都大大减小。

2. III型光栅

可用作单一元件构成光谱仪的新型光栅，可对三种波长完全消像散，而且在整个光谱区像差也很小。这种光栅不应用罗兰圆装置条件，而且适当选择工作和记录点 A 、 B 、 C 、 D 的位置，达到对预选波长消像差。

IV型光栅

IV型光栅本身就是个单色仪系统，它兼有准直系统、衍射光栅和聚焦系统的作用。IV型凹面光栅主要有三种：其一为可以象平面光栅一样绕简单转轴旋转以进行光谱扫描的凹面光栅，并且具有较为理想的像质。这类光栅已应用于多种近紫外到近红外的单色仪中；其二为非球面光栅，这类光栅应用于远紫外共分析工作的掠入射系统和 Seya - Namioka 单色仪中是有效的，已研制成功了超环面、椭球面和具有一个对称平面等类型的非球面光栅；其三为平场凹面光栅，这种光栅可用光电二极管阵列、多通道光电板或摄像管等作平谱面记录，可一次性将整个波段的光谱信号全部接收，并迅速取得分析结果，因而有可能进行瞬态光谱分析，IV型光栅应用广泛。

九、光栅的制造与检验

典型的衍射光栅是在平面或凹球面上刻制大量平行、等距、并具有一定轮廓的沟槽。近年来发展起来的消像差凹面光栅，获得

的途径之一是在凹球面上刻制大量线距按一定规律变化、线条按一定规律弯曲、并具有一定轮廓的曲线沟槽；另一个途径是在非球面上刻线。消像差的凹面光栅已经分别用机刻的方法和全息照相法制造出来。

理论计算和实际工作都表明，一块应用于一级光谱的优质光栅，其刻线的随机误差和周期误差不应超过光栅常数（刻线间距）的1%；累积误差不超过光栅常数的10%。对于每毫米刻有1200条线的衍射光栅，随机误差和周期误差不应大于 $0.008\mu\text{m}$ ；累积误差不应大于 $0.08\mu\text{m}$ 。对应用于第 m 级光谱的光栅，如果要求在所使用的光谱线中，仍不改变鬼线强度和衍射波面像差的数值，则上述各种误差的许可值将与光谱级次 m 成反比。要达到如此高的精度，技术上的难度是很大的。

1. 机械刻划法制造光栅

1882年罗兰解决了精密丝杆的制造方法后，制成了比较优良的刻划机。但到50年代才有比较大面积的优质光栅作为商品供应。机械刻划光栅的原理和用普通的长度刻划机刻直线尺是一样的；当光栅毛坯按固定数值（即光栅常数 d ）作间歇直线移动时，装有金刚钻刀具的刀架在和光栅毛坯移动方向相垂直的方向上作往复运动；光栅每移动选定的距离 d 后停下，这时刀尖降下移动并挤压出刻痕而后抬起空程返回，接着光栅再移动。刻划速度约为15~25条/min，因此刻一块 $100\times 100\text{mm}^2$ 的1200线/mm的光栅，约需100小时。刻划光栅的工艺流程是：精选玻璃毛坯，真空镀膜；刻划槽形；电子显微镜检验槽形；光电测角仪检查光栅衍射效率；泰曼干涉仪检查衍射波阵面；精密分光计检验光栅分辨率、鬼线及杂散光。

(1) 光栅毛坯的选择与要求

光栅毛坯的材料热膨胀系数必须很小，现在国内常用K9或ZK7玻璃，也有采用熔融石英的。毛坯的光学表面，通常以瑞利准则为依据，不使衍射波前变形超过 $\lambda/4$ ，如工作光谱范围最短波

长为 200nm 时, 为 $\lambda/4=50\text{nm}$ 。在用汞绿光 $\lambda=546.07\text{nm}$ 检查时, 则相当于要求面形误差小于 $\lambda/10$ 。毛坯二面的不平行度应小于 0.01mm。

(2) 真空镀膜

一般采用真空镀铝 (或先镀铬再镀铝, 以增加铝膜牢固度), 镀时要求真空度为 $0.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$, 蒸发速率要快, 同时毛坯不能加热, 以使铝膜能均匀地获得高反射率。镀铝厚度 b 应略大于光栅刻槽深 h , h 值按下式计算

$$h = d \left(\frac{\text{tg}\alpha \text{tg}\varphi}{\text{tg}\alpha + \text{tg}\varphi} \right) \quad (3-104)$$

式中 d ——光栅常数;

α ——闪耀角;

φ ——非闪耀面的槽角, 等于 $180^\circ - (\alpha + \text{刀夹角})$ 。

(3) 安装刻刀并调试机器

光栅刻划刀是由金刚石、宝石等硬质晶体材料研磨而成, 其形状有尖劈刀和圆弧刀两种。由于铝膜的可塑性, 故刻刀安装角度 α' 应为理论闪耀角 α_0 加上一经验角度, 即

$$\alpha' = \alpha_0 + (3^\circ \sim 6^\circ) = \arcsin \frac{m\lambda_B}{2d} + (3^\circ \sim 6^\circ)$$

开机空运转几小时, 同时保持恒温, 几小时以后再正式落刀刻划。光栅刻毕后用二甲苯消除油渍, 送交检验。

2. 真空蒸发法复制光栅

利用真空镀膜方法, 使光栅槽形转移到复制光栅毛坯上, 所以又称“一次法”。它是把母光栅在真空镀膜机上蒸镀一层极薄油层 (分离层), 再在油层上蒸镀一层铝, 然后在粘结剂作用下把这层铝附着在复制光栅毛坯上而获得复制光栅的。其工艺过程见图 3-29 所示。

(1) 母光栅清洁

用作复制的母光栅需选择质量好, 而且必须要有钛或铬底层

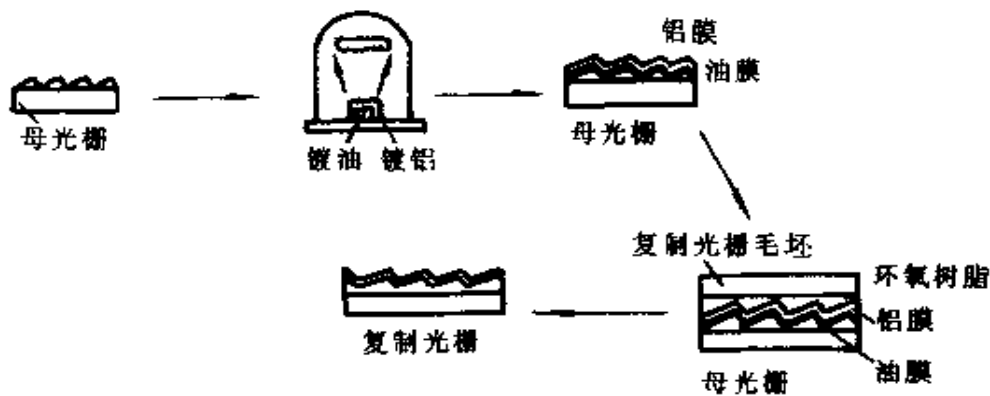


图 3-29 一次法复制光栅工艺过程

的光栅。因为这样的光栅的刻划铝层与玻璃结合力好，复制时不易损坏。母光栅表面必须清洁无灰尘，否则会影响复制质量。这可以用二甲苯冲洗光栅表面，然后，放于 60°C 烘箱中烘烤去除表面水气。

(2) 镀油和镀铝

镀油和镀铝是在真空镀膜机内一次完成的。将清洁的母光栅装在镀膜室的零件架上，在二对电极上分别加上适量的硅油和铝片（纯度 99.99%）后放下真空罩，抽真空。

蒸发是在真空度 $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 以上时进行的，油在钨丝刚发红时即镀完，其时在母光栅表面获得薄而均匀的油膜。

母光栅镀油后，即可镀铝。此时应保证在高真空（ $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ）条件下进行，以提高铝层质量。铝层厚度为 $50 \sim 100 \text{nm}$ 。镀铝完毕，移入 60°C 烘箱中，保温半小时，待粘结。

(3) 配制环氧树脂及毛坯清洁

对粘接剂要求是粘性大，物理化学性稳定，膨胀系数小，流动性小等，目前较好的粘接剂是环氧树脂。常用 616[#] 环氧树脂或 618[#] 环氧树脂。固化剂要求在研制处理时具有良好的流动性，保证低温延时固化，无挥发性气味，毒性小。常用的固化剂为二乙基-四甲基咪唑。

为保证光栅质量，并使其牢固，光栅毛坯应极其清洁，其方

法是用先用碳酸钙擦洁表面，冲洗干净后，用清洁液 $[\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) : \text{H}_2\text{O} = 66 : 666 : 1000]$ 处理（加热至 70°C ，10 分钟），冲洗后用酒精乙醚混合液擦净即可。

(4) 粘接与固化

粘接时，母光栅、粘接剂及光栅毛坯应处于同样温度，以便各件之间表里一致，减少由温差引起的变形。用吹风球吹掉母光栅及毛坯上的灰尘，在母光栅上滴上适量胶液，压上光栅毛坯，使胶液展开而充满整个夹层。将这样的一对光栅置于恒温箱中特制的水平工作台上，加压 $50\text{g}/\text{mm}^2$ ，以便胶层尽量薄而均匀地充满光栅刻槽。

粘接好后，加热到一定温度时保温一段时间，使其固化。温度及保温时间的选取应兼顾光栅质量及工作效率，一般选取 60°C 保温 8 小时的固化条件。

(5) 分离与修正

将冷却到室温的光栅对从烘箱中取出（此时其胶层已充分固化），用刮削或磨削的方法，清除倒角及边缘的胶层，使母光栅与复制光栅分离。

刻划光栅的缺陷：

由于刻划过程中存在着各种统计的、周期的和累积的误差，刻划光栅会产生下述缺陷：

伴线（或称卫星线）：

由光栅产生的理想谱线，应具有对称的轮廓。但是由于刻线间距的偶然的、局部的误差，使谱线轮廓变得复杂，在较高级次的光谱中，靠近谱线处常出现微弱的、大多不对称的伴线，这种伴线的强度随光谱级次的增大而增强。当伴线的相对强度为 $1\sim 2\%$ 时，实际上并未降低光栅的分辨本领，但却无法用它去研究谱线轮廓的超精细结构。

鬼线：

所谓鬼线，就是假谱线。它是由刻划过程中的周期误差产生

的。鬼线有两种：一种叫做“罗兰鬼线”；一种叫做“赖曼鬼线”。

由于刻划机的螺杆有周期误差，使得光栅的刻痕间距发生周期性的变化，其周期相当于螺杆转一圈。这样的光栅将产生一个正弦式的衍射波前（平面光栅）或完整的球面波（凹面光栅），这样的波前不仅会产生需要的真谱线，而且在真谱线的两侧会产生对称的假谱线——鬼线。鬼线到谱线的距离为

$$\Delta\lambda = \frac{n\lambda_p}{mp}$$

鬼线波长与真谱线波长的关系为

$$\lambda_g = \lambda_p \left(1 \pm \frac{n}{mp} \right)$$

式中 λ_g ——罗兰鬼线的波长；

λ_p ——真谱线的波长；

n ——罗兰鬼线的级次；

m ——光谱级次；

p ——螺杆每转一圈所刻出的线槽数目。

从上式可见罗兰鬼线和真谱线的波长差是和真谱线的波长成正比，同真谱线的光谱级次成反比；相邻鬼线的波长差等于鬼线和真谱线的波长差，通常每一边可能有1~5条鬼线。根据这些规律就可容易发现罗兰鬼线。

罗兰鬼线的强度随着鬼线级次的增高而减弱，这与任何其他光谱的情况相同。最高的罗兰鬼线的强度和真谱线的强度之比可用下式表示

$$\frac{I_g}{I_p} = \left(\frac{\pi mA}{d} \right)^2$$

式中 I_g ——罗兰鬼线强度；

I_p ——真实谱线强度；

A ——周期误差振幅；

d ——光栅常数。

上式表明，鬼线与真谱线的强度比是同真谱线光谱级次的平方成正比的。一块好的光栅，在第一级光谱中的罗兰鬼线应该是很弱的，但在第二级光谱中鬼线与真谱线的光强之比约为第一级比值的3倍。此外，上式还说明，鬼线与真谱线的强度比与所用光栅的光栅常数 d 的平方成反比，1200线/mm刻痕的光栅所产生的鬼线通常要比600线/mm刻痕的光栅强度大。一块较好的600线/mm光栅在第一级光谱中鬼线强度小于真实谱线的千分之一。

赖曼鬼线是由于刻划机上两种周期误差复合作用产生的假谱线。一是螺杆的周期误差，一是和传动机构有关的高频振荡周期性误差。近代的刻划机都可使赖曼鬼线的强度控制在真谱线强度的 10^{-4} 以下，因而几乎不能在光谱分析工作中发现。

赖曼鬼线成对地或四个一起地出现，其平均波长是真谱线波长的简单分数

$$\lambda_x = \lambda_p \frac{a}{b}$$

式中 λ_x ——赖曼鬼线波长；

λ_p ——真谱线波长；

$\frac{a}{b}$ ——两个不大的整数比，例如： $\frac{2}{5}$ ， $\frac{3}{5}$ ， $\frac{4}{5}$ 或 $\frac{6}{5}$ ， $\frac{7}{5}$ 等。

赖曼鬼线离真谱线较远，而且分布在整個光谱中，比较不易辨认。

杂散光：

产生杂散光的原因有：刻划间距局部的误差和随机误差；刻痕深度和宽度沿长度方向的随机误差；刻痕表面光洁度不够高；刻划过程中刻刀的振动，在刻痕面上的两次衍射等。一块光栅的相对杂散光强度超过 10^{-4} 就认为不适用了，现代的光栅都要求杂散光相对强度小于 10^{-5} 。

像散现象和聚焦特性：

当刻痕的累积误差使栅距按等差级数朝一个方向变化时，衍射波面成为圆柱面，其柱面的母线平行于刻痕，这会使平面衍射光栅具有聚焦特性，从而产生像散。然而在平面光栅中这种情况的发生非常偶然。

在凹面光栅的刻划过程中，当毛坯移动方向和刻刀摆轴之间或毛坯的移动方向与连接光栅边缘的弦线之间不平行时，光栅的几何中心和光学中心不重合，这样刻出光栅的光谱就不再聚焦在罗兰圆上了。

3. 全息法制造光栅

全息光栅是利用激光全息照相来制作光栅，可使光栅的质量大大提高，它没有鬼线，杂散光很底，而且还可以很快地制造大面积的光栅。用全息照相除可制作平面光栅外，还可制作凹面全息光栅。

(1) 全息光栅的基本原理

全息光栅是利用激光作为光源，按全息照相原理把双光束干涉所形成的明暗相同的条纹记录在光敏材料上，然后经过适当的化学处理和镀膜处理，而得到具有一系列平行等距线条的光栅。

图 3-30 所示情况，从光的干涉原理可以知道两列相干的平面波各以其一角度 α 、 β 投影到屏（光敏层）上，则在屏上会形成一组均匀而平行的干涉条纹。干涉明暗条纹的产生，是由到达某点的二束相干光的位相差来决定的。当它们的位相相同（程差为波长的整数倍）时，振幅就迭加，从而得到亮条纹，若位相相反，则得暗条纹。所形成条纹的间隔（槽距），

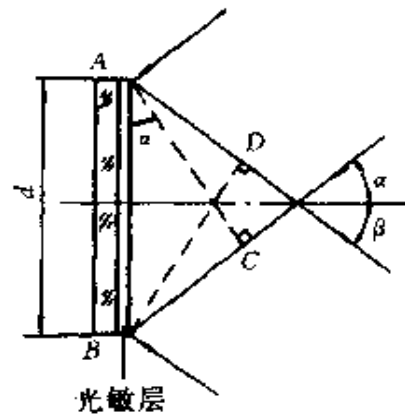


图 3-30 双光束干涉条纹记录

当 $\alpha = \beta$ 时，A 点程差为 $K\lambda$ ，B 点程差为 $(K+1)\lambda$ ，而 A、B 二

点程差之差为

$$\Delta = \lambda = AD + BC = 2AB \sin\alpha = 2d \sin\alpha$$

所以
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\alpha}$$

式中 d ——条纹间隔（光栅常数）；

λ ——激光波长；

α ——光束夹角。

若改变 α 角，可使条纹密度变化， α 越大，条纹越密， $\alpha=90^\circ$ 时，条纹最密，此时， $d=\lambda/2$ 。

如用全息照相原理来分析上述过程，把二个相干光束之一视为物光，另一束看作参考光，则就在涂有光敏层的光栅毛坯上形成了全息图——光栅。当物光点源与参考光点源处于无穷远时，亦即二光束为平行光时，则干涉条纹就是平行等距的直线。把记录了明暗相间的干涉条纹后的光栅毛坯化学处理后，就可获得与刻划光栅相似的、具有一系列平行、等距线条的全息光栅。

对于全息光栅的效率，不仅取决于截面形状，而且决定于 λ/d 的值。

当 $0.8 \leq \lambda/d \leq 1.7$ ，即光栅槽宽与使用波长可相比拟时，很少有高级次存在，这时全息光栅可以得到和刻划光栅相同的效率（60%左右）。

当 $0.2 \leq \lambda/d \leq 0.8$ 时，全息光栅的效率比刻划光栅低一半，但其效率曲线较为平滑，可以在更宽广的范围上使用。

当 $\lambda/d \leq 0.2$ 时，在远紫外区，由于缺少良好的反射材料，光栅效率很低，但全息光栅密度可做得大，比刻划光栅有利。

(2) 全息光栅的制造过程

制造全息光栅，必须要有可靠的干涉仪系统，具有单模和选频的激光，以及精制的光致抗蚀剂。

干涉仪系统：

制造平面全息光栅的光学系统，形式可有透射式系统和反射

式系统两大类。透射式是分振幅，反射式则是分波前，其光路图见图 3-31。

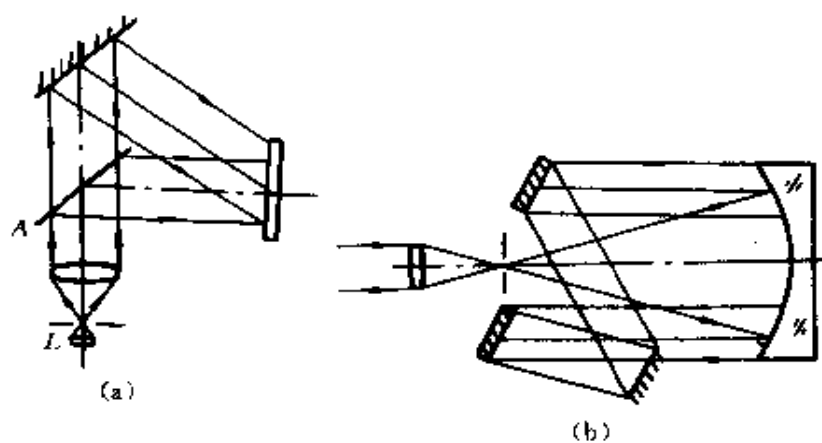


图 3-31 制造平面全息光栅的光路图

图 3-31 (a) 的系统尺寸小，但分光板 A 前后面的反射，会引起不必要的干涉条纹，采用反射系统可避免此缺点。为保证相干波前的质量，光学系统中的聚焦透镜、平面反射镜和抛物面反射镜的面形质量，均应优于 $\lambda/10$ 。

对凹面全息光栅，可用图 3-32 所示光路制造。图 3-32 (a) 是记录平面波形成的干涉条纹，其光栅常数 d 在弦上相等，而图 3-32 (b) 是记录球面波形成的干涉条纹，光栅常数在光栅面上相等。 C 、 D 为记录源，由 C 、 D 发出球面波相干涉形成记录条纹， A 是光源，在罗兰圆上， B 是光源的像，也是在罗兰圆上。适

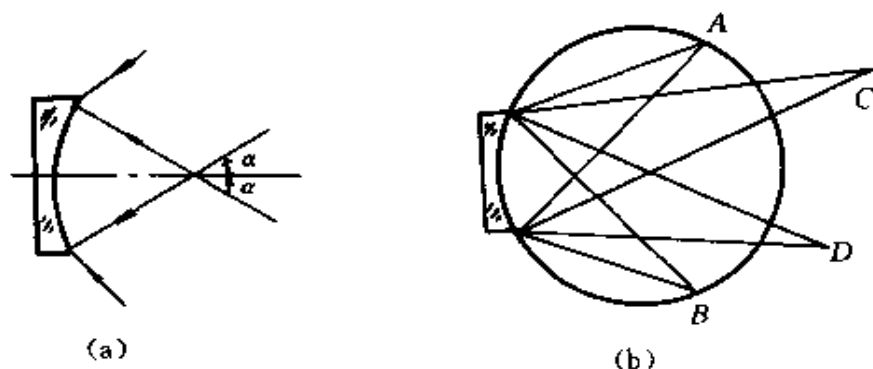


图 3-32 制造凹面全息光栅光路图

当选择 C 、 D 位置，可使凹面光栅像质提高（无彗差，像散减小 $1/10$ ），并可提高光栅效能。

如果进一步恰当地安排记录点 C 、 D 的位置，能够得到三个波长上完全消像散的凹面光栅。

激光光源：

全息光栅用氩离子激光器作为光源，采用其中的 488nm 或 457.9nm ，前者要求功率 1W 以上，后者在 0.5W 左右。

制造全息光栅必须的激光器是 TEM_{00} ，单模输出。这可选择适当谐振腔参数（大曲率的球面镜）来达到。这样大曲率的球面腔，可使激光束的发散角在要求的 1mrad 以内。

感光材料：

用作全息光栅的记录材料有：超微粒卤化银感光剂，可达到 3000 线/ mm 以上，但明胶变形较难克服；重铬酸盐虫胶感光剂，其分辨率较差；光致抗蚀剂则是较为理想的感光材料，它的分辨率及稳定性都较好，只是灵敏度低些，因而噪声也低。此外光敏薄膜塑料也可作感光剂。

用作全息光栅的感光剂的主要要求是：分辨率高、与玻璃和铝的粘附性好。常用的是 KZ1350 光刻胶。 KZ1350 频谱响应峰值在 400nm 左右，与氩离子激光的 488nm 及 457.9nm 的响应都较差，灵敏度不足，可用高压汞灯预曝光来缩短相干曝光时间，增加潜像信噪比。

(3) 全息光栅生产工艺

玻璃毛坯的精选和光学加工：

全息光栅的玻璃毛坯要求具有极小的膨胀系数，同时还要经过严格的退火处理，以保证毛坯不产生热变形和应力变形，不致影响光栅条纹间距和槽形的改变。玻璃毛坯要具有一定的物理化学稳定性并易于加工。精选毛坯后，将其加工到要求尺寸，再经抛光，使毛坯的平面度达到 $\lambda/10$ ，以保证全息光栅的衍射波面变形不超过 $\lambda/4$ 。

涂光致抗蚀剂:

采用离心法、滚涂法、喷涂法或浸渍法将光致抗蚀剂均匀地涂在玻璃毛坯上。涂布时,要保证整个毛坯表面有均匀的感光性能,毛坯上的光致抗蚀剂平面度应优于 $\lambda/10$ 。

曝光:

曝光时,用氩离子激光器或氩氟激光器作光源,用全息照相法记录明暗相间的干涉条纹。干涉条纹的间隔是由两列平面波的夹角决定的。只要改变角度,就可得到每毫米不同的条纹数。

化学处理:

涂有光致抗蚀剂的光栅毛坯经全息照相记录明暗相间的干涉条纹后,要经过相当于照相显影的化学处理,才能得到一定槽形的光栅条纹。槽形的优劣直接影响到光栅效率。全息光栅的槽形、膜厚和光学常数之比及曝光时间都和化学处理时间有密切的关系。因此,化学处理时,最佳时间的控制非常重要。

真空镀膜:

化学处理后,根据光栅工作的波段,用真空镀膜法,镀上一层铝、铂、金等金属反射膜或氟化镁、氧化硅等保护膜。

4. 光栅检验

光栅加工好之后,必须进行检验以判断其质量。通常进行综合性检验,常用干涉法检验经光栅衍射后的波阵面,并且还需对几项主要性能——分辨率、效率、鬼线和伴线及杂散光作单项测定。

(1) 检验衍射波阵面

衍射波阵面能综合地反映光栅的质量。是一种定性而快速的检验手段,一块完整的高质量的光栅,其干涉条纹应是光滑平直的。但由于光栅常数、刻痕深度、直线性和平行性等的偏差,都会造成衍射波阵面变形。根据瑞利准则,当变形超出所用波长的 $1/4$ 时,光栅的分辨本领就降低了。

测试可在泰曼干涉仪上进行。如图 3-33 所示,被检光栅放在

干涉仪的一臂上，并使之处于自准直位置保持不动。平面反射镜 M 是标准平面，作为参考镜。从 M 反射的平面波和来自光栅的衍射波相遇发生干涉，产生一组等厚条纹。若条纹平直而均匀，则说明光栅的表面误差和刻划误差都很小，光栅的实际分辨率一定接近理论值，也没有伴线产生；若干涉条纹在局部不平直，不均匀，则光栅上该局部的作用可能在光谱上产生伴线等缺陷，而光栅实际分辨率必然降低。

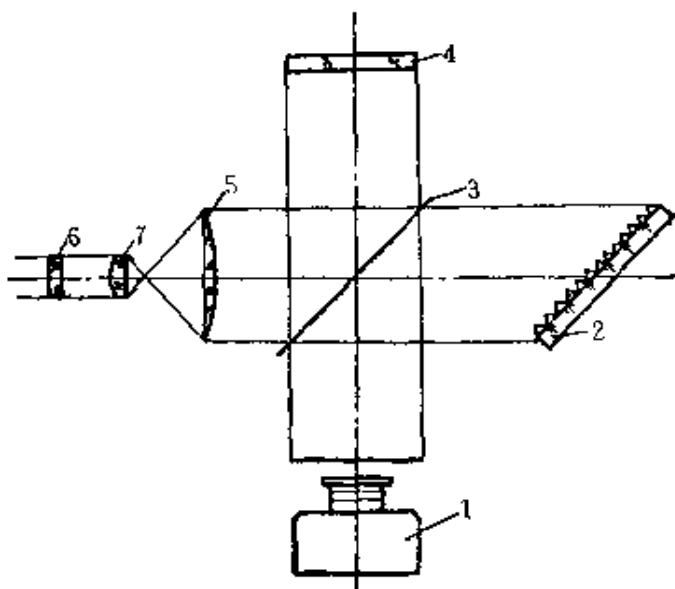


图 3-33 泰曼干涉仪检查光栅示意图
1—照相机；2—待测光栅；3—分光镜；4—标准平面镜；5—准直镜；6—激光光源；7—聚光镜

(2) 分辨率的测定

光栅的实际分辨率总是低于理论值。测定可在高分辨率的光栅光谱仪上进行，用待测光栅代换仪器中原有光栅。显然，所用仪器原来的分辨率必须高于待测光栅的实际分辨率。常用的方法有二种：

① 半宽度法。

用激光的单一谱线作光源，用光电扫描方法记录下谱线的轮廓；或用照相法在底片上摄下谱线，再用测微光度计测出谱线的轮廓，而后再求出谱线的半宽度 $\Delta\lambda$ ，据此可以推算出光栅的实际分辨率。

② 直接观测已知波长差为 $\Delta\lambda$ 的二条谱线能否分辨的方法。

这个方法可以判定光栅实际分辨率的范围。一般从谱线丰富的铁元素光谱或有超精细结构的同位素汞灯的谱线中，选用几组

谱线对，经照相或光电扫描记录后，观察这些谱线对的分辨情形。

例如有块光栅可分辨同位素汞灯的 198 和 201C 线对，而不能分辨 198 和 200 线对，前者波长差 $\Delta\lambda_1 = 546.0762\text{nm} - 546.0753\text{nm} = 0.0009\text{nm}$ ，则光栅实际分辨率大于

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{546}{0.0009} = 6 \times 10^5$$

后者波长 $\Delta\lambda_2 = 546.0753\text{nm} - 546.0745\text{nm} = 0.0008\text{nm}$ ，则光栅实际分辨率小于

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{546}{0.0008} = 6.9 \times 10^5$$

(3) 伴线和鬼线的测定

伴线和鬼线强度测定的方法一般有二种

① 照相法。

用一台光栅光谱仪，换上待测光栅作色散元件，而后在入射狭缝前加上阶梯减光板和滤光片。在底片上摄下主线和鬼线，分别测量主线和鬼线的黑度，得出主线和鬼线的黑度比，利用乳剂特性曲线可求得鬼线对于主线的强度比。

② 扫描法。

用扫描式分光光度计，同样换上待测光栅作色散元件，用汞灯的单色谱线或激光作光源，在主线两侧进行扫描，在记录仪上记录下主线和鬼线的强度峰值，即可求得鬼线或伴线与主线强度峰值之比。

赖曼鬼线离主线较远，并且要求将它的强度控制得最小，因此不象罗兰鬼线那样容易辨认，需使用灵敏度更高的仪器测定。

(4) 效率的测定

集光效率是指：在使用级次和波长范围内的最大光强与该波长处所有级次光强总和的百分比，也可用相对集光效率来表示。它是用测定特定单色波长的光栅反射光强和经镀膜的同样大小平面

反射镜反射后的光强的百分比来求得。如图 3-34 所示。第一台单色器是用来获得可连续变换波长的单色光,待测光栅作为第二台单色器的色散元件。测定不同波长的单色光经光栅衍射后的强度,和经平面反射镜反射后所得光强的比,即得待测光栅的相对集光效率。将所得效率乘以反射镜的反射率,可避免反射镜对测量结果的影响。将各波长的集光效率画成效率曲线,则可得到闪耀波长。也可将选定的某一波长在各级次的强度都测出来并相加得到这一波长的总强度,某级次的强度与总强度比值,就是这一波长在某级次的效率。

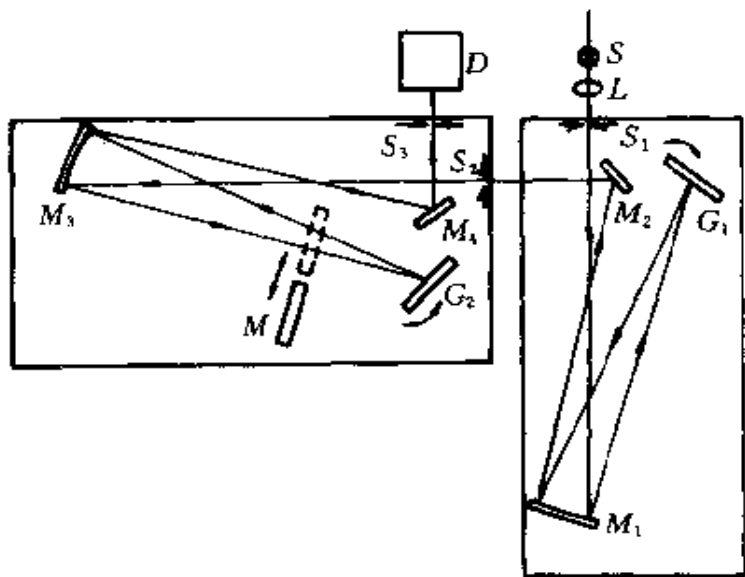


图 3-34 平面光栅衍射效率测试仪示意图
 S—光源; L—聚光镜; M_1 —准直镜; M_2 —反射镜;
 M_3 —聚焦镜; M_4 —反射镜; G_1 —光栅; G_2 —待测光栅;
 M—比较反射镜; D—探测器; S_1 、 S_2 、 S_3 —狭缝

画成效率曲线,则可得到闪耀波长。也可将选定的某一波长在各级次的强度都测出来并相加得到这一波长的总强度,某级次的强度与总强度比值,就是这一波长在某级次的效率。

(5) 杂散光检验

用一台光栅单色仪,用待测光栅作色散元件。用滤光片将光源中的某一波长滤掉,而让其他波长进入单色仪,并把单色仪的波长扫描机构调到被滤掉的波长位置上。

此时因没有该波长光进入单色仪,按理也没有光从出射狭缝射出。实际上接收器还是可以探测到微弱的讯号,这光讯号就是来自光栅的杂散光。去掉滤光片后,测量该波长光的强度,比较两次信号的强度就可以确定光栅在该谱线处的杂散光强度。

另一方法是利用氦-氖激光器的 632.8nm 谱线照明单色仪入射狭缝。用一块干涉滤光片抑制来自激光等离子体的辐射。光束扩

展到恰好充满光栅。用高灵敏度光电倍增管及放大检测系统接收出射狭缝射出的光信号并放大记录下来。利用单色仪的波长扫描机构自主线 632.8nm 位置开始,依次向长、短波二边扫描。当波长偏离 632.8nm 时测到的光信号即为杂散光。沿整个波长范围扫描,可得到对于 632.8nm 的波长光栅的杂散光曲线。应注意以下二点:

优质光栅主线 632.8nm 的强度与杂散光强度之比达 10^5 量级,因此测量中需用经校准过的中性灰度滤光片衰减光束到适合检测系统水平。

所检测到的杂散光还包括来自单色仪壁及其他表面的。这样测得的杂散光强度,还和狭缝的高度与宽度、光栅的面积和线色散等有关。为得到光栅杂散光分布的概念,在测量了光栅的杂散光后,可在色散元件座上换上反射镜,在同样的条件下扫描得出杂散光分布曲线,将二次测得的曲线进行比较。

下表给出了刻划光栅与全息光栅性能的比较。

	刻 划 光 栅	全 息 光 栅
生产率	近 4 天 4 夜 (900mm × 50mm, 1200 线/mm)	约 2 小时
尺寸	大于 600 线/mm 光栅, 面积不大于 200mm × 200mm	对 各 种 不 同 槽 距 可 大 于 400mm × 400mm
槽密度	最大可到 3600 线/mm, 杂散光不随槽密度增加而增加	最大槽密度可达 400 线/mm ~ 6500 线/mm; 400mm × 400mm ² , 最大槽密度可达 1200 线/mm ~ 3600 线/mm。杂散光不随槽度密增加而增加
鬼 线	近似于主线 10^{-5} 。	没有鬼线

续表

	刻 划 光 栅	全 息 光 栅
杂散光	在可见激光谱线 0.5nm 处最佳为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$	在可见激光谱线 0.5nm 处最佳为 $10^{-6} \sim 10^{-8}$
信噪比	较低	较高
效 率	闪耀效率达 60%~90%	闪耀全息光栅效率曲线与刻划同正弦槽形效率曲线较平坦, 在 $0.7 \leq \lambda/d \leq 1.5$ 的电磁效率可达 60%
凹面光栅消像差	刻划相当困难	设计 I - IV 型凹面光栅可方便地消除各种像差

§ 3.4 阶梯光栅

阶梯光栅是由排列得像阶梯一样的一系列厚度和折射率都相同的透明玻璃或石英平行板光胶而成的。这种光栅分为两种：透射式阶梯光栅和反射式阶梯光栅。组成阶梯光栅每块板的厚度 l 约为 1mm，每个阶梯的高度 d 约为 10~20mm。阶梯光栅和一般衍射光栅的差别是阶梯数目少，约 20~25，而所用光谱级次极高，达到 $10^3 \sim 10^4$ 级，可以获得极高的分辨率。

一、反射式阶梯光栅

1. 反射式阶梯光栅方程式

反射式阶梯光栅的工作原理如图 3-35 所示。两条光线 IC 和 IA 射入光栅相邻的两个阶梯的对应点，经衍射后分别为 CI' 和 AI' 两条衍射线。从 A 点分别对 IC 和 CI' 作垂线 AD 和 AF ，

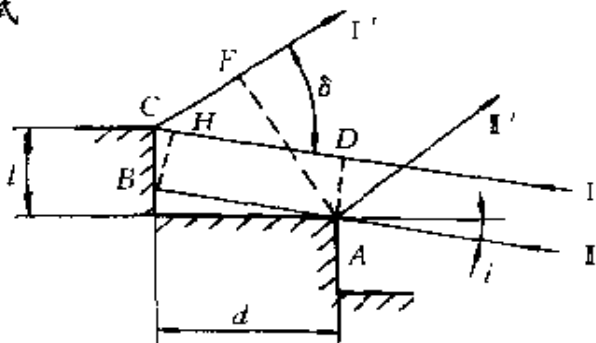


图 3-35 反射式阶梯光栅原理图

从 B 点对 IC 作垂线 BH ，由图上的几何关系可以看出两条光线的光程差 Δ 为

$$\Delta = DH + HC + CF$$

将阶梯的高度 d 、宽度 l 和入射角 i 、衍射角 θ 等关系代入上式，则

$$\begin{aligned} \Delta = & \frac{d}{\cos i} + (l - d \operatorname{tgi}) \sin i + \\ & \left[\frac{d}{\cos i} + (l - d \operatorname{tgi}) \sin i - \right. \\ & \left. (l - d \operatorname{tgi}) \cos i \operatorname{tg} \delta \right] \times \cos \delta = m\lambda \quad (3-105) \end{aligned}$$

当入射光与衍射光接近于阶梯的法线时，亦即 $i \approx 0$ ， $\theta \approx 0$ 时，上式改为

$$2d - l \operatorname{tg} \delta = m\lambda \quad (3-106)$$

从上式可以看出，当入射角不变，衍射角增大时，对应的波长愈短，也就是说，波长短的光谱衍射角大（即偏向角大），这种特点与棱镜的光谱是一致的。

2. 反射式阶梯光栅的色散率

设入射角 i 不变，将 (3-105) 式微分，可以求得靠近法线处的角色散率

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = - \frac{2d}{\lambda} \quad (3-107)$$

上式表明，反射式阶梯光栅的角色散率和波长成反比，和阶梯的高和宽之比成正比。

3. 自由光谱范围

将 (3-105) 式微分，设入射角 i 和波长 λ 不变，且令入射角 i 和衍射角趋近于零，并令光谱级次的变化 $dm=1$ ，就可以求出用角度表示的自由光谱范围

$$\Delta\theta = \frac{\lambda}{l} \quad (3-108)$$

用波长表示的自由光谱范围为

$$\Delta\lambda = \left(\frac{d\lambda}{d\theta} \right) \Delta\theta$$

将 (3-107) 式代入, 则

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2d} \quad (3-109)$$

当用波数来表示自由光谱范围时, 为

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{2d} \quad (3-110)$$

上式表明对于给定的阶梯光栅, 其自由光谱范围用波数表示时是常数, 不随入射光束的波数而变化。

4. 反射式阶梯光栅的分辨率与分辨极限

根据多缝衍射理论已经知道 K 级主最大的半宽度的角度为

$$\delta\theta = \frac{\lambda}{Nd \cos\theta_k}$$

式中 N ——缝的数目, 对阶梯光栅为阶梯的总数;

d ——光栅常数, 即阶梯宽度 l 。

当入射角和衍射角近于法线时, $\cos\theta_k \approx 1$, 则

$$\delta\theta = \frac{\lambda}{Nl} \quad (3-111)$$

按照瑞利准则, 最小可分辨角即等于主最大半宽度的角度值, 因而波长的分辨极限为

$$\delta\lambda = \left(\frac{d\lambda}{d\theta} \right) \delta\theta = \frac{\lambda^2}{2Nd} \quad (3-112)$$

用波数表示的分辨极限为

$$\delta\bar{\nu} = \frac{1}{2Nd} \quad (3-113)$$

近法线处的分辨率为

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{2Nd}{\lambda} \quad (3-114)$$

5. 反射式阶梯光栅的光谱强度分布

和反射式平面衍射光栅类似, 反射式阶梯光栅的光谱强度分布为

$$I(\varphi) = \frac{I_0}{N^2} \left[\frac{\sin^2\left(\frac{\pi l \sin\theta}{\lambda}\right)}{\left(\frac{\pi l \sin\theta}{\lambda}\right)^2} \right] \times \left[\frac{\sin^2\left(\frac{N\pi\Delta}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi\Delta}{\lambda}\right)} \right] \quad (3-115)$$

式中 $\Delta = d(1 + \cos\theta) + l\sin\theta$ 是相邻两光束的光程差。 I_0 是入射光强， N 是阶梯数。

反射式阶梯光栅的优点是可在整个光谱区工作。

例如，一块高度 $d = 10\text{mm}$ 、宽度 $l = 1\text{mm}$ ，阶梯总数 $N = 25$ 的反射式阶梯光栅，在法线方向上对于 $\lambda_0 = 500\text{nm}$ 的光束，其基本参数计算值为：

$$\begin{aligned} \text{角色散率} \quad \frac{d\theta}{d\lambda} &= 4 \times 10^{-2} \text{ rad/nm}; \\ \text{分辨率} \quad R &= 10^6; \\ \text{分辨极限} \quad \delta\lambda &= 0.0005 \text{ nm}; \\ \text{自由光谱范围} \quad \Delta\lambda &= 0.0125 \text{ nm}. \end{aligned}$$

二、透射式阶梯光栅

透射式阶梯光栅的构成和反射式相同，如图 3-36 所示。

(1) 角色散率

透射式阶梯光栅的角色散率为

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m - d \frac{dn}{d\lambda}}{l \cos\theta - d \sin\theta} \quad (3-116)$$

它随衍射级次 m 增大而增大。若阶梯厚度 d 和宽度 l 愈小，则角色散愈大。

(2) 分辨率

透射式阶梯光栅的分辨率为

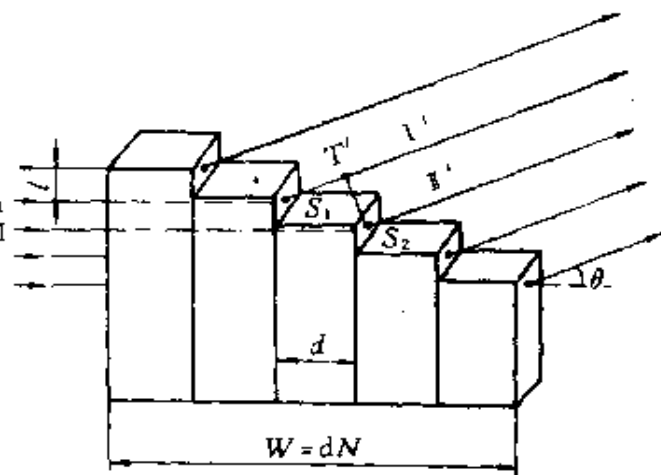


图 3-36 透射式阶梯光栅原理图

$$R = Nm + Nd \frac{dn}{d\lambda} \quad (3-117)$$

第一项是由 m 级的干涉形成的项；第二项是基板材料的色散 ($dn/d\lambda$) 造成的。干涉级 m 是 10 的几次幂，而 d 仅数毫米，故上式简化为

$$R \approx Nm = \frac{(n-1)Nd}{\lambda} \quad (3-118)$$

玻璃的折射率 $n \approx 1.5$ ，代入上式与 (3-114) 式比较可知，透射式阶梯光栅的分辨本领只有反射式的 1/4。

(3) 光强分布

透射式阶梯光栅光强分布的形式和反射式的相同，这时相邻两束光的光程差为

$$\Delta = nd - d \cos\theta + l \sin\theta \quad (3-119)$$

阶梯光栅能够用于高分辨率光谱学，用来研究光谱线的超精细结构。但该类光栅因制成困难，没有被广泛应用，只在一些基础较好的专门研究工作中使用它。

第四章 光谱仪器的光学系统

光学设计的目的是正确地选择光学系统的结构借以满足某种已定的设计要求，其中主要的是像差要求。因此，光学设计（包括光学计算）的主要任务是：选择确定光学系统并进行外形尺寸计算；由像差确定光学系统的结构。

在色散系统的形式、尺寸及其他参数选定之后，准直和成像系统的设计是十分重要的。必须使准直和成像系统与色散系统相匹配，才能使色散系统的基本特性得以发挥。应解决两方面问题：确定准直和成像系统的焦距、相对孔径及其他轮廓尺寸；校正准直和成像系统的像差。本章首先分析准直和成像系统的像差影响和对校正像差的要求，然后讨论和比较现在普遍应用的光栅光谱仪的装置型式（其中有些型式同样应用于棱镜光谱仪）。对凹面光栅光谱仪器来说，准直、成像和色散系统虽然都合为一体，但对像差的要求是一样的。

§ 4.1 透射式准直和成像系统

一、准直系统的像差

光谱仪器准直系统物镜的作用是把来自狭缝上每一点的光束变成平行光束投向色散系统，保证色散元件处于平行光束中。实际上，由于像差的存在，物镜系统不能严格地达到这个要求。与准直系统的焦距相比，狭缝的高度和宽度都是很小的，一般狭缝高度小于 $5\% f'$ (f' 为准直物镜焦距)；并且光谱仪器中准直物镜的相对孔径一般较小。因此，可以把它看成是一个小视场、小相对孔径的望远物镜的倒置。在这样的物镜中，主要的像差有色差、

球差和彗差。

1. 色差 (位置色差)

由于准直物镜存在色差, 包含各种波长的复合平行光束通过它后, 各有不同的焦距。倒过来看, 它也不能使来自狭缝上一点的包含各种波长的复后光都成为平行光。虽然可以用二种色散率 $dn/d\lambda$ 值不同的材料设计成复合透镜, 达到对两种波长消色差, 甚至可以设计复消色差物镜, 但是此种方法只对工作在可见光区的棱镜式摄谱仪是可行的。对于工作在紫外区的摄谱仪, 选择复合透镜的材料相当困难, 即使有些晶体可透过紫外光, 但因价格贵, 易潮解, 使用不太方便。所以一般都采用单片石英透镜作为准直物镜。对其产生的色差影响, 摄谱仪和单色仪两大类仪器采用不同的处理方法。

摄谱仪的特点是需要将工作光谱范围内的全部光谱一次或分数次拍摄下来。所用感光底片的长度都有一定规格, 最长的为 240mm, 并且常用干板。薄的干板也只能作微量的弯曲, 所以要求谱面平直, 在平直的谱面上全部谱线清晰。而准直物镜的色差影响谱面的平直度和谱面对成像系统光轴的倾斜。

在棱镜摄谱仪中, 准直物镜不严格校正色差。可以利用倾斜底片补偿不同波长光线焦距的变化; 同时可以使准直物镜和成像物镜的色差及子午场曲等相互补偿, 达到谱面平直。图 4-1 所示为德制 Q-24 型中型石英摄谱仪的光学系统图。仪器工作波段为 200nm~600nm; 准直物镜焦距为 540mm, 成像物镜焦距为 500mm; 棱镜为高 44mm, 底边长 63mm 的科尔纽石英棱镜。其特点是准直系统为单片未消色差的石英透镜。成像系统虽然是复合的三透镜石英物镜, 但其谱面的最大弯曲量仍为 0.3~0.4mm, 如图 4-2 所示。该仪器焦深只有 0.2mm, 因此为了得到清晰的光谱线, 感光板在暗箱内必须弯曲。

在平面光栅光谱仪中, 则采用反射镜作为准直物镜和成像系统的物镜。虽然反射镜是没有色差的, 但谱面还不一定平直 (因

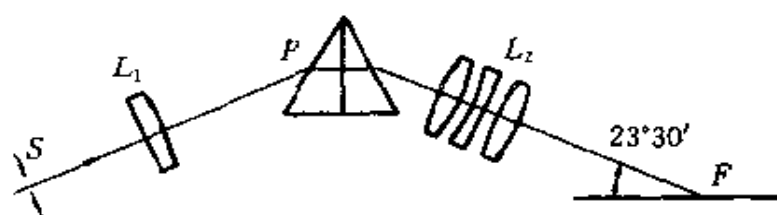


图 4-1 Q-24 型中型石英摄谱仪光学系统图

其他像差引起)，还需从装置型式上解决。

单色仪和分光光度计在工作时，出射狭缝不动，转动色散系统使不同波长的辐射从出射狭缝射出，因此，要求各种波长的光束在色散系统转动后都能准确地聚焦在出射狭缝上。这就要求它们的准直物镜和成像物镜都要严格地消色差。为此，经常采用没有色差的反射镜作为这两个系统的物镜。

2. 球差

球差是通过物镜的不同高度环带的平行光束不能会聚于同一点而产生的。反过来，由于球差，准直物镜就不能使来自狭缝上一点的全部光线变成平行光束。如果通过物镜后不平行的光束投向色散系统，则产生附加像差，三个系统的像差加起来，就无法获得聚焦清晰的狭缝像。这将导致光谱线轮廓增宽、谱线模糊，使分辨率降低。物镜的球差是无法用调整的办法来消除的，因而是极其有害的，必须在光学设计时校正到像差的容限之内。

3. 彗差

当光学系统不满足等晕条件时，轴外的近轴点的像除了有球差外，还会有彗差发生，如图 4-3 所示。彗差对谱线轮廓的影响很严重，它不仅使谱线轮廓单边扩散，降低仪器的分辨率，而且会使谱线轮廓的极大值发生位移，有时甚至产生假的伴线。图 4-

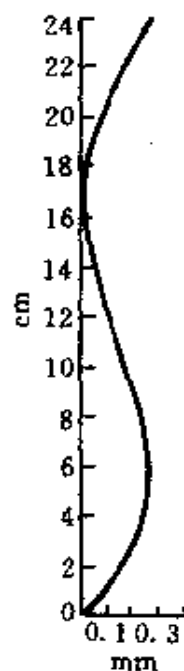


图 4-2 Q-24 型中型石英摄谱仪的谱面弯曲曲线

4(a)所示为谱线单边扩散所造成的谱线轮廓极大值的位移,窄带

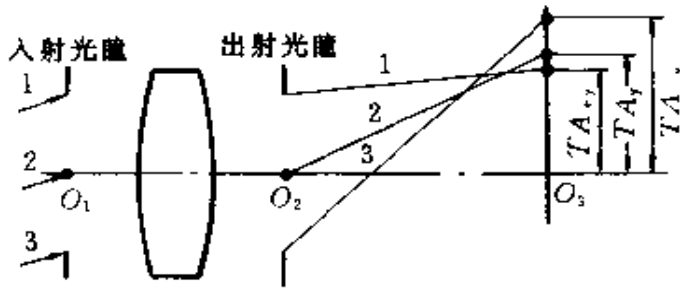


图 4-3 子午彗差示意图

表示原谱线的轮廓,宽带表示扩散后的谱线轮廓,它们的极大值之间的位移量为 $\Delta\lambda$; 图 4-4(b)所示为两条谱线的合成轮廓,无彗差时,合成轮廓是两个峰值

值,彗差存在时,合成轮廓可能出现三个峰值,产生假的伴线。

虽然彗差可以通过改变孔径光栏的位置来消除或减小,但在光谱仪器中,孔径光栏一般就是色散系统本身的孔径,不能随意改变,所以彗差也必须

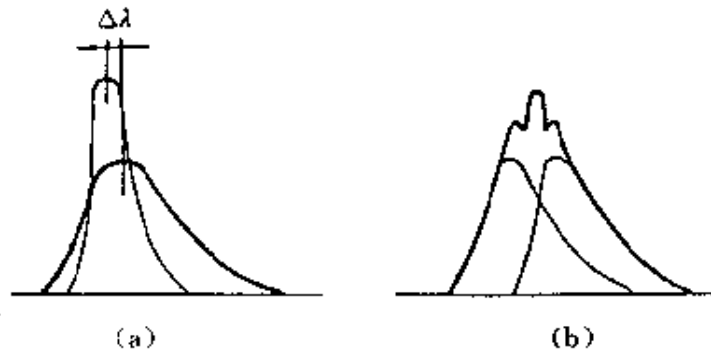


图 4-4 彗差对谱线轮廓的影响

在光学设计时校正到像差的容限之内。

二、成像系统的像差

光谱仪器中成像系统的作用是把被色散系统分解开来的不同波长的光束聚焦形成相应的狭缝像,在接受器的平面上形成光谱线的集合。

和准直物镜一样,球差和彗差的存在使谱线轮廓增宽和不对称,降低分辨率,因而必须分别校正到像差容限之内。

对于轴外像差,由于摄谱仪和单色仪工作情况不同,校正的要求也不同。

1. 摄谱仪成像系统轴外像差的影响

在摄谱仪中，每一次拍摄的光谱范围被色散系统所分解开的色散角就是成像系统的视场角。这样，成像系统的物镜和小视场的准直物镜不同，必须考虑轴外像差—像散和场曲。

(1) 像散

像散是由斜射光束引起的。当入射光为平行光束时，通过子午面和通过弧矢面的光线不聚在同一点，这样，无穷远处一物点的像就不成为对应的点像，而是成为不同位置上互相垂直的短直线。在子午平面的光束聚焦点 E 处形成垂直于子午面的焦线，称为子午焦线；在弧矢平面的光束聚焦点 F 处形成垂直于弧矢面的焦线，称为弧矢焦线，在两条焦线之间，焦线变为不同长短轴的椭圆，在中间位置则为圆。像散的大小就是用二焦线间沿光轴的距离来度量的。

子午焦点、弧矢焦点和高斯像面的距离分别以符号 x_t 和 x_s 表示，则像散 $\Delta x = x_t - x_s$ ，如图 4-5 所示，这两个焦点对高斯像面的偏离是和倾斜光束的倾斜角（也就是物镜的视场角）的平方成正比的。可以看出，除了焦线的位置外，像散将导致谱线不清晰及轮廓增宽。

在光谱仪器成像系统中像散会影响沿谱线高度分布的强度均匀性。如图 4-6(a) 所示，狭缝上每点所构成的像看成是一条线

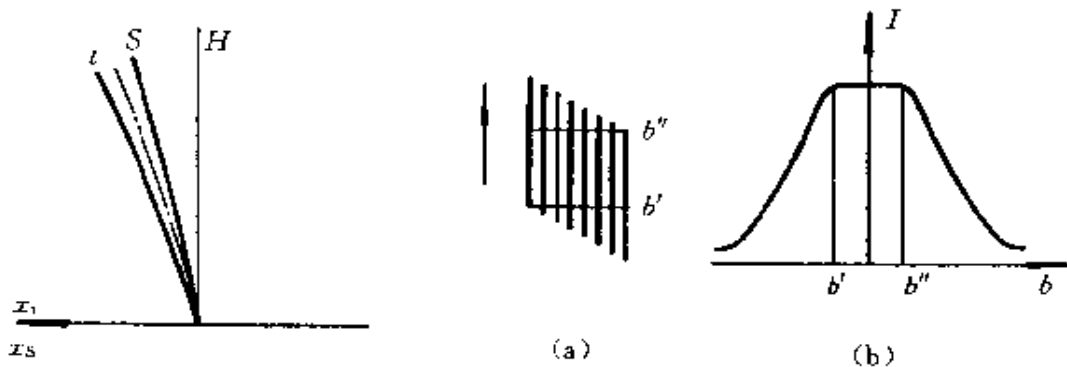


图 4-5 像散差和光束倾角的关系

图 4-6 像散引起的沿谱线高度的强度分布

段；图 4-6(b)所示的是沿谱线高度 b 的强度分布情况。从其中可以看出，谱线从高度为 b' 到 b'' 的强度分布是均匀的， $>b''$ 和 $<b'$ 的强度分布则逐渐减弱。因此，对无法纠正或很难纠正像散的大像散成像系统，为了获得谱线强度沿高度分布均匀线段，有时则有意识地放大像散，使线段 $b'b''$ 大于所要求的线段。

(2) 场曲

由于像散的存在，平面的物体成像后就不是对应的平面像，无论取子午、弧矢焦点或折衷的圆焦点处为成像面，它都是曲面，这种像差称为场曲。像散和场曲都是由相同的物理因素引起的。

摄谱仪一次摄谱的光谱范围大，相当的视场角比较大，因而对单个波长而言，虽可在子午焦线处摄得清晰的谱线，但谱面是不同波长的谱线的集合，不同波长的光束经色散系统后偏向角不同，投到成像物镜上的视场角也不同，物镜的场曲就导致子午焦面—光谱面弯曲。因为感光干板不可能弯曲得和子午焦面完全一致，这样就不能够在整个光谱范围内同时获得清晰的谱线。所以必须把谱面校正成平直的。

导致子午焦面弯曲的还有色散系统的色散和波长关系的非线性，以及准直物镜的色差和成像物镜的色差使不同波长的单色光束焦距不同。对棱镜摄谱仪要单独校正每一种像差而获得平直的谱面是困难的，即使能够设计出这样的光学系统，其结构也是很复杂的。但是利用准直物镜的色差、成像物镜的色差和子午场曲二者相互补偿，可以达到用简单的结构使谱面平直的目的。

2. 单色仪成像系统轴外像差的影响

单色仪不象摄谱仪那样一次摄下视场角有一定大小的范围内的谱线，从狭缝的高度方向来看，视场是不大的，因而它的成像物镜可看作是小视场的。

(1) 像散和场曲

对单色仪来讲，像散的影响要和谱线弯曲一起考虑。即使准直和成像系统的像差对谱线的弯曲影响可以忽略，棱镜和光栅等

色散系统也会使谱线弯曲。

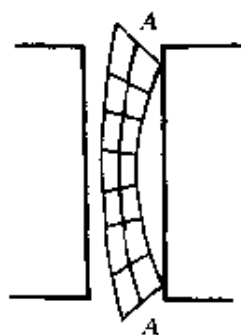


图 4-7 像散和谱线弯曲形成的谱线示意图

像散使狭缝上每一点的单色像延伸成为一短焦线后，这些短焦线并不重叠成为和出射狭缝方向一致的直线状谱线，而是如图 4-7 所示，沿着弯曲的中心线 AA 分布着，成为彼此不重叠的弯曲的短线。这就会使出射光束所包含的光谱带宽增加，单色性变坏，导致分辨率下降。同时限制了可使用的狭缝高度，人们不能任意采用长的狭缝来增加单色仪输出的光通量。为此，像散是要认真校正的。

场曲也是从狭缝高度方向考虑的。当狭缝不长时，场曲的影响很小，可以忽略。如用长狭缝，场曲会使狭缝两端点清晰的聚焦位置偏离出射狭缝平面，使端点的弥散圆扩大，端点部分射出的光束单色性变坏，同样使分辨率下降。

(2) 畸变

畸变是像面内的一种缺陷，且与视场孔径的三次方成正比。畸变并不破坏像面的清晰度，只是改变像的相似性，如图 4-8 所示。光谱仪器的狭缝宽度很窄，所以畸变只能造成谱线



图 4-8 畸变使谱线弯曲

在像面内弯曲。这种弯曲比其他原因造成的谱线弯曲较小，因而往往是不考虑它的。在有些装置型式中，由于色散系统（光栏）的位置安排，就可使畸变为零。然而在单色仪中为了不使出射光束的单色性变坏，经常采用和谱线弯曲相匹配的弯曲狭缝。在计算狭缝的曲率半径时，就需要计及畸变和其它像差产生的附加弯曲。

三、像差校正的要求

摄谱仪和单色仪二类仪器需要校正的像差有相同的，也有不

相同的，提出像差容限的出发点也不同。

1. 摄谱仪像差校正的要求

摄谱仪光学系统要求在整个视场范围内使光谱面平直，仅有少数大型摄谱仪允许有极小量弯曲；在整个光谱面上谱线清晰，谱线轮廓对称；同时要求沿谱线高度方向在一定的范围内，强度分布要均匀。

多数的摄谱仪成像系统可以看作小像差系统，因此，可以用瑞利准则 ($< \lambda/4$) 作为像差容限。经验证明，这种方法完全能够保证摄谱仪的成像质量。按照轴向球差和波像差的关系，可以得到成像系统主要像差容限如下

球差

$$LA' \leq 16\lambda \left(\frac{f'}{D} \right)^2 \quad (4-1)$$

偏离正弦条件

$$OSC' \leq \frac{\lambda}{n'l} \left(\frac{f'}{D} \right) \quad (4-2)$$

半焦深

$$\frac{\Delta F}{2} \leq 2\lambda \left(\frac{f'}{D} \right)^2 \quad (4-3)$$

式中 D ——有效光栏孔径，在光谱仪器中就是色散元件的有效宽度 W ；

f' ——物镜的焦距；

λ ——选定的光线波长；

l ——边缘主光线或边缘谱线到光轴的距离；

ΔF ——焦深。

为校正球差和彗差，可以采用组合透镜为物镜，这多见于玻璃棱镜摄谱仪；也可用单片透镜作为准直物镜，这时将一个表面做成非球面来消球差，并适当选择其曲率半径使彗差最小。在石英棱镜摄谱仪中还常用二片相同材料制成分离透射作为成像物镜，这样可有几个变数用来校正球差、彗差和像散。

在平面光栅摄谱仪中，都采用反射镜作为物镜。因为抛物面镜的初级彗差比球面镜大，因此不用抛物面镜。这样球差无法校正，而是控制相对孔径使球差小于像差容限，并从装置型式上想法减小或消除彗差。

准直和成像系统的色差对谱面的弯曲起决定性作用。在石英棱镜摄谱仪中，用反射球面镜作为准直物镜，可以做到谱面基本平直。在玻璃棱镜摄谱仪中，则可使准直物镜的色差和成像物镜的色差及子午场曲相互补偿来获得平直的谱面。这种方法的基本原理如下：

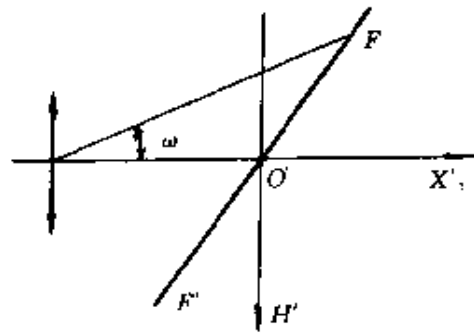


图 4-9 求平直谱面示意图

如图 4-9 所示，平直的谱面 $F-F'$ 在坐标系 $H'O'X'_1$ 中的方程式为

$$H' = KX'_1 + C \quad (4-4)$$

式中 H' —— 谱线的纵向坐标位置；
 X'_1 —— 谱线的横向坐标位置；
 K —— 常数；
 C —— 常数。

C 与坐标原点有关，若保持中心波长沿着成像物镜的主光轴，且取其焦点为坐标原点时， $C=0$ 。

H' 可以用该谱线所对应的视场角 ω 和成像系统焦距表示为

$$H' \approx f' \operatorname{tg} \omega \quad (4-5)$$

在选定物镜结构且先校正球差和彗差后， X'_1 和以下因素有关：准直物镜的轴向色差 $\Delta L_{c_0} = f'_\lambda - f'_0$ ，其中 f'_λ 和 f'_0 为波长 λ 和中心波长光线的焦距；准直物镜中主光线的轴向球差 LA_{c_0}' ；成像物镜的轴向色差 ΔL_c ；成像物镜中主光线的轴向球差 LA_c' ；成像物镜的子午场曲 δ_s' 。

为使这些像差互相补偿，令

$$X_i' = r^2(\Delta L_{c_0} + LA_{c_0}') \left(\frac{f_{c_0}'}{f_{c_0}} \right)^2 + \delta_0' + \Delta L_{c_0} + LA_{c_0}' \quad (4-6)$$

利用(4-5)和(4-6)式, 由于棱镜系统的横向放大率是波长的函数, 有可能调节二个物镜的色差和成像物镜的子午场曲的关系, 使各对应的 H 和 X_i' 值符合(4-4)式, 可以获得平直的谱面。

对于平面光栅光谱仪, 因为光栅的横向放大率随波长变化不大, 不可能采用这种方法, 所以二个系统的物镜都应严格消色差。为此必须采用反射球面作为准直和成像系统的物镜。

2. 单色仪像差校正的要求

对单色仪光学系统设计的要求可概括为: 在整个工作光谱范围内进行波长扫描时, 不同波长的入射狭缝的单色像都能依次在出射狭缝平面上聚焦清晰; 出射光束所包含光谱宽度尽可能接近色散系统所能达到的理论光谱宽度, 以保证对出射光束单色性或仪器分辨率的要求; 尽可能使许用的狭缝高度增大, 这样可以增加出射的单色光束能量。

对单色仪光学系统要求严格校正色差, 近代的以棱镜或光栅作为色散系统的单色仪, 都采用反射镜作为准直和成像物镜。彗差和球差的校正都相应于波像差小于 $\lambda/4$ 为容限, 实际的分辨率可达理论分辨率的 77% 左右。

用反射镜作为准直、成像物镜时, 为了校正球差可以采用非球面, 如抛物面反射镜。彗差则可以两个物镜一起考虑, 从装置型式的安排来加以校正。为了减小像散的影响, 一般把入射狭缝和出射狭缝做成弯曲的, 选取弯曲出缝的曲率半径等于某一波长谱线的曲率半径。

采用反射镜作为准直物镜和成像物镜, 同样无法从选择物镜的结构参数上来减小像散, 可从装置的类型, 即色散元件和二个物镜的相对位置这方面设法减小像散。

§ 4.2 反射式准直和成像系统

反射镜作为物镜有许多优点：可以适用于从远紫外到远红外的整个光学光谱范围，因为在远红外区和远紫外区没有合适的光学材料可制造透镜。反射镜不会产生色差，用在光栅式摄谱仪中便于获得平直的光谱面，用在单色仪中则可简化仪器的机械结构，因为在进行波长扫描时不必同时进行调焦；可以应用非球面反射镜来消除球差。因此在平面光栅摄谱仪及近代的单色仪、分光光度计中大都采用反射镜作为准直和成像系统的物镜。

采用反射镜系统存在着遮光问题，即在近轴中心区的光束被挡了。为了不损失这部分光能，必须采用倾斜入射角的光路，使入射光束和反射光束相互间有一角度。如图 4-10 所示， S 为入射狭缝， M 为反射镜， G 为色散元件（又是孔径光阑）， ω 为离轴角。反射镜在离轴的情况下使用时，原来的轴上物点，都成了轴外物点，像差因而增大。特别是彗差和像散更是需要着重解决的问题。

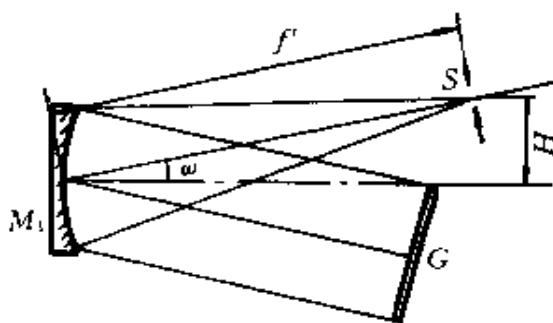


图 4-10 反射镜用于离轴的情况

反射镜在离轴的情况下使用时，原来的轴上物点，都成了轴外物点，像差因而增大。特别是彗差和像散更是需要着重解决的问题。

一、反射镜的像差

光谱仪器是非共轴光学系统，像差计算复杂，下面简单介绍反射镜的像差，便于定性分析各种装置型式的特点。

1. 球差

球面镜不能使无限远的物点在像面上成为对应的点像，而是成为一个半径为 dr_s 的弥散圆

$$dr_s = \frac{1}{64} \frac{D^3}{f^2} \quad (4-7)$$

式中 D ——反射镜的直径；

f ——反射镜的焦距。

如果光线在仪器中经球面镜两次反射，则两次造成的球差的弥散是相互叠加的，在同样的反射镜上连续两次反射， dr_s 的大小为

$$dr_s \approx \frac{\sqrt{2}}{64} \frac{D^3}{f^2} \quad (4-8)$$

2. 彗差

彗差和物点离光轴的距离有关，还和光学系统的孔径光阑位置有关。

在高斯像面上彗差形成的弥散斑大小可以用子午彗差 L_c 和弧矢彗差 W_c 表示为

$$L_c = \frac{3MD^2\omega}{16f'} \quad (4-9)$$

$$W_c = \frac{MD^2\omega}{8f'} = \frac{2}{3}L_c \quad (4-10)$$

式中 ω ——视场角；

$$M = \frac{b}{2f'}$$

M 是表征孔径光阑与反射镜曲率中心之间距离 b 的系数。当孔径光阑放在反射镜上时， $b=2f'$ ， $M=1$ ；光阑放在球面镜曲率中心 C 上时， $M=0$ ，此时 $L_c=W_c=0$ ，消除了彗差。然而在光谱仪器中，往往是色散元件起着整个光学系统孔径光阑的作用，而色散元件一般是放在离准直物镜 $0.8\sim 1.2f'$ 的地方，这时 $M\approx 0.6\sim 0.5$ ，所以单个球面镜不能完全消除彗差。

3. 像散

轴外物点在像面上形成的子午像散的长度为

$$L_A = M^2 D \sin^2 \omega \quad (4-11)$$

当孔径光阑位于球面镜的曲率中心 C 时, $M=0$, 此时像散为零。

反射镜所产生的畸变, 虽然它会使光谱仪器的谱线变弯, 但是比起因为棱镜或光栅所造成的谱线弯曲来说, 通常都是很小的, 可以忽略不计。

二、二种“等效”的装置型式

平面光栅摄谱仪或单色仪的准直、成像系统大都采用凹面反射镜作为物镜。经常采用的几种装置型式, 都可以展开并简化为二种“等效”装置型式, 具体的做法是将系统依据光线进行的方向, 对光栅处于零级时的位置展开, 从而略去光栅。

1. Z 字型装置

图 4-11(a) 为 $C-T$ 单色仪系统图, M_1 和 M_2 是相同的球面镜, 且有相同的高轴角, S_1 和 S_2 是位于光栅两边对称位置的入射狭缝和出射狭缝。图 4-11(b) 为展开并简化后的简图, 称为 Z 字型装置。将准直物镜、光栅、成像物镜三者中心的连线作为系统的光轴, 则这一装置的特点是物 (入射狭缝) 和像 (出射狭缝) 分别处于光轴的两边。这时如用两个相同的球面物镜且两狭缝中点在主截面内, 总彗差是个别彗差之差; 对狭缝端点, 总彗差是个别彗差之和。当用两个相同的抛物面镜时, 狭缝中点与端点的总彗差均是个别彗差之和。

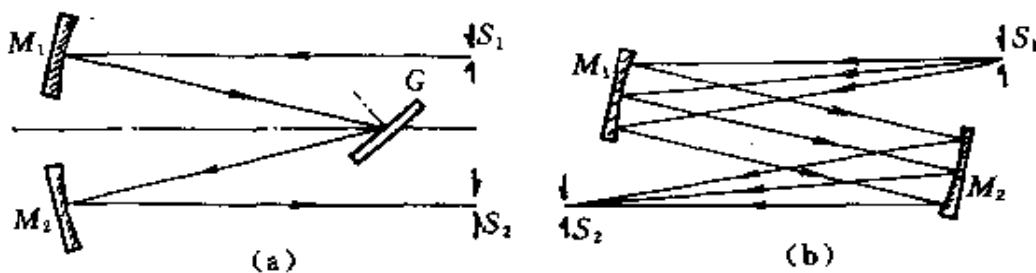


图 4-11 单色仪及其等效装置

2. U 字型装置

U 字型等效装置的特点是物和像都位于光轴的同—边,如图 4-12 所示。用相同的球面镜且狭缝中点在主截面内,中点彗差是个别彗差之和;对狭缝端点,彗差也是个别彗差之和。当用相同的抛

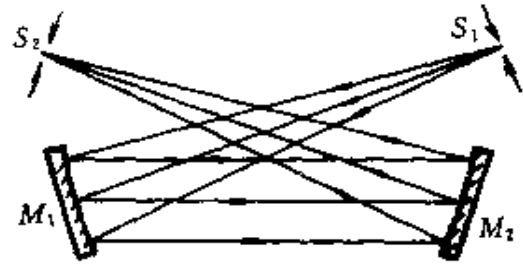


图 4-12 等效的 U 字型装置

物面镜时,狭缝中点和端点的总彗差均是个别彗差之差。

§ 4.3 反射式平面光栅系统

反射式成像系统归纳起来,可以分为三大类:水平成像系统、垂直成像系统和自准直成像系统。色散元件的主截面(即色散面)称为系统的水平面,垂直主截面的平面称为系统的垂直平面。若色散元件、反射镜、入射狭缝和它的几何像的中心均置于水平面内时,该系统称为反射式水平成像系统;若这些中心均置于垂直平面内称为反射式垂直成像系统。自准直成像系统是准直光路与聚焦光路基本重叠的成像系统。

反射式光栅光谱仪的成像系统还有对称和非对称系统之分。光栅的中心与反射镜的曲率中心的连线称为成像系统的主轴,若入射狭缝的中心和它的几何像的中心对称于系统的主轴,则该系统称为对称成像系统,否则称为非对称成像系统。

一、李特洛系统

李特洛系统又称自准直系统,在光栅光谱仪器与棱镜光谱仪器中应用很广,如图 4-13 所示。

李特洛光学系统用一个凹面镜同时作为准直和成像物镜,结构简单、紧凑。按照狭缝中心的离轴方向与色散方向是平行还是垂直,分为平行李特洛系统与垂直李特洛系统。本节主要讨论平

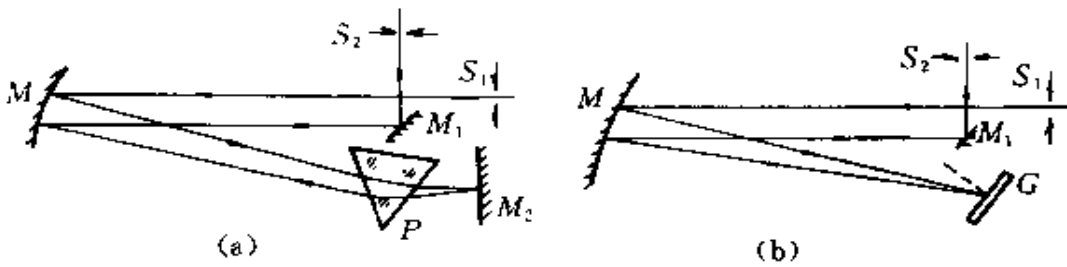


图 4-13 李特洛光学系统
(a) — 棱镜式; (b) — 平面光栅式

行李特洛系统。

在图 4-13 中，入射狭缝和出射狭缝都位于色散系统的同一侧，且三者的中心都在主截面内。由入射狭缝 S_1 发出的光束，经凹面反射镜 M 反射后成为平行光束，投射到色散系统上，经色散后的光束重新投射到 M 上，经 M 聚焦在焦平面上或由出射狭缝 S_2 射出。

李特洛装置的等效装置是 U 字型装置。根据以前的分析，可以知道李特洛系统构成光谱仪器时，最好用离轴抛物镜作为反射镜。

用球面镜做物镜时，光线经球面二次反射，成像平面上球差产生的弥散圆半径为

$$d_m \approx \frac{\sqrt{2}}{64} \frac{D^3}{f'^2}$$

当用一个离轴抛物镜做物镜时，球差可以消除。

李特洛装置用球面镜作为物镜时其彗差是相加的，这是该装置的主要缺点。其彗差光斑的长度即子午彗差为

$$L_c = \left(\frac{3MD^2\omega}{16f'} \right) \times 2 \quad (4-12)$$

彗差光斑的宽度即弧矢彗差为

$$\omega_c = \left(\frac{MD^2\omega}{8f'} \right) \times 2 \quad (4-13)$$

狭缝端点对物镜中心的张角（视场角）为

$$\omega = \frac{h/2}{f' \sin \beta} \quad (4-14)$$

式中 h ——狭缝高度；

β ——狭缝端对光轴的张角。

当系统使用抛物面镜作物镜时，彗差不能抵消，彗差光斑的长度（子午彗差）与宽度（弧矢彗差）和孔径光阑的位置无关，亦即与 M 无关。像的质量明显地得到改善，经计算表明，在相同的入射角和衍射角条件下，用抛物镜时狭缝端点（狭缝全高为 25mm 时）的弥散斑直径从 $506\mu\text{m}$ 减小到 $68\mu\text{m}$ 。

经两次球面镜反射产生的像散的子午焦线长度为

$$L_{AT} = 2M^2D \sin^2\omega \quad (4-15)$$

狭缝端处焦线长在缝宽方向上的分量为

$$\begin{aligned} L_{AT}' &= L_{AT} \sin \beta = 2M^2D \sin^2\omega \sin \beta \\ &\approx \frac{M^2Dh}{f'} \sin \omega_0 \end{aligned} \quad (4-16)$$

由上式可见，狭缝像的像散增宽与缝高有关，在缝的中点处没有像散增宽。

另外，子午像面的弯曲，会使狭缝端点的像产生附加增宽。和后边讲到的艾伯特—法斯梯系统一样，把光栅放在离物镜顶点为 $0.85f'$ 处时，子午焦面变平，这时不存在像面弯曲产生的入缝像增宽。

李特洛系统中，由于狭缝像的弯曲和像散的产生，会使谱线增宽和光谱宽度增加，可以采用圆弧状的弯曲狭缝加以补偿。

设 ΔX_a 和 ΔX_b 分别为圆弧状入射狭缝和出射狭缝的矢高，要求两个矢高等值，即 $\Delta X_a = \Delta X_b$ 。为消除入缝像弯曲和横向放大率的影响，应使 $\Delta X_b = \Delta X_a'$ （入射狭缝像的矢高）。 $\Delta X_a'$ 是由两部分叠加起来的，一是用直入射狭缝时光栅引起的狭缝像弯曲的矢高 ΔX ，另一项是圆弧形入射狭缝矢高 ΔX_a 经横向放大后的值。不考

虑像差引起的附加弯曲时

$$\Delta X_b = \frac{\Delta X}{1+r} \quad (4-17)$$

由 (3-63) 式可知, 光谱面上谱线弯曲的矢高 ΔX 值为

$$\Delta X = \frac{h^2}{8f'} \frac{m\lambda}{d \cos\theta}$$

设 $\varphi = \frac{i+\theta}{2}$, $\delta = i-\theta$, 则光栅方程式可改用 φ 与 δ 表示, 为

$$\frac{m\lambda}{d} = \sin i + \sin\theta = 2 \sin\varphi \cos \frac{\delta}{2}$$

将上式代入 ΔX 值的表示式, 则

$$\Delta X = \frac{h^2}{4f'} \frac{\sin\varphi}{\cos\theta} \cos \frac{\delta}{2} \quad (4-18)$$

由 (3-45) 式知, 平面光栅的放大率为

$$r = \frac{\cos i}{\cos\theta}$$

将 r 的表达式与 (4-18) 式代入 (4-17) 式, 经过整理可得

$$\begin{aligned} \Delta X_b &= \frac{h^2 \sin\varphi \cos \frac{\delta}{2}}{4f' \cos\theta \left(1 + \frac{\cos i}{\cos\theta}\right)} \\ &= \frac{h^2}{8f'} \operatorname{tg}\varphi \end{aligned} \quad (4-19)$$

(4-19) 式即是在不考虑像差引起的谱线附加弯曲时, 入射狭缝与出射狭缝的矢高值。因为单色仪进行波长扫描时, 角 φ 是变化的, 谱线弯曲也就随着使用波长而变。因而对某一选定波长求出弯曲的入射狭缝和出射狭缝的曲率半径后, 这种装置只能对这选定的波长达到补偿的目的, 对于其他波长的弯曲仍无法消除。

实际上, 李特洛装置还存在着由像差引起的附加谱线弯曲。也可以用简单的直狭缝, 而使像差产生的谱线弯曲与光栅产生的某一波长的谱线弯曲相互补偿, 但是, 这也不能使所有波长得到补偿。

应用李特洛装置时，应该注意一个问题，就是要设计成短波长的谱线离光栅远，长波的谱线靠近光栅，这样弯曲朝向长波，子午像散线才能与弯曲的狭缝相切。如果相反，则由像散引起的缝像增宽反而增大。

李特洛装置的另一个缺点，就是所构成的仪器杂散光大，这是因为不仅存在着二次衍射和多次衍射，并且由于入射狭缝和出射狭缝靠的很近，入射光束在反射镜处所产生的杂散光可以直接到达出射缝。

利用垂直的李特洛装置虽然可以避免二次衍射，但入射狭缝与出射狭缝仍很靠近，这一因素造成杂散光仍存在。垂直李特洛装置的另一缺点，是用直的入射狭缝时，谱线不仅是弯的，而且还是倾斜的。构成单色仪时出射狭缝不仅需要弯曲，还要能转动使之和畸变了狭缝像一致，致使机构变得复杂。

二、艾伯特—法斯梯光学系统

1. 水平对称式艾伯特—法斯梯系统

水平对称成像系统是艾伯特在 1889 年首先提出作为光栅摄谱仪的光学系统，1952 年法斯梯根据艾伯特系统建立了反射式水平对称的单色仪成像系统，所以又称艾伯特—法斯梯系统。如图 4-14 所示。

这种系统通常用一个大的凹面反射镜兼作准直和成像物

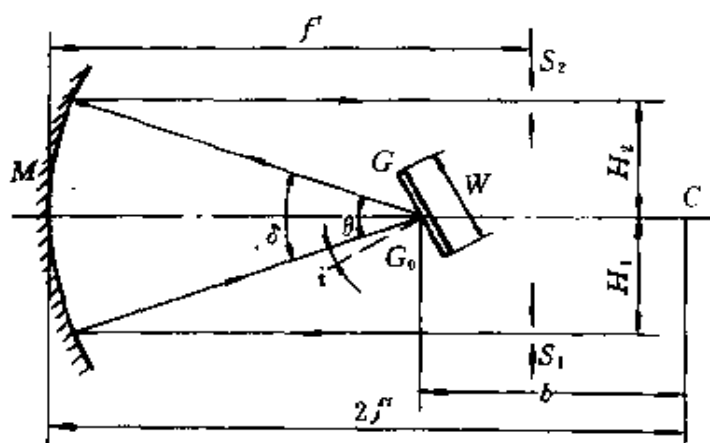


图 4-14 水平对称式艾伯特—法斯梯系统

镜。由入射狭缝 S_1 进入的复合光线经准直镜 M 反射后成为平行光束照射到平面光栅 G 上，经光栅衍射后的光线由聚焦镜 (M) 聚

焦于出射狭缝 S_2 处, 在 S_2 的平面处形成光谱面。当光栅转动时可由出射缝射出单色光。图中 C 为反射镜 M 的曲率中心。

用球面镜作为物镜存在着球差, 只能采用控制相对孔径的办法来使球差小于像差容限以满足分辨率的要求。

水平式艾伯特—法斯梯系统的优点之一是剩余的彗差很小, 最多是同类李特洛系统彗差的 $1/5$ 左右。根据 Z 字型装置的特性, 用球面镜作为物镜时, 对狭缝中点来讲, 入射光束与衍射后光束的彗差是相消的。对于零级光谱来讲, 彗差为零。对于其它级次的光谱, 彗差虽能相消但不为零。这是因为除了零级光谱之外, 其他波长经衍射后的光束孔径和入射光束孔径都不相等。设光栅宽度为 W , 则入射光束孔径 $D = W \cos i$, 衍射光束孔径 $D' = W \cos \theta$ 。由 (4-9) 式可知, 剩余彗差所造成的弥散斑的长度为

$$\begin{aligned} L_c &= \frac{3M\omega}{16f'}(D^2 - D'^2) \\ &= \frac{3M\omega W^2}{16f'}(\cos^2 i - \cos^2 \theta) \end{aligned} \quad (4-20)$$

上式可以改写成以下形式

$$L_c = \frac{3M\omega W^2}{16f'} \sin \delta \sin 2\varphi \quad (4-21)$$

式中 $\delta = i - \theta$ 为入射光线和衍射光线间夹角;

$\varphi = \frac{i + \theta}{2}$ 为光栅法线和主轴的夹角, 也是单色仪中的光栅转角。

法斯梯提出了采用弯曲的入射狭缝和出射狭缝, 用来消除由于像散引起的狭缝像的增宽, 使得仪器能在保持高分辨率的条件下应用长的狭缝, 即可以采用大的 $q = h/f'$ 值, 因此这个系统适于构成单色仪。

首先讨论像散对入缝像的作用情况。

图 4-15 是图 4-14 的右视图转动 90° 后的情形。从图上可见, 狭缝端点像散宽度增大, 只需讨论端点的情形。因像散的影

响,取子午焦线位置为像平面时,位于入射狭缝 S_1 上的 a 和 c 点,在出射狭缝 S_2 处成像为中心各处于 a' 和 c' 的短焦线,焦线长为 L_{AT} 且垂直于连线 Oa' 和 Oc' 。

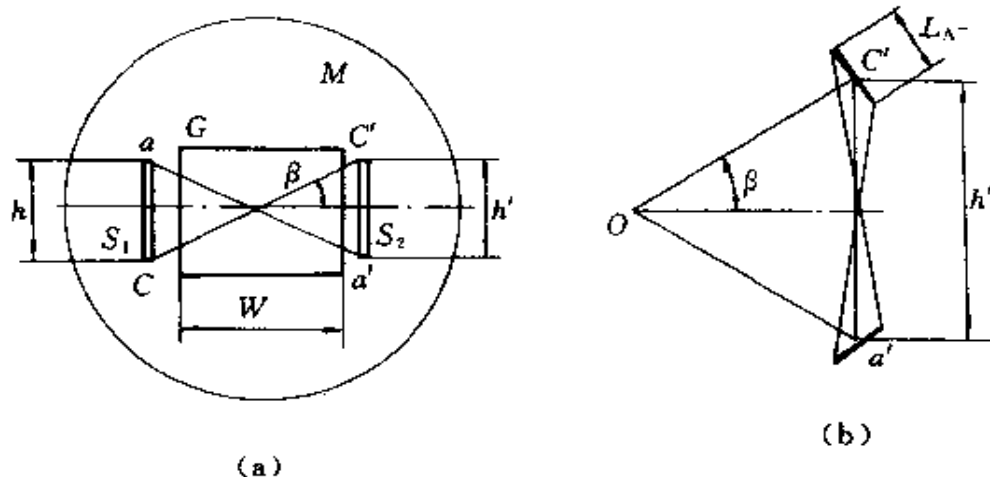


图 4-15 对称式艾伯特—法斯梯系统像散的作用

设 h 为入射狭缝高度; h' 为出射狭缝高度,对称式中有 $h'=h$;
 β 为狭缝及其像端点与中点对主轴上 O 点张角,当狭缝及其像很靠近光栅时,则有

$$\sin\beta \approx \frac{h}{W}$$

ω_0 为狭缝中点对物镜中心的张角,即视场角,一般设计为 $\sin\omega_0 = W/2f'$;狭缝端点对物镜中心的张角为 ω ,则

$$\begin{aligned} \sin\omega &\approx \frac{W}{2f' \cos\beta} = \frac{h'}{2f' \sin\beta} \\ &= \frac{h}{2f' \sin\beta} \end{aligned}$$

入射狭缝端点发出的光束经球面两次反射后所产生的焦线长度,由(4-11)可知

$$L_{AT} = 2M^2 D \sin^2\omega = 2M^2 W \sin^2\omega$$

式中 $M = \frac{b}{2f'}$, b 为光栅中心到球面镜曲率中心的距离;

D ——孔径光阑的孔径,即为光栅的宽度。

焦线长在缝宽方向（也就是色散方向）的分量为

$$L_{AT}' = L_{AT} \sin\beta = 2M^2W \sin^2\omega \sin\beta$$

$$\approx \frac{M^2Wh}{f'} \sin\omega_0 \quad (4-22)$$

如果要保持仪器的分辨率，使狭缝像增宽不大于狭缝的正常宽度 a_0 （即 $L_{AT}' = a_0$ ），由式(4-14)可得出许用的狭缝高度为：

$$h \leq \frac{2}{M^2} \lambda \left(\frac{f'}{W} \right)^3 \quad (4-23)$$

一般 $M=0.4\sim 0.5$ ，则 $h \leq 8\sim 12\lambda \left(\frac{f'}{W} \right)^3$

为了减少像散的影响，用弯曲的入射狭缝代替直狭缝，将其曲率中心置于主轴上的一点 O ，曲率半径为 ρ_s 。这时，由入射狭缝上任意点发出的光束投射到光栅上，虽然不位于主截面内，但入射角 i 都是相同的，对应的衍射角也必相等。因此，对应的焦线中点分布在曲率半径为 ρ_s 的同一个圆上，如图 4-16(a)所示。

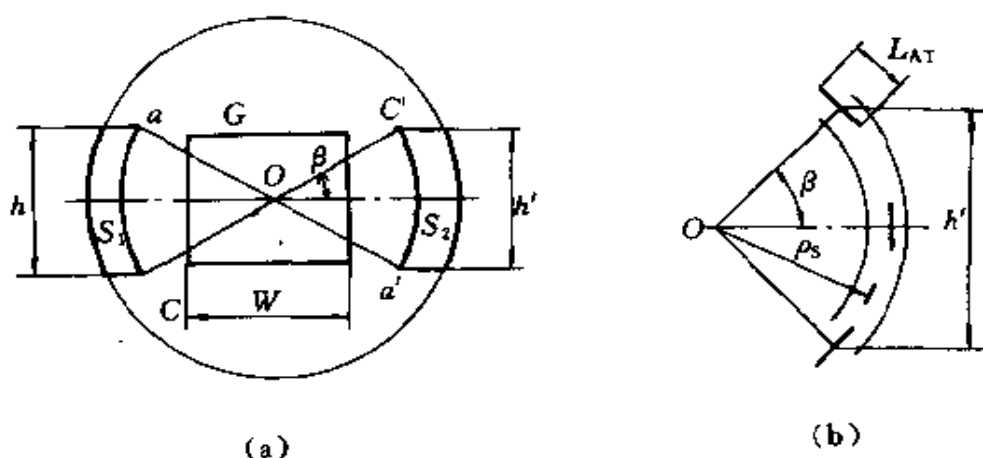


图 4-16 弯曲狭缝对消除像散影响图

由于各点的焦线和圆相切，在色散方向引起的缝像增宽，近似地为

$$L_{AT}'' = \frac{\left(\frac{L_{AT}}{2} \right)^2}{2\rho_s} = \frac{(L_{AT})^2}{8\rho_s} \quad (4-24)$$

将表示 L_{AT} 的式子(4-11)代入上式, 得

$$L_{AT}'' = \frac{M^4 W^2 \sin^4 \omega}{2\rho_s}$$

由图 4-16 可知, $\sin \omega \approx \rho_s / f'$, 上式可改写为

$$L_{AT}'' = \frac{M^4 \rho_s^3}{2f^2 (f \cdot NO)^2} \quad (4-25)$$

式中 $f \cdot NO = f/D$ (或 f/W) 称为光学系统的 f 数。

法斯梯采用曲率半径相等的圆弧状入射与出射狭缝, 放置于圆心位于主轴上且半径为 ρ_s 的圆上, 使得像散对分辨率的影响可以忽略不计。该圆称为法斯梯圆。

艾伯特—法斯梯系统的优点之一, 是物镜的像差不使狭缝像产生附加弯曲, 狭缝像的弯曲完全由光栅产生, 因而有可能求得狭缝的曲率半径的特解, 使入射狭缝及其像完全符合, 不随波长而变, 从而消除了像散及谱线弯曲引起的缝像增宽。

利用类似李特洛装置中讨论狭缝像与谱线弯曲时使用的方法, 可求出两个狭缝的弯曲矢高值, 进而得到狭缝曲率半径的表达式。设 ΔX_a 和 ΔX_b 分别为圆弧状入射狭缝和出射狭缝的矢高, 要求两个矢高相等, 即 $\Delta X_a = \Delta X_b$ 。为消除入缝像弯曲和横向放大率的影响, 应使 $\Delta X_b = \Delta X_a'$ (入射狭缝像的矢高)。 $\Delta X_a'$ 则是由两部分叠加起来的, 一是用直入射狭缝时光栅引起的狭缝像弯曲的矢高 ΔX , 二是入射狭缝矢高 ΔX_a 经横向放大后的值

$$\Delta X_a' = \Delta X + r\Delta X_a = \Delta X_b$$

$$\text{则} \quad \Delta X_b = \frac{\Delta X}{1-r} \quad (4-26)$$

由 (3-63) 式可知, 光谱面上谱线弯曲的矢高 ΔX 值为:

$$\Delta X = \frac{h^2}{8f'} \frac{m\lambda}{d \cos \theta}$$

将光栅方程式

$$\frac{m\lambda}{d} = 2 \sin \varphi \cos \frac{\delta}{2}$$

代入上式，则

$$\Delta X = \frac{h^2}{4f'} \frac{\sin\varphi}{\cos\theta} \cos \frac{\delta}{2}$$

再将 ΔX 与 $r = \cos i / \cos \theta$ 代入 (4-26) 式，经过整理，得

$$\begin{aligned} \Delta X_b &= \frac{h^2 \sin\varphi \cos\delta/2}{4f' \cos\theta \left(1 - \frac{\cos i}{\cos\theta}\right)} \\ &= \frac{h^2}{8f'} \operatorname{ctg} \frac{\delta}{2} \end{aligned}$$

由上式，可求出狭缝的曲率半径为

$$\rho_s = \rho_o = \frac{\left(\frac{h}{2}\right)^2}{2\Delta X_b} = f' \operatorname{tg} \frac{\delta}{2} \quad (4-27)$$

由上式可见，当艾伯特—法斯梯系统的结构固定之后，狭缝像或谱线弯曲就不随使用的波长而变；当两个狭缝曲率半径满足(4-27)并对称地装在法斯梯圆上，像散和缝像弯曲对分辨率的影响就消除了。

反射式水平成像系统在单色仪中的应用比在摄谱仪中的应用广得多。摄谱仪的水平成像系统的主要缺点是体积大。水平成像系统的谱面中央部分的成像质量很好，像差较垂直系统小，因此该系统主要适用于单色仪中；而垂直成像系统主要适用于光栅摄谱仪中。

在单色仪中，常用的反射式水平成像系统除对称式以外，还有下列几种变形：

(1) 非对称水平成像系统

非对称水平成像系统的光路如图 4-17 所示。该系统的基本特点是 $a_1 \neq a_2$ 和反射镜 M_1 和 M_2 的曲率中心不重合。

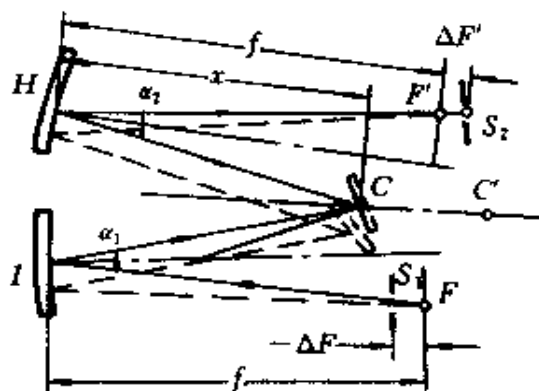


图 4-17 非对称水平成像光学系统

对于这种系统,若入射狭缝发生离焦 $-\Delta F$ 时,则出射狭缝必须位移 $\Delta F'$,即

$$\Delta F' = -r^2 \left(\frac{f'}{4} a_1^2 + \Delta F \right) - \frac{f'}{4} a_2^2 \quad (4-28)$$

(2) 交叉对称水平成像系统

这种系统的光路如图4-18所示。在这种系统中 $a_1 = a_2 = a$,系统产生的像差比法斯梯水平对称系统的像差大些,但是该光路有利于消除杂散光。利用光阑很容易挡住由 M_1 反射镜直接射入出射狭缝的杂散光和由 M_2 反射镜直接返回入射狭缝的杂散光。

(3) 牛顿—艾伯特系统

牛顿—艾伯特系统的光路如图4-19所示。该系统的特点是:两块分离的球面镜 M_1 和 M_2 的曲率中心重合于光栅刻划面的中心点 C 上。因此,整个系统是对称于轴 CC' 的, $a_1 = a_2$ 。平面反射镜 M_3 和 M_4 分别置于球面镜 M_1 和 M_2 的主光轴上,系统的轴外像差被消除。这种系统允许获得较高的分辨率。牛顿—艾伯特系统的主要缺点是中央部分被挡掉,约损失光能量10%左右。

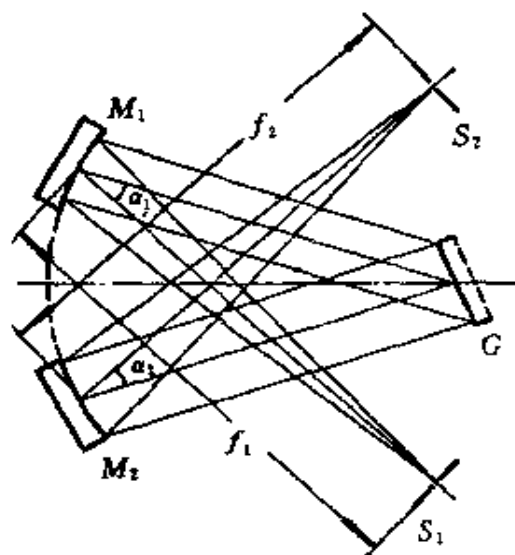


图4-18 交叉对称水平成像光学系统

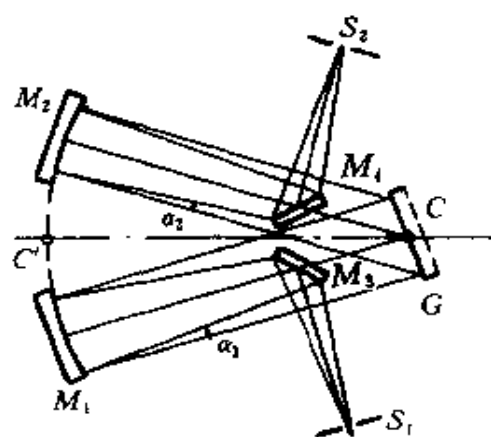


图4-19 牛顿—艾伯特光学系统

(4) 切宁水平成像系统

1930年切宁提出如图4-20所示的水平成像系统。入射缝、出射缝和反射镜 M_1 、 M_2 分别置于一对对称交叉的对角线两端，形成一种Z型光路。由于系统对称，即 $\alpha_1 = \alpha_2 = 2i$ ，当 M_1 和 M_2 的焦距相等时，则彗差完全被消除。该系统适宜作反射式单色仪的成像系统。

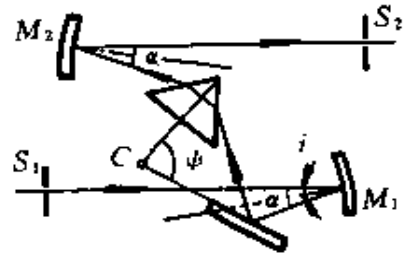


图4-20 切宁水平成像光学系统

图4-21为水平对称式艾伯特—法斯梯光学系统用作摄谱仪时轮廓尺寸的关系图。

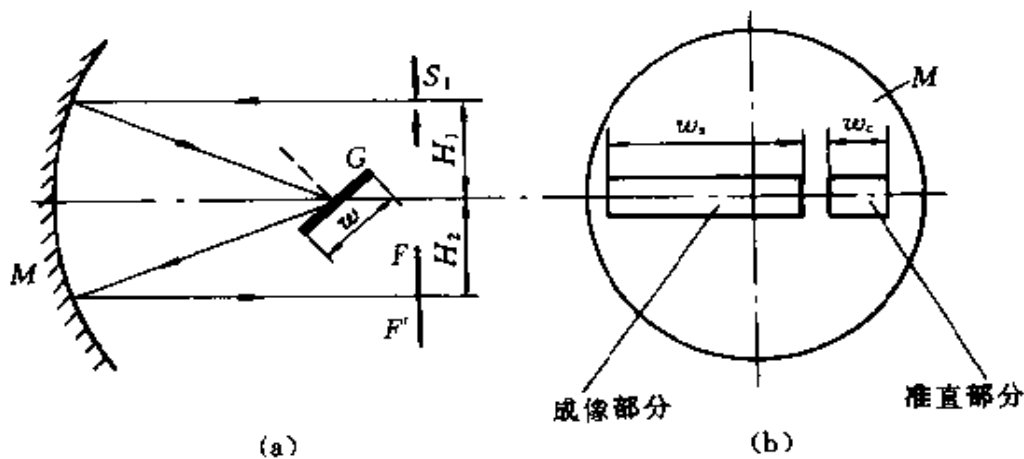


图4-21 水平对称式艾伯特—法斯梯系统用于摄谱仪
 S_1 —入射缝；G—光栅；M—凹面反射镜； FF' —光谱面

当光栅尺寸大于 $50 \times 50 \text{mm}^2$ 时，往往用切尔尼—吐奈尔系统，可以避免使用一个大凹面反射镜。

水平对称式艾伯特—法斯梯装置的另一个缺点，是存在着二次反射和多次衍射，即经光栅衍射后投射到物镜上的光束又返回到光栅上，再次衍射后经物镜聚焦到出射狭缝或底片上，形成杂散光和背景。这种现象无法消除，可以如图4-14所示，在物镜中部加一块挡板来减小它。

2. 垂直对称式艾伯特—法斯梯装置

如图 4-22 所示,在垂直对称式艾伯特—法斯梯装置中,入射狭缝和它的几何像中心分别位于光栅的上方和下方,展开后可看成是在垂直平面内的 Z 字型装置,物镜采用球面反射镜。

用这种装置构成单色仪时,入射狭缝和出射狭缝上下对称于主轴,准直光束和衍射光束的孔径相等,彗差可以完全抵消。

该装置的优点之一是没有二次衍射,因此杂散光较少。该装置的缺点主要是入射狭缝像不仅在谱面内弯曲,而且倾斜;由于同时存在着像散和场曲,使缝像增宽。这两项因素造成的缝像增宽不能象水平对称式的艾伯特—法斯梯装置那样消除掉,因此设计单色仪一般采用水平对称式系统。

该装置光谱面都是弯曲的,用作摄谱仪时,必须求得使谱面平直的条件。谱面弯曲的曲率半径为

$$\rho = \frac{r^3}{2(r^2 - 3b^2)} \quad (4-29)$$

式中 r ——物镜的曲率半径;

b ——光栅到物镜曲率中心 C 的距离。要求谱面平直,必须使 $\rho = \infty$, 则

$$r^2 - 3b^2 = 0$$

$$b = \frac{r}{\sqrt{3}} \quad (4-30)$$

这就是为得到平直谱面的 $\sqrt{3}$ 位置。此时光栅到物镜顶点的距离

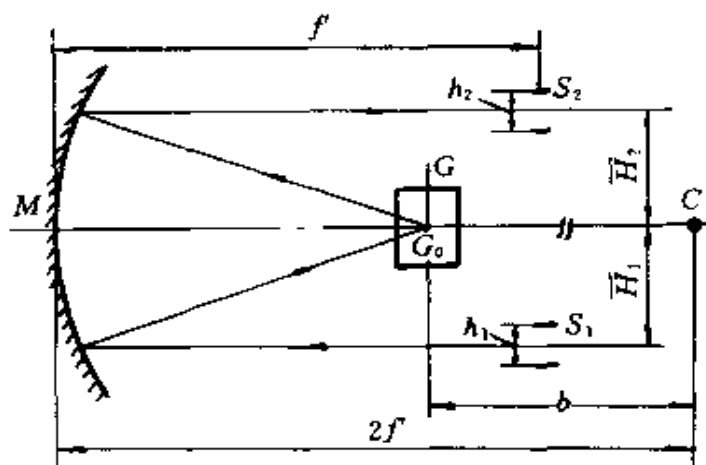


图 4-22 垂直对称式艾伯特—法斯梯系统

为

$$2f' - b = 0.85f' \quad (4-31)$$

子午焦面不是由像差引起能量扩散为最小的最佳像面，光栅的位置还决定着谱面到主轴的距离，因此光栅位置的最后确定，要考虑全谱面上谱线的像质和仪器的结构。

在艾伯特—法斯梯系统中，用一个大球面镜的不同部分作准直物镜和成像物镜。在水平对称式装置中，如图 4-23(a) 所示；在垂直对称式装置中，如图 4-23(b) 所示。 W_c 为准直部分所需宽度， W_s 为成像部分所需宽度。

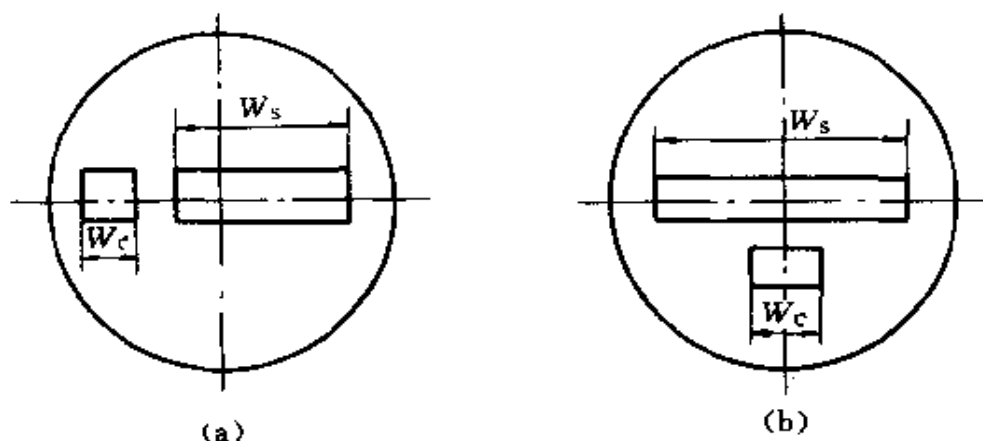


图 4-23 艾伯特—法斯梯装置中准直和成像部分的安排

在垂直对称成像系统中，由于入射狭缝中心发出的光束落在光栅上时，它与光栅的主截面构成一个倾斜角 ϵ ，其光栅方程式应为

$$d(\sin i + \sin \theta) = \frac{m\lambda}{\cos \epsilon} \quad (4-32)$$

用于摄谱仪时，球面镜的直径主要决定于尺寸 W_s ，而 W_s 和谱面长度、光栅宽度及光栅位置有关。根据图 4-24 可知

$$\begin{aligned} W_s &= W + 2(2f' - b)\operatorname{tg} u \\ &= W + 2(2f' - b) \frac{W_s'}{f'} \end{aligned} \quad (4-33)$$

比较二种型式的艾伯特—法斯梯系统，可以看出，从总的成像质量来看，水平对称式比垂直对称式要好，单色仪多采用水平对称式；而结合考虑仪器结构，摄谱仪多用垂直对称式系统。

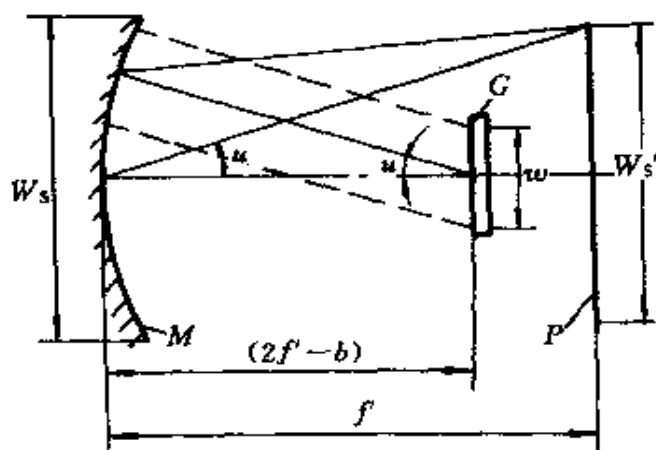


图 4-24 计算 W_s 示意图

三、切尔尼—特纳系统

该系统是由艾伯特—法斯梯系统演变而成的。它是用两块相同的小凹面反射镜分别作准直物镜和成像物镜来代替一块大的凹面反射镜而构成的。

二镜中间分开，曲率中心重合。既可避免二次衍射与多次衍射，同时方便了反射镜的加工与装调。

图 4-25 为切尔尼—特纳系统的光路图。图中 S_1 、 S_2 分别为入射和出射狭缝； M_1 、 M_2 分别为凹球

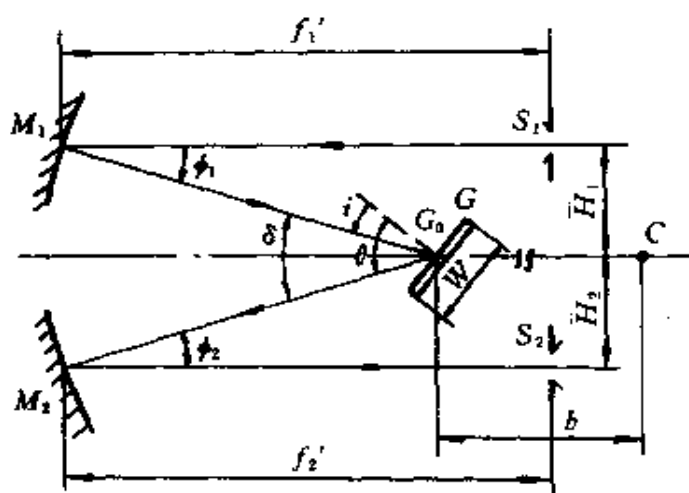


图 4-25 切尔尼—特纳系统光路图

面反射镜, G 为光栅; G_0 为光栅中心; C 为 M_1 与 M_2 的曲率中心。

用凹球面反射镜作为物镜时, 球差必须控制在像差容限之内。用球差产生的波像差小于 $\lambda/4$ 的瑞利准则, 可求出物镜焦距及许可的 f 数之间的关系。球面镜的球差产生的波像差记为 \bar{W}_s , 则

$$\bar{W}_{s(\max)} = \frac{y_{\max}^4}{8r^3} \quad (4-34)$$

按照瑞利准则有

$$\frac{y_{\max}^4}{8r^3} \leq \frac{\lambda}{4} \quad (4-35)$$

式中 r ——球面镜的曲率半径, 等于 $2f$;

y_{\max} ——球面镜孔径的一半, 等于 $\frac{D}{2}$;

λ ——选定的波长。

(4-35)式可写成如下形式

$$f' \leq 256\lambda(f \cdot NO)^4$$

或者

$$D \leq 256\lambda(f \cdot NO)^3 \quad (4-36)$$

式中

$$f \cdot NO = \frac{f'}{D}$$

该装置的凹球面镜的彗差产生的波像差为

$$\bar{W}_c = \frac{Hy^3}{r^3}$$

式中 y 为光束孔径的一半, 入射光束最大孔径 $D_1 = W \cos i$, 衍射光束最大孔径 $D_2 = W \cos \theta$

整个系统的彗差相消为零, 只需满足

$$\bar{W}_{c1} = \bar{W}_{c2}$$

即

$$\frac{H_1 y_1^3}{r_1^3} = \frac{H_2 y_2^3}{r_2^3}$$

或者

$$\frac{H_1 (W \cos i)^3}{r_1^3} = \frac{H_2 (W \cos \theta)^3}{r_2^3} \quad (3-37)$$

对称式排列时, $H_1 = H_2$ 且 $r_1 = r_2$, 由式(4-37)可知, 当满足 $W \cos i = W \cos \theta$ 时彗差为零, 此时 $i = \theta$, 即为零级光谱的情况。在

其它光谱级次，系统的彗差不为零。

在采用非对称式排列的装置中，若 $r_1=r_2$ ，当满足 $H_1\cos^3i=H_2\cos^3\theta$ 条件时，即

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{\cos^3\theta}{\cos^3i} \quad (4-38)$$

彗差对选定的波长相消为零。如果选定消彗差为零的波长是工作光谱范围的中间波长，则光谱范围两端的剩余彗差可比同类对称式装置的减小。任意波长的垂轴彗差值为

$$TA_c' = \frac{3H_1W^2}{32f'^2} \left(\frac{\cos^3i}{\cos^3\theta} - \frac{\cos^3i_0}{\cos^3\theta_0} \right) \cos^2\theta \quad (4-39)$$

式中 i_0 和 θ_0 为消彗差为零的波长光束的入射和衍射角。对称式切尔尼—特纳装置狭缝像的弯曲情况和水平对称式艾伯特—法斯梯装置一样。因而在保证分辨率的要求下，为尽量利用长狭缝，可以采取弯曲的入射与出射狭缝，计算法与前节所述相同。

非对称式切尔尼—特纳装置，由于 $H_1 \neq H_2$ 或 $f_1 \neq f_2$ ，采用弯曲的入射狭缝与出射狭缝时，只能对一个波长得到补偿。

四、夏帕—格兰茨系统

在李特洛装置中，采用离轴抛物镜作为物镜后，仍有二个缺点：第一个是谱线弯曲随波长而变，由(4-19)式可知，即使采用弯曲狭缝也不能使工作光谱范围内所有波长都得到补偿；第二是杂散光大。夏帕和格兰茨改用两个抛物面镜，分别作为准直物镜和成像物镜，

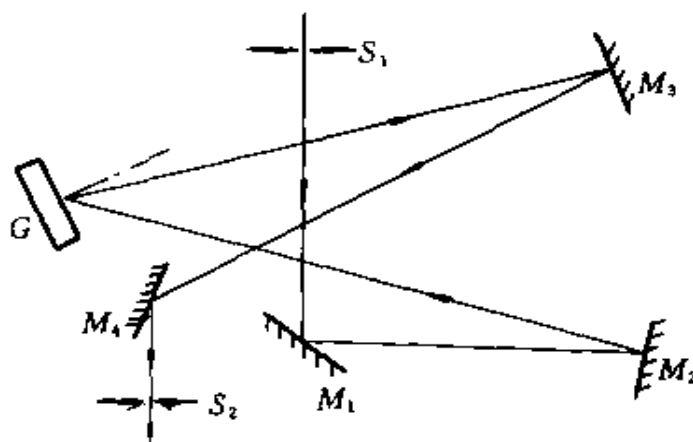


图 4-26 夏帕—格兰茨光学系统

使两个物镜的离轴角完全相等，彗差可以完全消除。

夏帕—格兰茨系统和艾伯特—法斯梯系统一样，狭缝像的弯曲不随波长而变。这样，使用弯曲的入射狭缝和出射狭缝，对整个工作光谱范围的所有波长，都不会引起由于狭缝像与狭缝的不匹配而使光谱增宽，使系统的实际分辨率显著提高。根据夏帕—格兰茨计算的数据，在相同的相对孔径和焦距，相同的离轴角和狭缝高度的条件下，在所有上述四种系统中，成像面上弥散斑宽度以夏帕—格兰茨系统为最小。

在光谱仪器设计时，还有一个很重要的问题，即避免二次衍射与多次衍射问题。凯利指出，如果这样选择离轴角，使光栅转动的轨迹始终在物镜外缘法线的外侧，这时从光栅射出来的任何一条衍射光线，投射到物镜上后，均不可能返回到

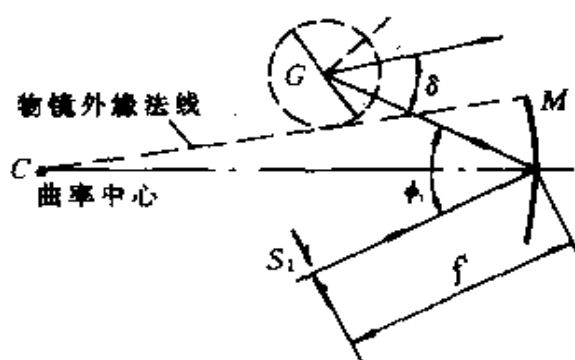


图 4-27 凯利原理确定最小离轴角

光栅上去，因而不会发生二次衍射与多次衍射，如图 4-27 所示。当光栅距物镜顶点约为 f 时，凯利原理表示为

$$\varphi > 1.5 / (f / D) \quad (4-40)$$

式中， φ 为离轴角， f 为准直物镜焦距， D 为准直物镜口径。

夏帕—格兰茨系统应用两个反射镜分别作为准直和成像物镜，并按凯利原则安排，消除了二次衍射和多次衍射。该系统适宜作要求高分辨率、高输出能量、低杂散光的单色仪。其缺点是离轴抛物面反射镜加工难度大，装校费时，相对成本较高。

§ 4.4 凹面光栅成像系统

凹面光栅即是色散元件，又是成像系统，因此，由它构成的

光学系统是简单的。这一点对真空紫外光谱仪器显得特别重要。凹面光栅的聚焦条件由(3-76)式给出,满足该式的解有三种:罗兰圆装置,瓦茨沃斯装置和罗兰圆外装置。

罗兰圆装置的主要特点是:入射狭缝中点、光栅的顶点和底片的中央(或出射狭缝中点)三者都位于以光栅的曲率半径 ρ 为直径的罗兰圆上;光栅的法线和这圆的直径重合,并且光栅的顶点是在光栅面与罗兰圆的切点上。根据(3-77)式,罗兰圆装置的聚焦条件是:

$$r = \rho \cos i$$

$$r' = \rho \cos \theta$$

同属于罗兰圆装置的有:罗兰成像系统、艾伯尼成像系统、伊格尔成像系统、帕邢-琅支成像系统、径向成像系统和掠入射成像系统等。

罗兰圆外装置是凹面光栅聚焦条件的一般解,属于这种装置的有谢亚-那米奥卡成像系统和欧那卡成像系统。

当用平行光照明凹面光栅时,凹面光栅的聚焦条件也可以得到满足,属于该类的装置只有瓦茨沃斯成像系统。

一、罗兰成像系统

1883年罗兰提出的凹面光栅成像系统,如图4-28所示。狭缝和它的照明系统以及光栅均置于罗兰圆上。更换摄取的波长范围要求光栅和暗盒沿相互垂直的直线移动和绕自己的中心适当转动。该系统的谱面中心波长总是置于光栅的法线上,谱面允许的张角 $10^\circ \sim 15^\circ$ 。罗兰成像系统的缺点有两个:一是作为摄谱仪的光学系统其一次摄谱范围较窄,二是更换光谱区时机构运动复杂,难以保

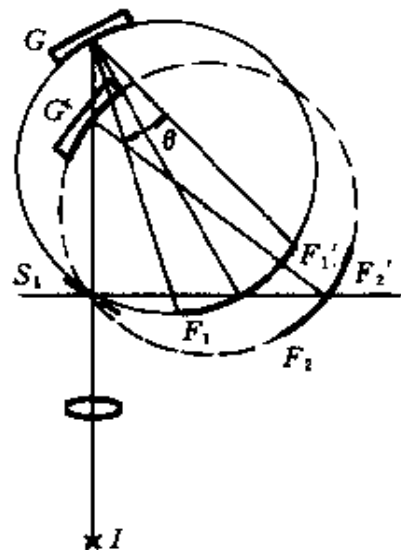


图4-28 罗兰成像系统

证精度要求。

二、艾伯尼成像系统

1886年，艾伯尼提出通过移动狭缝来达到更换光谱区，这时光栅和暗盒均不动，如图4-29(a)所示。这种系统缺点是更换光谱区时，庞大的照明系统必须随狭缝移动，为了改进这个缺点，可以采用固定多个入射狭缝(2~10)的艾伯尼成像系统，图4-29(b)所示的是固定双入射狭缝 S_1 和 S_2 。这种系统虽然比前一种有所改善，但它仍然是笨重的。上述两种凹面光栅成像装置目前已很少采用。

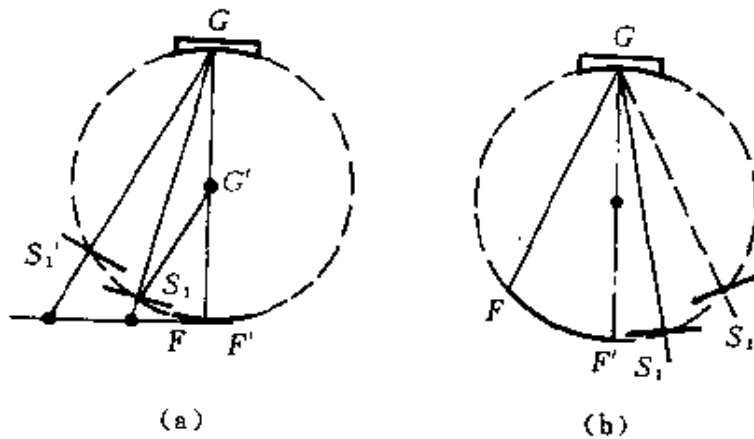


图4-29 艾伯尼成像系统

三、帕邢—琅支成像系统

该系统是一种按罗兰圆关系安排的。光栅、入射狭缝和暗盒(放置照相底片)是固定在罗兰圆上的。通常如图4-30所示，将一个或几个入射缝(如 S_1 、 S_2 等)放在入射角的位置上，入射光束经光栅 G 衍射后光谱聚焦在罗兰圆上 FF' 位置。在和罗兰圆一致的圆形导轨上可以安放一系列的暗盒，因此可以同时摄取不同波长和不同级次的光谱。该装置只有法线附近色散才近似为常数，但在大多数情况下，色散的非线性被同时能拍摄相当宽的光谱范

围这一优点所补偿。

帕邢—琅支成像系统可以作为大型光量计的光学系统，如图 4-31 所示。入射狭缝和出射狭缝都置于罗兰圆上。作为光量计需要在焦面上安放几十个出射狭缝和光电倍增管，一般要求其线色散率倒数在 $0.5 \sim 0.6 \text{ nm/mm}$ 左右。

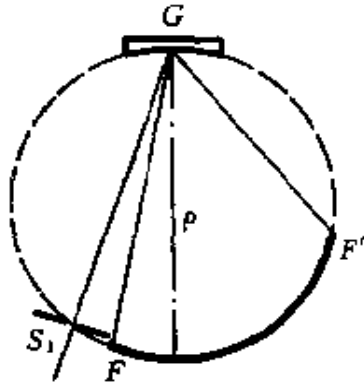


图 4-30 帕邢—琅支成像系统

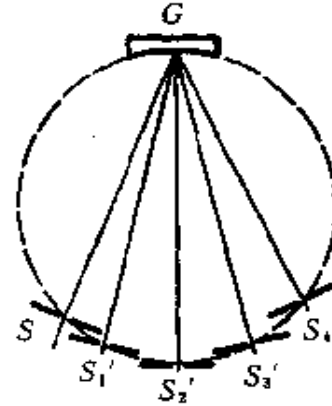


图 4-31 大型光量计用帕邢—琅支成像系统

在这种装置产生的光谱中，有一波段范围的像散比较小，这个波段与入射狭缝的位置无关。如果把入射狭缝固定而使某一波段的光谱色散最小后，则其它波段就会有相当大的色散。

用这种装置将入射狭缝放在大入射角的位置，例如 $i=45^\circ$ 时，可以摄得长波段或高级次的光谱。虽然，这时由于像散增大，要想保持高分辨率，只能减小狭缝的高度和（或者）光栅刻划线的长度。这就会导致光谱强度减弱，必须延长拍摄的曝光时间，因此，该装置对机构的稳定性和环境温度的变化都提出了严格的要求。

四、伊格尔成像系统

伊格尔成像系统是自准直成像系统，即中心衍射角 $\theta=i$ 。依格尔成像系统有两种形式：水平伊格尔系统和垂直依格尔系统，如图 4-32 所示。

在该装置中, 光栅和暗盒均置于罗兰圆上, 即入射狭缝置于

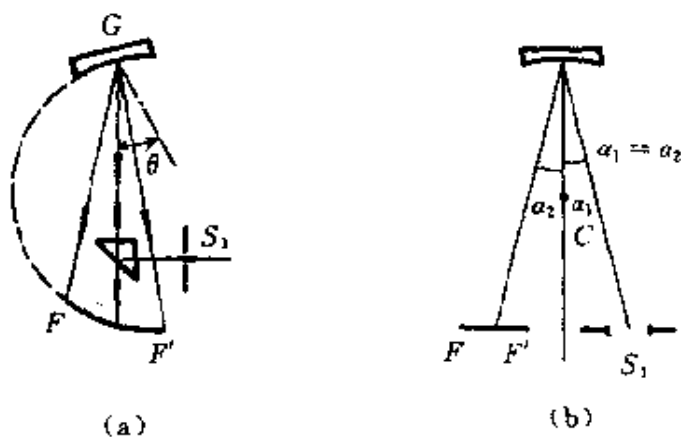


图 4-32 依格尔成像系统
(a) 水平系统; (b) 垂直系统。

系统傍侧, 从狭缝发出的光束经小直角棱镜(或反射镜)反射至光栅上, 然后聚焦于谱面上。谱面的张角约为 $20^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 。为了更换光谱区, 光栅必须绕自己的中心转动, 且需沿与光栅法线成 $\theta = i$ 角的直线移动, 同时, 暗盒必须绕谱

面某轴或绕狭缝转动。这三个运动必须要有足够精度的同步机构来完成。因此, 运动机构是复杂的。但是, 它的结构紧凑, 体积很小, 若 $\theta = i = 0$, 则系统可以置于光栅法线的附近。

图 4-32(b)所示的是依格尔垂直成像系统, 狭缝和暗盒置于罗兰圆的两边, 而且对称, 即 $\alpha_1 = \alpha_2$ 。由于入射光束与光栅的主截面(色散面或罗兰圆)成一角度 α_1 , 所以系统的彗差和谱线弯曲显著增大。这种系统只适用于中等分辨率和中等尺寸的摄谱仪。

依格尔成像系统可以作为单色仪的光学系统

$$\theta = i = \arcsin \frac{m\lambda}{2d} \quad (4-41)$$

此时, 系统的像散是最小的。为了达到扫描的目的, 入射光束和出射光束的方向要保持不变。利用如图 4-33 所示的机构原理, 能实

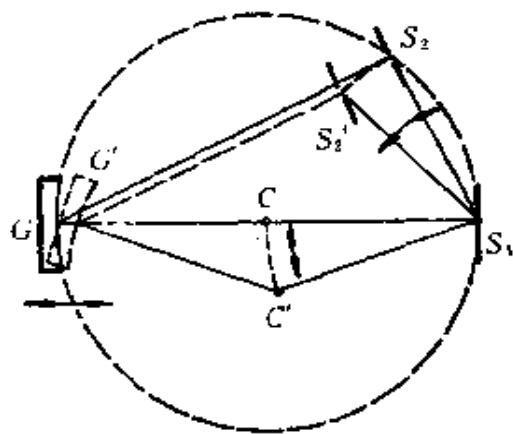


图 4-33 依格尔成像系统扫描结构原理图

现光谱扫描。 GS_1 为光栅的法线，用两根联杆通过活动关节相连。当 C 点绕 S_1 转动时，则 G 沿 GS_1 移动。出射狭缝 S_2 绕 S_1 转动某一角度，使通过它的衍射光束的主法线与 S_2G 平行。由此，则实现了光谱的扫描。

利用上述机构原理进行光谱扫描，无论是在水平系统，还是垂直系统均可完成。不过垂直系统的体积较小，但像差较大。

该系统的主要优点是结构紧凑，体积小，用 ρ 等于 $6m$ 的凹面光栅，装置所需面积约为 $1.5 \times 7m^2$ ，可以拍摄入射角和衍射角从 10° 至 40° 范围的光谱。

五、掠入射成像系统

狭缝、光栅和暗盒或出射狭缝均置于罗兰圆上，通常入射角大于 80° ，入射光线是掠入光栅的，如图 4-34 所示。这种系统适用于波长小于 $50nm$ 的真空紫外光谱区。工作光谱的波长范围大于 $160nm$ 的仪器一般需保持真空度高于 $1.33 \sim 0.133Pa$ ；工作光谱范围的波长小于 $160nm$ 的则必须保持真空度为 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-3}Pa$ 。这个要求决定了用于这个波段的仪器色散率要大，而光程要短。

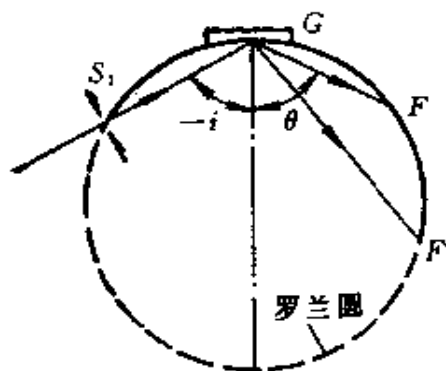


图 4-34 掠入射成像系统

掠入射装置是靠增大入射角达到增加线色散率的，所用光栅的曲率半径不需大；入射狭缝和暗盒装置分别位于光栅的两边，且靠近光栅。上述两因素都有助于压缩仪器的体积，掠入射装置的另一个优点是光栅表面的反射率高。凹面光栅表面在远紫外区的反射率对真空紫外光谱仪器的光强影响很大，虽然在远紫外区可以采用铂膜或铱膜，但在垂直入射时其反射率也不高于 18% 。如果采用老化铝膜，在波长小于 $100nm$ 的波段，采用掠入射角 (85°)

时，其反射率可由百分之几提高到 80% 左右。

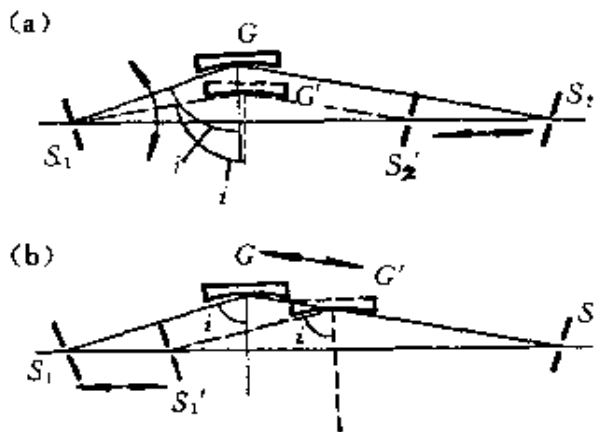


图 4-35 掠入射成像系统的扫描方式

这种装置的主要缺点是随着入射角增大，像散较大。因此，所用的光栅宽度要小些，一般宽度小于 10mm，高度为 5~10mm。这时把照相底片放在离罗兰圆几分之一毫米的地方，可以得到清晰的谱线，最佳的成像位置可由实验确定。

利用掠入射成像系统也可以扫描光谱，它的合理扫描方法有两种。图 4-35(a)所示的是入射狭缝不动，光栅 G 绕 S_1 转动，出射狭缝 S_2 沿直线 S_1S_2 移动。图 4-35(b)所示的是出射狭缝 S_2 不动，光栅 G 沿 GS_2 移动，入射狭缝 S_1 与光栅固定在一起。因此，沿 S_1S_2 直线移动并展开光栅的中心，此时 $\theta = 90^\circ - |i|$ 不变。

六、谢亚—那米奥卡成像系统

该系统称罗兰圆外装置，是由凹面光栅聚焦条件的一般解得出的装置类型，如图 4-36 所示。

前面所研究的成像系统的共同缺点是：更换光谱范围时，不可能保证入射缝和暗盒不动。这在实际工作中带来了巨大的困难。因此需要找一种能保持入射狭缝和出射狭缝不动而仅绕光栅中心转动光栅就能

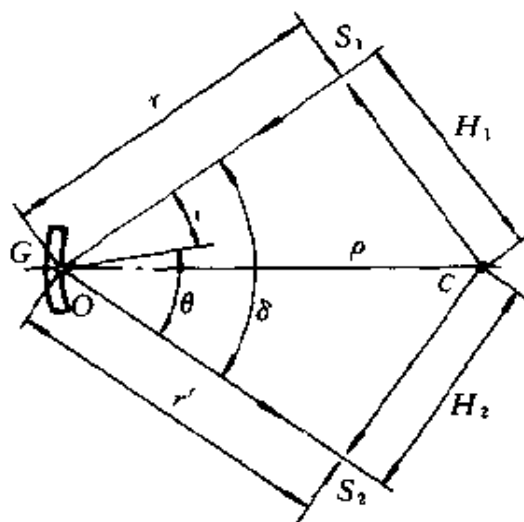


图 4-36 射亚—那米奥卡成像系统

进行光谱扫描的凹面光栅成像系统。这就要求应满足如下条件

$$r = \text{常数}$$

$$|i| + |\theta| = \delta = \text{常数}$$

式中 δ 为入射线和衍射光线的夹角, $\delta = i + \theta$, 则 r' 不变, 或 $\Delta r'$ 最小。将凹面光栅聚焦条件 (3-76) 式改写为

$$\frac{\rho}{r'} = \frac{\cos i + \cos \theta}{\cos^2 \theta} = \frac{\rho}{r} \frac{\cos^2 i}{\cos^2 \theta}$$

用 δ 和光栅法线转角 $\varphi = \frac{i + \theta}{2}$ 代替上式中的 i 和 θ , 则

$$\frac{\rho}{r'} = \frac{2 \cos \varphi \cos \frac{\delta}{2}}{\cos^2 \left(\varphi - \frac{\delta}{2} \right)} = \frac{\rho}{r} \frac{\cos^2 \left(\varphi + \frac{\delta}{2} \right)}{\cos^2 \left(\varphi - \frac{\delta}{2} \right)} \quad (4-42)$$

利用上式, 计算出在不同的 ρ/r 值、不同的 δ 值时, ρ/r' 随转角 φ 的变化情况, 以求得 ρ/r' 不随 φ 的变化而变的合适的 δ 值, 也就是找到转动光栅以变换波长时, r' 基本不变的范围和条件。

谢亚—那米奥卡成像系统的优点是结构简单, 只需转动光栅就能进行光谱扫描, 在短波时能以狭缝弯曲来补偿部分像差。缺点是像散很大, 在长波段时, 子午彗差较大。专门设计用于这种装置上的消像散全息光栅, 使该装置的缺点得到了克服。

七、欧那卡成像系统

欧那卡成像系统是当入射角和衍射角很大时的简单扫描系统。狭缝 S_1 和 S_2 与光栅的原始位置均处于罗兰圆上, 如图 4-37 (a) 所示。光谱扫描时, S_1 和 S_2 不动, 而光栅绕 C 轴旋转。 M 点是弧 S_1OS_2 的中心点。光栅 G 的顶点 O 与 M 的连线可延长至 C , 则

$$OC = \frac{\rho \sin \beta}{1 - \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \frac{\operatorname{tgi} + \operatorname{tgi}'}{2}} \quad (4-43)$$

式中 $\beta = (i + \theta) / 2$, $\alpha = \theta - i$ 。当光栅绕 C 轴转动以后, S_1 和 S_2

则不处于罗兰圆上，即产生离焦。

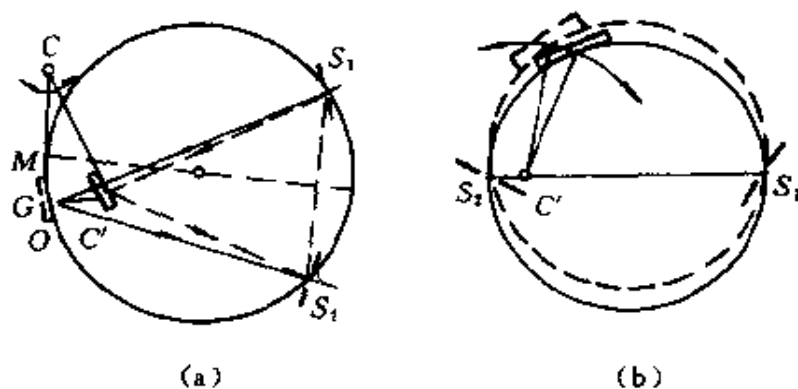


图 4-37 欧那卡成像系统

因此，只有当很小的波长扫描范围才能保证像质清晰。例如 $\rho=1\text{m}$, $d=1/1200\text{mm}$ ，一次光谱的扫描波长范围 $<100\text{nm}$ 。

为了适当扩大扫描范围，可以采用如图 4-37 (b) 所示的原理。当 $|i-\theta| = \frac{\pi}{2}$ 时，有两个波长相应的光栅位置决定的罗兰圆同时通过入射狭缝和出射狭缝。转轴 C' 是置于 S_1 处或附近。

欧那卡系统的另一个缺点是当光栅转动时，光束的方向发生变化。

八、瓦茨沃斯成像系统

瓦茨沃斯成像系统是以平行光束照明光栅的，是满足凹面光栅聚焦条件的一个特解的系统，如图 4-38 所示。探测器放在光栅 G 的正对面。

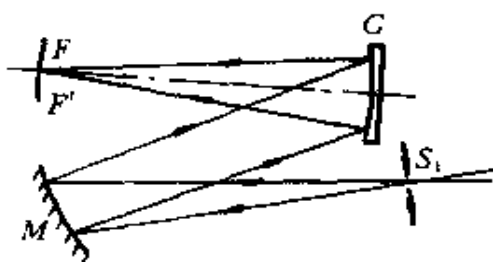


图 4-38 瓦茨沃斯成像系统

瓦茨沃斯系统的线色散率为

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{mp \cos\theta \sqrt{(\cos i + \cos\theta)^2 + (\sin\theta + 2 \cos i + \text{tg}\theta)^2}}{d(\cos i + \cos\theta)^2}$$

(4-44)

当 FF' 靠近法线时, $\theta=0$, 则上式简化为

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{m\rho}{d(1 + \cos i)} \quad (4-45)$$

从上式可以看出, 当 $i \approx 0$ 时, 则瓦茨沃斯系统的线色散率为相同条件的罗兰圆的线色散率的 $1/2$ 。随着 i 的增大, 线色散率也增大; 最后当 $i=90^\circ$ 时, 它的线色散率等于罗兰圆的线色散率。

瓦茨沃斯系统最主要的特点是在光栅法线周围的谱线是消像散的。根据 (3-89) 式可知, 弧矢光束的焦点满足下面的条件

$$\frac{1}{r_s} + \frac{1}{r_s'} = \frac{\cos i + \cos \theta}{\rho}$$

当 $r_s = \infty$, $\theta \approx 0^\circ$ 时, 则

$$\frac{1}{r_s'} = \frac{1 + \cos i}{\rho}$$

将上式与 (3-79) 式比较, 可以看出这时子午焦点和弧矢焦点重合, 系统没有像散。在法线的两侧, 像散也很小。但是当装置中用球面镜作为准直光束的反射镜时, 仍会有一定的彗差和像散。由于狭缝和光栅一般很靠近, 像差并不大。用离轴抛物镜时, 则可改善谱线的成像质量。

第五章 发射光谱仪器

发射光谱仪器是用来分析发射光谱特性的仪器，包括有看谱仪、摄谱仪、光电直读光谱仪以及火焰光度计、谱线测量仪器等。分析发射光谱必须进行以下操作：使被分析的物质变成气体状态并激发气体发光；将气体发出的光经过一定的装置变成光谱；观察或记录光谱；根据观察或记录的光谱进行定性或定量分析。

§ 5.1 看谱仪

看谱分析是一种目视式发射光谱分析方法。在试样电极和辅助电极之间通以电流，在两电极的间隙中形成电弧或火花。试样电极被激发发光成为光源，经分光镜分光，产生按波长排列的光谱，用人眼来观察、辨别。这种方法称为看谱法，所用的仪器称为看谱镜。

一、手提式看谱镜

图 5-1 是 34W 手提式光栅看谱镜光学系统。技术指标如下：

工作光谱区	390~700nm
色散元件：平面衍射光栅	
刻划面积	40mm×40mm
闪耀波长	500nm
逆线色散	1.84nm/mm

当试样被激发时，发射的光通过保护玻璃 1 和 2，并由棱镜 3 反射，经聚光镜 4 聚焦后进入狭缝 5，且通过准直物镜 6 后成为平行光束，投射到光栅 7 上，经光栅分光，不同波长的光再由物镜 6 聚焦后射至折光棱镜 8，经视场光阑 9 及显微物镜 10 将光谱放

大后成像在目镜组 11 的焦面附近，目镜再次将光谱放大以供观察。仪器的手柄上装有遥控按钮开关，与光源的遥控插座连接。工作时，只要按动按钮开关，就有电弧或火花发生。

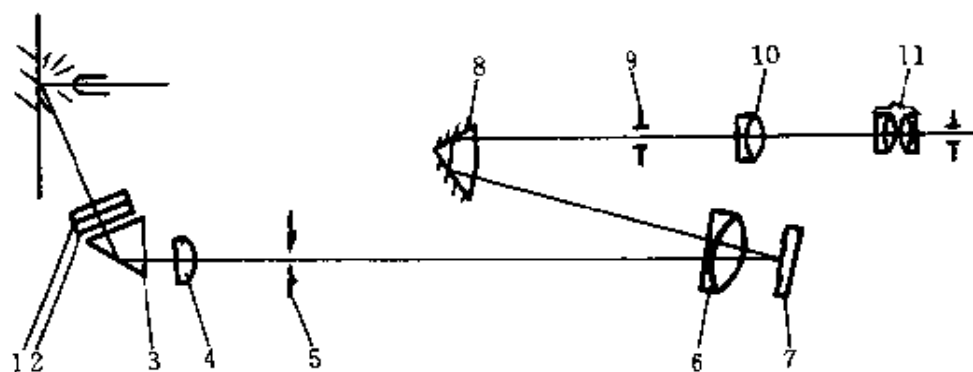


图 5-1 34W 光栅看谱镜光学系统

由物镜 10 和目镜 11 组成放大倍率为 15 倍的显微镜，观察者可直接观察到视场光阑 9 处的彩色谱图。仪器采用刻划密度为 1200 线/mm 的平面衍射光栅，闪耀波长 $\lambda_s = 500\text{nm}$ ，仪器在视场光阑上的线色散率为 1.84nm/mm ，一级光谱的理论分辨率为 48000。仪器谱线清晰、明亮，能顺利地利用 Fe507.92 ~ Fe507.98nm 两条铁线进行分析工作。

另有一些看谱镜以棱镜作为色散元件，一般均采用自准直式光学系统，如 WX-3 型看谱镜及 WYG-1 看谱镜等。

二、台式看谱镜

WX-3 型是典型的台式看谱镜。图 5-2 是其光学系统。分析间隙（电极与样品之间的间隙）激发的光经保护玻璃 1、聚光镜 2 均匀地照射到狭缝 6 上。另外，从比较试验台激发的光经另一保护玻璃 3、聚光镜 4、由比较棱镜 5 转向 90° 后，也均匀照射到狭缝 6 上。经狭缝 6 的光束通过折射棱镜组 7 转向后，进入物镜 8。狭缝和物镜组成入射准直管，且狭缝位于物镜的焦面上。两折射

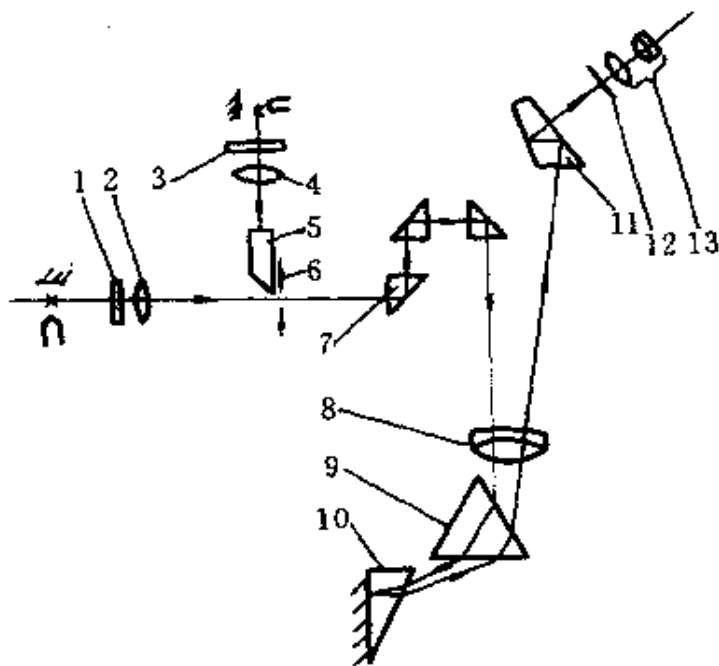


图 5-2 WX-3 棱镜看谱镜光学系统

棱镜 7 由三个全反射直角棱镜组成，起改变光路的作用。经物镜 8 以后的平行光进入 60° 角的色散棱镜 9 和 30° 角的色散棱镜 10 后分光， 30° 角色散棱镜的直角边镀银，将光反射后再次通过该棱镜进一步分光，再经棱镜 9 分光。这样，总的角色散率相当于三块 60° 角棱镜的色散率。分光后的光谱经棱镜 11 成像在物镜焦面 12 处，通过目镜 13 可以观察到放大的光谱线。

通过显微镜观察物镜焦面处的光谱图，并不能提高仪器的分辨率。这是因为观察到的谱线间距增加的同时，谱线的宽度也相应地增宽了。

看谱镜具有色散率大、分辨率高及形象直观的优点，同时结构简单、体积小、重量轻并且操作方便，各种工业部门至今仍在广泛应用。

§ 5.2 棱镜摄谱仪

摄谱仪是用照相方法把光谱讯号记录在光谱底板上的一类光谱仪器。主要用于物质的发射光谱分析，可根据谱板所记录的光谱图，进行定性或定量的研究，在工农业生产及科学技术工作中得到了广泛的应用。

根据色散原理不同，摄谱仪一般分为棱镜摄谱仪和光栅摄谱仪两大类。

一、棱镜摄谱仪的光学系统

1. 中型石英棱镜摄谱仪光学系统

典型的中型石英棱镜摄谱仪均采用 60° 的科组棱镜作为色散元件，它们采用的成像系统有折射式和反射式。图5-3是蔡司公司生产的Q-24型折射式摄谱仪光学系统图。图5-4是另

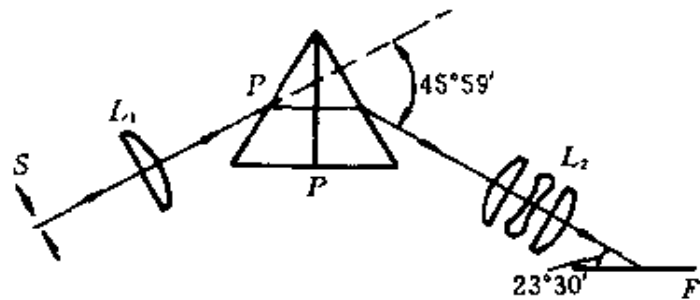


图5-3 Q-24型中型石英摄谱仪光学系统图
S—入缝； L_1 、 L_2 —透镜；P—棱镜

一类广泛应用的折反射式中型石英摄谱仪的光学系统，我国生产的WLP-3型、前苏制ИСП122型及ИСП30型等摄谱仪都采用这种系统。

2. 组合式大型玻璃棱镜摄谱仪光学系统

图5-5所示的是通过增加色散棱镜数目达到大色散率的大型三棱镜28W型摄谱仪光学系统。采用这种三棱镜大色散系统的摄谱仪还有德制Zeiss型、前苏制ИСП-51型、国产WLP-1型等。由于第二块棱镜是阿贝（Abbe） 90° 恒偏向棱镜，所以整个光

学系统折成 90° 角布置, 这对仪器的设计和使用时都较方便。由于采用多棱镜系统, 当拍摄的波长范围改变时, 为保证同一中心波长光都能以最小偏向角状态通过三块棱镜, 必须使三块棱镜按 $1:3:1$ 的准确比例同方向转过一定的角度, 因此要设计可靠的联动调节系统。

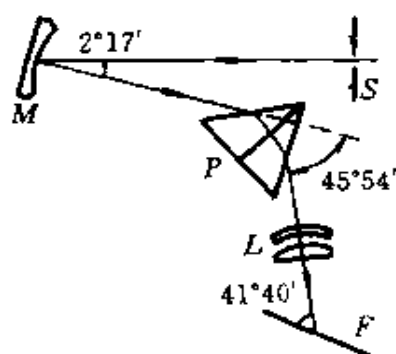


图 5-4 ИСП-28 型摄谱仪光学系统图

S—入缝; M—球面镜; P—棱镜;
L—透镜

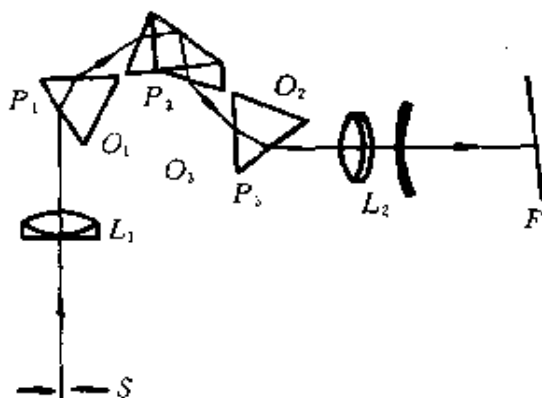


图 5-5 28W 型棱镜摄谱仪光学系统图

S—入缝; L₁, L₂—透镜; P₁, P₂, P₃—棱镜

表 5-1 列出了常见的棱镜摄谱仪的主要技术数据。

表 5-2 为常见摄谱仪的逆线色散率。

二、棱镜摄谱仪的基本特性

1. 放大率

摄谱仪的光学系统可简化成如图 5-6 所示。在不考虑谱面倾斜时, 几何放大率为

$$\beta = \frac{f_2'}{f_1'} \quad (5-1)$$

若仪器中的准直物镜和光谱成像物镜没有消色差, 则放大率为

$$\beta = \frac{f_1' f_2'}{f_1'^2 + (f_1' + f_2' - d)x} \quad (5-2)$$

表 5-1 常见的棱镜摄谱仪的主要技术数

仪器型号	波长范围 /nm	色散棱镜			准直物镜		摄谱物镜		光潜 长度 /mm	潜板尺寸 /cm ²	备 注
		材料	底边 长度 /mm	高度 /mm	焦距 /mm	通光 孔径 /mm	焦距 /mm	通光 孔径 /mm			
ZSS-58	200~600	石英	47	30	703	40	830	40	220		国产
WLP-J3	200~600	石英	47	30	703	40	826	40	220	9×20	国产
Q-24	200~580	石英	63	44	540	50	500	50	223	6×249, 249×12	潜面弯曲, 原民德 Zeiss 厂
ИСП-28	200~600	石英	47	30	703	40	830	40	220	9×24	前苏联, 与 ИСП-22 型基本相同
ИСП-30	200~600	石英	42	30	703	40	830	38	220	9×24	前苏联
E498	200~1000	石英	65	41	600	50	532	50	220	10.2×25.4	英国 Hilger 厂
E495	370~800	玻璃	65	41			586		140		潜面弯曲, 英国 Hilger 厂
QF-60	200~800	石英	60	40	700	50	580	50	214	10.2×25.4 5.1×25.4	日本岛津公司
110M	210~500	石英	80	42	585	52	635	64	225	6×24	可用 35mm 软片, 原民德 Zeiss 厂
Z3	205~900	石英	70	52			1900	70	540	9×24	立式光学布置 65°棱镜, 狭缝宽度格值 0.01mm, 可用 35mm 软片, 法国 Jobin Yvon 厂

续表

仪器型号	波长范围 /nm	色散棱镜			准直物镜		摄谱物镜		光谱 长度 /mm	谱板尺寸 /cm ²	备注
		材料	底边 长度 /mm	高度 /mm	焦距 /mm	通光 孔径 /mm	焦距 /mm	通光 孔径 /mm			
ES-65	370~880	玻璃		30	703	40	838	40	230	6×9	采用大折射角复合棱镜,板 移、曝光自动控制,国产
28W	360~1000	玻璃	3×73	55	304	61	120	52	44	6×12 6×18	90°恒偏向系统,国产
					800	61	270	49	99		
					1300	65	800	61	317		
							1300	65	1044		
ИСП-51	360~800	玻璃	3×70	55	304	61	120	52	46	6×9 6.5×9 6.5×18	90°恒偏向系统,前苏联
					800	61	270	49	106		
					1300	52	800	61	300		
							1300	52	750		
Zeiss 三棱镜	360~1000	玻璃	3×70	54	300	60	120	52	30	6.5×9 6.5×18	90°恒偏向系统,原民主德 国 Zeiss 厂
					300	60	270	49	67		
							1300	50	640		
E742/3	191~800	石英	94	56	1700	75	1700	75	670	3×24,6×24, 9×24,10.2×25.4	30°棱镜自准直系统,英国 Hilger 公司

续表

仪器型号	波长范围 /nm	色散棱镜				准直物镜		摄谱物镜		光谱 长度 /mm	谱板尺寸 /cm ²	备 注
		材料	底边 长度 /mm	高度 /mm	焦距 /mm	通光 孔径 /mm	焦距 /mm	通光 孔径 /mm				
E742/4	370~1200	玻璃	94	56	1700	75	1700	75	470	3×24,6×24 9×24,10.2×25.4		
QL-170	190~800	石英	92	52	1700	75	1700	75	670	10.2×25.4 5.1×25.4	30°棱镜自准直系统, 日本岛津公司	
KCA-1	200~400	石英	70	50	1896		1896		550	9×24	玻璃,石英可换系统, 前苏联	
	360~800	玻璃	120	70	1684		1684		330	9×24		
D I	390~700	玻璃			1240	90	827	110	212		二块棱镜, 法国 Huet 厂	
UV24	210~600	石英	2×75	50	640	63	240	70	100	9×12	二块棱镜, 法国 Huet 厂	

表 5-2 棱镜摄谱仪的逆线色散率

(单位: nm/mm)

波号	200	250	300	350	400	500	600	700	800	1000	备注
ZSS-58	0.35	0.9	1.6 (310nm)	2.5 (360nm)	3.9		11.0				
WLP-J3	0.59 (238.2nm)	10.5 (263.6nm)	15.0 (305.9nm)	20.0 (340.2nm)	32.0 (390nm)	66.7 (489.0nm)					
Q-24	0.39	0.78	13.5		3.15	5.8	8.5 (380nm)				
ИСП-28	0.35	0.9	1.6 (310nm)	2.5 (360nm)	3.9		11.0				
ИСП-30	0.35	0.9	1.5	2.3	3.9		11.0				
110M	0.37 (210nm)	0.65	1.2		2.5	4.5					
UV24	0.75 (215nm)	1.65	3.3	5.0	6.0	10.0 (450nm)					
28W ₁				2.8 (360nm)	4.2		1.78		41.7	74.7	$f=120\text{mm}$
28W ₂				1.3 (360nm)	1.9		8.0		18.6	33.6	$f=270\text{mm}$
28W ₃				0.13 (360nm)	0.2		0.81		1.9	3.3	$f=1300\text{mm}$
				0.42 (360nm)	0.65		2.7		6.5	11.5	$f=800\text{mm}$

续表

波长/ nm 型号	200'	250	300	350	400	500	600	700	800	1000	备注						
BS-65				5.0 (370nm)	0.72	2.05	3.9	5.8	9.9								
KCA-1	0.12	0.25	0.46	0.72 0.34	1.15 0.55	2.1 1.16	3.4 2.13	3.3	4.65	8.5	石英系统 玻璃系统						
ИСП-51				2.45 (360nm)	4.2	10.5	19.6	33.6	44.1	77.0	$f' = 120\text{mm}$ $f' = 270\text{mm}$ $f' = 1300\text{mm}$ $f' = 800\text{mm}$						
												1.9	4.7	8.7	14.9	19.6	34.2
												0.63	1.75	3.04	5.05		11.6
					0.22	0.50	0.93										

式中， f_1' 和 f_2' 为对某个波长两物镜 L_1 与 L_2 的焦距， d 为 L_1 与 L_2 之间的距离， x 是该波长光的焦距与入射狭缝到 L_1 距离之差（入射狭缝对该波长的离焦量）。

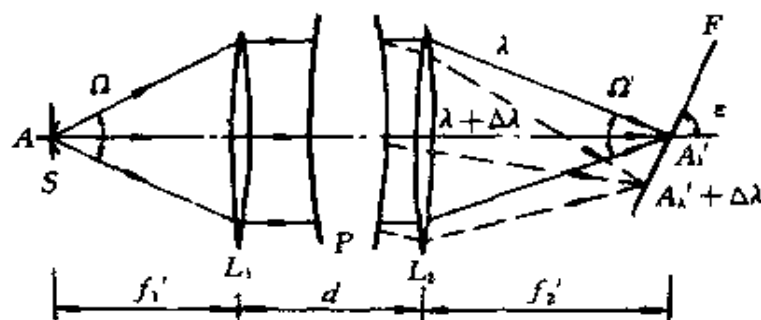


图 5-6 摄谱仪光学系统简图

2. 色散率

摄谱仪的色散率通常以线色散率来表示，它表示微小波长差的谱线 λ_1 和 λ_2 在焦面上分开的距离。表示为

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{d\theta}{d\lambda} \frac{f_2'}{\sin \epsilon}$$

式中 f_2' ——摄谱仪成像物镜焦距；

ϵ ——摄谱仪谱面 F 与光轴夹角。

由上式可见，线色散率和色散系统的角色散率及成像物镜的焦距成正比，当减小 ϵ 角时，也可以增大线色散率。

摄谱仪的线色散率是按使用要求决定的，如果仪器用于稀土元素及其它有复杂光谱组成的元素的光谱分析，则要求线色散率大。但是线色散率大，则一次拍摄的光谱范围小，因而在矿石分析、材料分析等要求高效率的工作中，希望一次拍摄就能取得大部分元素的分析灵敏线，这时则线色散率不宜过大。大多数有色金属的分析只要求有中等的线色散率即可。

3. 分辨率

在摄谱仪系统中，入射狭缝像的几何宽度 a' 是由理想光学系统成像关系决定的，为

$$a' = a\beta\gamma$$

式中 γ 为棱镜的横向放大率, 由 (3-24) 式给出: $\gamma = \cos i_1 \cos i_2 / \cos i_1' \cos i_2'$ 。

谱线的宽度决定于它的几何宽度与衍射宽度, 为

$$a'' = \frac{\lambda}{D'} f_2'$$

当入射狭缝很窄, 即 a 很小时, 狭缝像宽主要由衍射宽度决定。增大入射狭缝宽度 a 时, 则狭缝像的几何宽度 a' 相应增大, 而衍射宽度 a'' 是不变的。在某一入射狭缝宽度为 a_0 时, 狭缝像的几何宽度等于衍射宽度, 此时称这个入射狭缝宽度 a_0 为正常狭缝宽度。

在摄谱仪中, 若衍射图形的主极大刚好充满谱线的几何宽度 (狭缝的几何像宽), 谱线上所聚焦的光能量大约为衍射图形中总能量的 90% 左右。若增大狭缝宽度, 虽然可以包含衍射图形的次极大, 使谱线强度有所增加, 但显然会使光谱分辨率降低; 若入射狭缝过于狭窄以至不能包含衍射主极大, 对理论分辨率或许有利, 但因光能损失过大, 实际分辨率反而下降。

当谱线的几何宽度正好与衍射主极大宽度相等时, 应有 $(f_2' / f_1') a = (\lambda / D') f_2'$, 即入射狭缝宽度应为

$$a = \frac{\lambda}{D'} f_1' = a_0 \quad (5-3)$$

式中, D' 为衍射孔径尺寸, 在棱镜光谱仪中即为色散棱镜在衍射方向上的通光孔径尺寸。

图 5-7 表示的缝宽与谱线强度、仪器光谱分辨率及谱线半宽度之间的关系, 也表明了采取正常缝宽值时可获得光强与分辨率之最佳选择。所以, 在实际摄谱分析工作中, 如无特殊需要, 采用正常缝宽值比较合适。

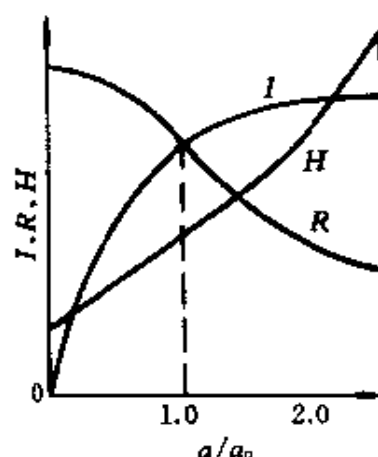


图 5-7 谱线强度 I 、谱线半宽度 H 和分辨率 R 与狭缝宽度 a 的关系

在实际工作中由于光谱感光底版本身也有其分辨率限制，所以摄谱仪实际分辨率直接与光谱底版有关。应该根据光谱底版的分辨率数值，选定光谱成像物镜的焦距 f_2' ，保证光学系统的分辨率与底版分辨率的正确匹配：既不能使 f_2' 过大而导致仪器体积庞大，又要求 f_2' 足够大以确保光谱底版能分辨仪器决定的可分辨谱线。

当入射狭缝宽度 $a = a_0$ 时，摄谱仪实际能分辨的二谱线的波长差决定于狭缝像的几何宽度 a' ，已知 a' 的等价光谱宽度 $d\lambda'$ 为

$$d\lambda' = a' \frac{d\lambda}{d\ell}$$

则摄谱仪的实际分辨率为

$$R_0 = \frac{\lambda}{d\lambda'} = \frac{\lambda}{a'} \frac{d\ell}{d\lambda} \quad (5-4)$$

4. 谱面倾斜

摄谱物镜色差引起的谱面倾斜角 ϵ 由下式计算

$$\begin{aligned} \operatorname{tge} &= \frac{n-1}{dn} d\theta \\ &= \frac{2 \sin \frac{\alpha}{2} dn_1}{\sqrt{1 - n_1^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \frac{n_2 - 1}{dn_2} \end{aligned} \quad (5-5)$$

式中 n_1 为棱镜材料的折射率， n_2 为透镜材料的折射率。

若色散棱镜与透镜是用同一种材料制成的，则有 $n_1 = n_2 = n$ 、 $dn_1 = dn_2$ ，式(5-5)变成

$$\operatorname{tge} = \frac{2(n-1) \sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \quad (5-6)$$

当摄谱仪准直与成像物镜均是不消色差时，假定两物镜材料与棱镜材料相等，则

$$\operatorname{tge} = \frac{2f_1'(n-1)}{f_1' + f_2'} \frac{\sin \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{\alpha}{2}}} \quad (5-7)$$

由于折射率的变化并不与光波长的变化成线性关系，再加上物镜其他像差的影响，很多仪器的谱面不但倾斜，而且还有不规则的弯曲。为此，Q—24型仪器使用特制的光谱感光版暗盒，对谱版加压使其弯曲成符合谱面曲度的S形，才能在全谱版上各处都摄得清晰的谱线。

三、棱镜摄谱仪的光强度

摄谱仪是用照相底片作为接收系统的，记录的是光谱上的照度，其特性应用照度的光强度来表征。摄谱仪工作时，光能经由照明系统进入狭缝再通过整个光学系统，最后投射到照相底片上，形成光谱的照度。在分析摄谱仪的光强度和它的光学参数的关系时，为简化其过程，不考虑衍射和光学系统像差的影响，并设狭缝的照明是非相干的，即狭缝像和狭缝是几何相似的，并且在像上沿宽度和高度方向上其照度分布是均匀的。

1. 线光谱的光强度

如图5-6所示，从整个入射狭缝发出并射入准直物镜的辐通量为

$$\Phi = L(\lambda)ah\Omega \quad (5-8)$$

式中 $L(\lambda)$ —— 在 $\Delta\lambda$ 范围内光源的亮度；

a, h —— 分别为入射狭缝的宽和高；

Ω —— 进入准直镜光束的立体角。

其中

$$\Omega = \frac{\pi D^2}{4f_1^2} \quad (5-9)$$

经过准直系统、色散系统及成像系统后，会聚于狭缝像上的辐通

量 Φ' 为

$$\Phi' = \tau\Phi = \tau Lab\Omega \quad (5-10)$$

式中 τ 为系统透过率，现代的光谱仪器中 $\tau=0.3\sim 0.7$ 之间。

狭缝像的面积为

$$\sigma' = \frac{a'h'}{\sin\epsilon} = \frac{ah(f_2'/f_1')^2\gamma}{\sin\epsilon} \quad (5-11)$$

由(5-10)式与(5-11)式可得狭缝像上的照度为

$$\begin{aligned} E' &= \frac{\Phi'}{\sigma'} = \frac{\tau Lah\Omega}{ah(f_2'/f_1')^2\gamma} \sin\epsilon \\ &= \tau L\Omega' \sin\epsilon = \frac{\pi\tau}{4} \frac{D^2}{\gamma f_2'^2} L \sin\epsilon \end{aligned} \quad (5-12)$$

式中 Ω' 是成像系统射出光束的立体角，实际的光束断面是由色散系统孔径决定的，如果成像系统没有遮拦时，则

$$\Omega' = \frac{\Omega}{\gamma(f_2'/f_1')^2} \quad (5-13)$$

由(5-12)式可见，单色谱线在狭缝像上的照度与摄谱仪的相对孔径平方成正比，与谱面倾斜角的正弦成正比，而与入射狭缝的大小无关。由于 f_2' 和 ϵ 都与波长有关，所以同一台摄谱仪对不同波长的光强不同。

计算和实测表明：对于线光谱，当入射狭缝宽度远远小于正常缝宽值 a_0 时，谱线照度随缝宽增大而成比例增加；如缝宽大于 a_0 ，则缝宽的变化基本上不再影响谱线的照度。

2. 连续光谱的光强度

连续光谱的亮度在宽的光谱范围内是连续变化的，并且认为在超过狭缝像宽的等价光谱带宽 $d\lambda'$ 的一段波长范围内，其变化是单调的。

当通过入射狭缝进入摄谱仪的波长由 λ_1 到 λ_2 时，在无限小的光谱间隔 $d\lambda$ 内的辐射通量为

$$d\Phi = L(\lambda)ah\Omega d\lambda \quad (5-14)$$

由 λ_1 到 λ_2 光谱范围内的全部辐射通量为

$$\Phi = ah\Omega \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L(\lambda) d\lambda \quad (5-15)$$

用所考虑的光谱范围内的平均亮度来代替积分，则：

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L(\lambda) d\lambda = \bar{L}(\lambda) \Delta\lambda$$

将上式代入(5-15)式，则

$$\Phi = \bar{L}(\lambda) ah\Omega \Delta\lambda \quad (5-16)$$

设光学系统的透过系数为 $\tau(\lambda)$ ，则通过成像系统射出的 $\Delta\lambda$ 范围内的辐射通量为

$$\Phi' = \tau(\lambda)\Phi = \tau(\lambda)\bar{L}(\lambda)ah\Omega\Delta\lambda \quad (5-17)$$

上述辐射通量分布在焦面上光谱范围为 $\Delta\lambda$ 的像面内，为了求得该像的照度还必须由下式确定它的面积为

$$\sigma' = \frac{\Delta l' h'}{\sin \epsilon} = h' \Delta\lambda \frac{d\bar{l}}{d\lambda} / \sin \epsilon \quad (5-18)$$

在 $\Delta\lambda$ 光谱段上的照度为

$$\begin{aligned} E_c' &= \frac{\Phi'}{\sigma'} = \frac{\Phi' \sin \epsilon}{\Delta l' h'} \\ &= \frac{\tau(\lambda) \bar{L}(\lambda) ah\Omega \sin \epsilon}{h' (d\bar{l}/d\lambda)} \end{aligned} \quad (5-19)$$

因为

$$\begin{aligned} h' &= \frac{f_2'}{f_1'} h \\ \Omega &= \left(\frac{f_2'}{f_1'} \right)^2 \gamma \Omega' \end{aligned}$$

入射狭缝像在焦平面上的光谱带宽为

$$d\lambda' = a' \frac{d\lambda}{d\bar{l}} = \frac{a\gamma}{f_2' (d\theta/d\lambda)}$$

所以，将 h' 、 Ω 及 $d\bar{l}/d\lambda$ 的表达式代入(5-19)式，整理后可求得照度为

$$E_c' = \tau(\lambda) \bar{L}(\lambda) \Omega' \sin \epsilon \frac{a\gamma}{f_1' (d\theta/d\lambda)} \quad (5-20)$$

实际工作中，由于 $\Delta\lambda$ 并不很大，在此光谱带宽范围内， $L(\lambda)$ 与 $\frac{d\theta}{d\lambda}$ 的变化很小，则

$$E_c' = \tau(\lambda)L(\lambda)\Omega' \sin\epsilon \frac{a\gamma}{f_1'(d\theta/d\lambda)} \quad (5-21)$$

由上式可见，连续光谱的照度与线光谱的照度不同，它与入射狭缝宽度 a 成正比，而与准直系统焦距 f_1' 和仪器的色散率成反比。

§ 5.3 光栅摄谱仪

为了在宽广的光谱区域中得到很大的色散，只有采用光栅作为色散元件的摄谱仪才能达到。这种摄谱仪通称光栅摄谱仪。平面光栅摄谱仪在日常分析中大量被采用。此外，还有采用特种光栅的天文摄谱仪；采用凹面光栅的真空紫外摄谱仪以及交错色散摄谱仪。

一、光栅摄谱仪的光学系统

1. 垂直对称式平面光栅摄谱仪

垂直对称式艾伯特—法斯梯系统用作摄谱仪光学系统时，在垂直平面内的离轴角可以取得很小。这时，处于底片中心的工作光谱区的中间波长，其彗差是完全相消的。该系统的另一优点是没有二次衍射，杂散辐射低。

我国生产的 WPG—100 型平面光栅摄谱仪就是采用图 5-8 所示的垂直对称式光学系统。WPG—100 型仪器的物镜焦距为 1m，配用两块线槽密度都为 1200 线/mm、但闪耀波长不同的平面闪耀光栅，因此可在 200~800nm 较大的波长范围内拍摄光谱，基本上能满足地质、冶金等部门对岩石、矿物、金属及其合金的定性和定量光谱分析工作的需要。

WPG—100 型平面光栅摄谱仪有自动和手动板移机构、手控或自动电磁快门,可提高摄谱工作效率,便于自动摄谱。

WPG—100 型平面光栅摄谱仪的主要工作参数如下:

光谱范围: 200 ~ 800nm;

摄谱仪焦距: 1050mm;

相对孔径: 1: 20;

光栅 1: 1200 线/mm, 闪耀波长 300nm, 线色散 0.8nm/mm (一级), 理论分辨率 6×10^4 , 适用工作波段 200 ~ 400nm;

光栅 2: 1200 线/mm, 闪耀波长 570nm, 线色散 0.8nm/mm (一级), 理论分辨率 6×10^4 , 适用工作波段 400 ~ 800nm;

平面光栅摄谱仪的狭缝宽度变化一般为 0 ~ 0.3mm 或 0 ~ 0.4mm, 格值为 0.001mm, 重现性为 0.001mm; 狭缝最大高度为 10mm, 若考虑附设光电直读头, 可增加到 16 ~ 20mm; 调焦精度为 0.01mm。

中心波长的改变可通过转动光栅来实现, 而转动光栅的机构可以是蜗轮蜗杆副, 也可以用正弦机构。读数机构采用圆盘、标尺、鼓轮或机械数字显示均可。

国产摄谱仪多采用蜗轮蜗杆传动机构。这种机构的优点是传动比大、平稳、噪声小; 缺点是加工、装配比较困难, 且只能读

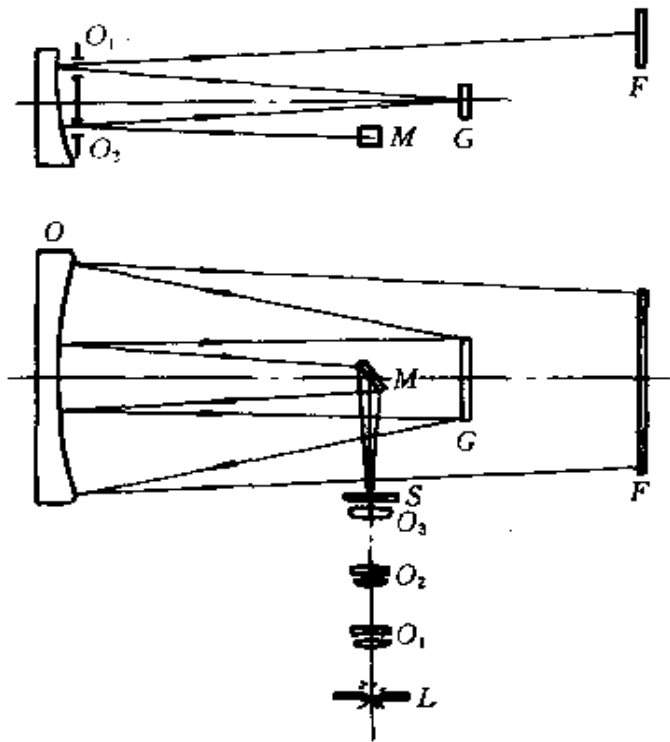


图 5-8 WPG—100 型摄谱仪光学系统图
L—光源; O_1 , O_2 , O_3 —聚光镜; S—入射狭缝; M—平面反射镜; O—凹面反射系统; G—光栅

出光栅转角。近来，国产摄谱仪出现了可以直读波长的正弦传动机构。图 5-9 为光栅转台与蜗轮蜗杆传动机构。

国产现有摄谱仪焦距主要有 0.5m、0.75m、1m、1.8m、2.1m 等几种。当采用 1200 线/mm 光栅时，其逆线色散率分别为 1.6nm/mm、1.1nm/mm、0.8nm/mm、0.45nm/mm、0.4nm/mm。一般地说，有色金属和矿物分析多采用色散为 0.8nm/mm 左右的摄谱仪，而黑色金属和其它复杂光谱元素分析则采用色散为 0.4nm/mm 左右的摄谱仪。

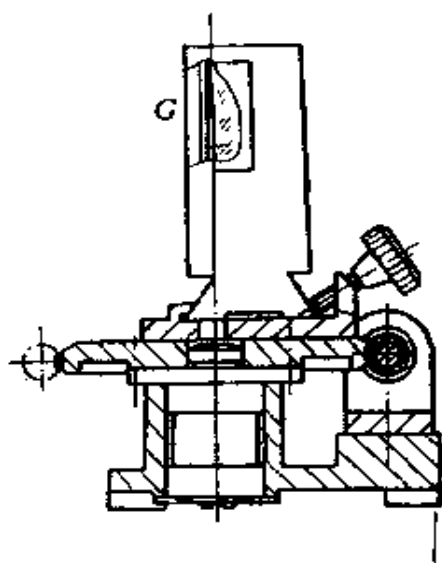


图 5-9 光栅转台机构

2. 带光栅分级器的平面光栅摄谱仪

由光栅方程 $d(\sin i + \sin \theta) = m\lambda$ 可知，当 $m_1\lambda_1 = m_2\lambda_2 = m_3\lambda_3 = \dots$ 时，各相应的衍射角 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 \dots$ ，它们的谱线就会在光谱底板上的同一位置出现，称光栅光谱的“级次重叠”。这种现象给光谱分析工作带来极大的麻烦，往往会造成分析工作的误差。

为了消除光谱级次的重叠，一般选用适当的滤光片来隔离掉非工作波长范围的光，但是，在对复杂光谱进行高分辨率测定，需要用高级次光谱时，用滤光片的办法不能获得满意的消除叠级的效果。

光栅分级器实际上是一种小色散率的直视式棱镜分光器，一般都和无像散的平面光栅摄谱仪配合使用。使用光谱分级器后，可把各级光谱加以分离，在光谱底板上不同高度处成像，从而防止各级次互相重叠。

图 5-10 所示是放置在平面光栅摄谱仪狭缝和光源之间的光谱分级器的作用示意图。图上注出三条不同波长的谱线的成像情况。分析试样被激发后，通过光谱分级器，由于低色散直视棱镜

的作用，这三个波长被沿着垂直方向分解开，在不同的高度上通过摄谱仪的入射狭缝。这三个波长为 230.461nm、288.087nm、384.1051nm，有以下的关系： $5 \times 230.46 \approx 4 \times 288.087 \approx 3 \times 384.1051 = 1152.3153$ 。说明 230.461nm 波长的五级谱线与 288.087nm 的四级谱线、384.1051nm 的三级谱线都有相同的衍射角，或者说它们在光栅上以同样的方向射出。如果不用光谱分级器，则在光谱底版上这三条不同波长、不同级次的谱线将相互重叠，无法分辨。加入光谱分级器后，这三个波长在进入摄谱仪狭缝前已被光谱分级器分散开，在不同的高度射在摄谱仪狭缝上。经摄谱仪的光栅衍射后，虽然它们仍有相同的衍射角、出射方向相同，但在高度方向上彼此分离，因此最终在光谱底板上形成在高低方向上分离的谱线，可以很清楚地判别出来。

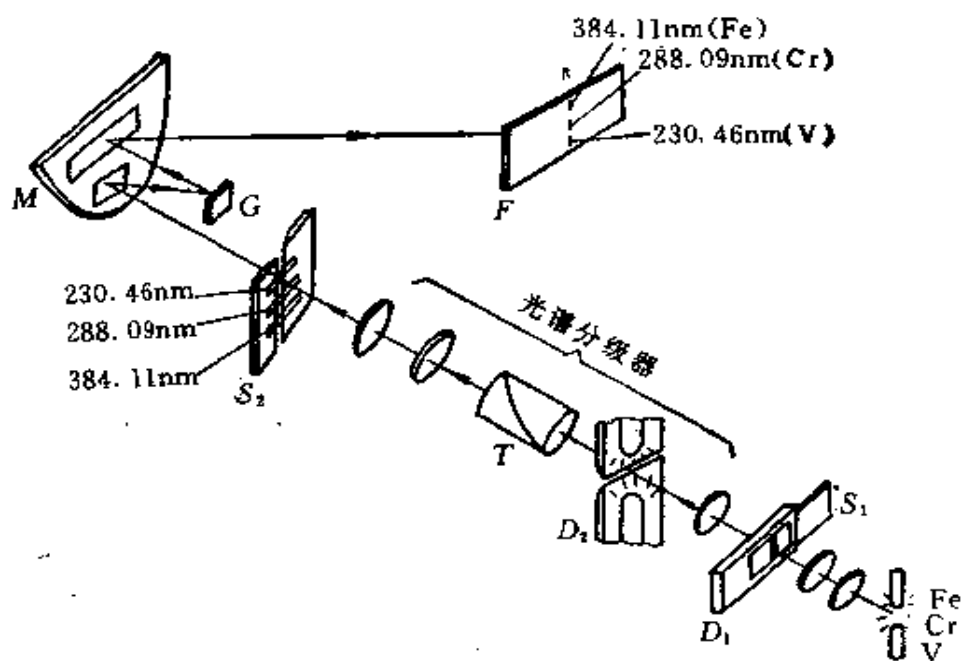


图 5-10 带光谱分级器的平面光栅摄谱仪光学系统

如把光谱分级器中的直视棱镜取出来，则光谱分级器中剩下的聚光镜组还可以构成一套完整的三透镜照明系统，可很好地照

明摄谱仪的狭缝。

PGS-2型平面光栅摄谱仪用的光谱分级器的缝形光栏还可旋转 90° ，变成与摄谱仪狭缝方向平行。这时它就起一个前置分光器作用，把入射光束的光谱沿摄谱仪狭缝的宽度方向上散开，能进入摄谱仪的波长区域大小由摄谱仪狭缝的宽度决定。

3. 凹面光栅摄谱仪

垂直入射凹面光栅摄谱仪主要用于远紫外光谱区的长波段。该系统的线色散率近似线性，因入射角很小，可以按线性处理，这便于测定谱线的波长。另外，由于入射角小，系统的像差小，谱线质量好。图5-11所示是 $\Pi\Phi C-5M$ 垂直入射摄谱仪的光学系统。由置于罗兰圆上的入射狭缝 S 发出的光线按入射角 $i=9^\circ$ 的方向射入凹面光栅 G 。光栅刻划密度为1200线/mm，刻划面积为 $100\times 60\text{mm}^2$ 。罗兰圆的直径 $\rho=2992\text{mm}$ ，在罗兰圆上的谱面 FF' 所获得的光谱几乎是无像差的。光栅的线色散率是线性的，等于 0.3nm/mm 。光谱全长610mm。

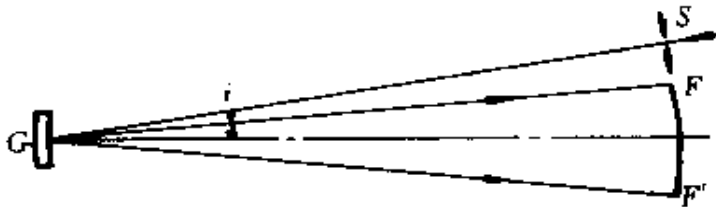


图5-11 $\Pi\Phi C-5M$ 凹面光栅摄谱仪光学系统

掠入射凹面光栅摄谱仪主要应用于远紫外光谱区的短波段，应用波长可短于 50nm 。该系统的优点是线色散率大，同时仪器体积小。线色散率的增加主要靠增大入射角，一般入射角 $i>80^\circ$ 。

图5-12所示为 $\Pi\Phi C-6$ 型掠入射摄谱仪的光学系统。它可以应用于 $6\sim 200\text{nm}$ 的远紫外光谱区。入射缝 S 置于罗兰圆上，入射光线通过方孔可变光栏（只改变宽度） D 照射在凹面光栅 G 上。光栅刻划密度为600线/mm，刻划面积为 $50\times 40\text{mm}^2$ ，罗兰圆直

径 $\rho=1000\text{mm}$ 。在罗兰圆上的谱面 FF' 全长 375mm 。该系统的线色散率随波长缩短而增大,一级光谱 $\lambda=200\text{nm}$ 时,逆线色散率为 0.8nm/mm ,而一级光谱 $\lambda=6\text{nm}$ 时,逆线色散率为 0.3nm/mm 。

表 5-3 列出了国内外常见的平面光栅摄谱仪的主要技术数据。

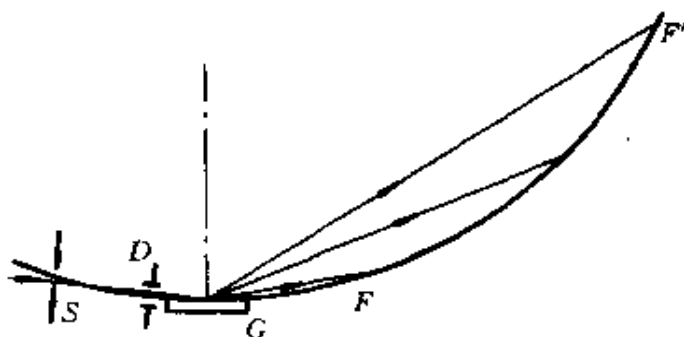


图 5-12 ПФС-6 凹面光栅摄谱仪光学系统

二、光栅摄谱仪的基本特性

1. 线色散率

光栅摄谱仪的线色散率公式为

$$\frac{dl}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos\theta} \frac{f_2'}{\sin\epsilon}$$

或用逆线色散率表示为

$$\frac{d\lambda}{dl} = \frac{d \cos\theta \sin\epsilon}{mf_2'}$$

在光栅摄谱仪中,不同波长的光衍射角 θ 不同,随波长的增大光栅摄谱仪的色散率增大;随着谱面倾角 ϵ 的增大而色散率减小。

2. 谱线弯曲

光栅摄谱仪的谱线弯曲可用一个抛物线方程近似表示,在曲线顶点的半径为

$$\rho = \frac{df_2'}{m\lambda} \cos\theta_0$$

式中 θ_0 为光栅主截面内的光线衍射角。在常用的垂直对称式平面光栅摄谱仪中,由于入缝中心离光栅主截面较远,谱线会因弯曲的存在而出现明显的倾斜,一般用入射狭缝倾斜微调机构来校正。

表 5-3 部分平面光栅摄谱仪的主要技术数据

仪器型号	波长范围 /nm	光 栅		仪器 焦距 /mm	相对孔径	理论 分辨率 (一级) /(nm/mm)	线色散 (一级) /(nm/mm)	一次摄谱 范围 (一级) /nm	谱板尺寸 /cm ²	备 注
		刻划/ (线/mm)	刻划面积 /mm ²							
GSP1-70	249~1000	1200	35×35	500	1:12.6	42000	1.6	218	9×14	国产
WSP-1	200~1000	600 1200	40×80	1800	1:28		0.9 0.45	216 108	9×24	国产
WSP-2	230~350	1200	30×30	500	1:15	36000	1.6	90	9×12	国产
XGS-69	200~800	1200	35×35	500	1:12.7	42000	1.66	200	9×12	国产
WPG-100	200~800	1200	50×40	1050	1:20	60000	0.8	144	9×18	国产
31W1	200~600	1200	60×30	1050	1:22	72000	0.8	190	10×25	国产
GE-100	200~800	600 1200	52×52	1000	1:11.7	31200 62400	1.66 0.83	420 210	5×25	附 35mm 软片盒 日本岛津公司
B5	185~1000	1200 2160		1200		30000 50000	0.68 0.36		9×24 或 10×25	意大利 Optica 厂
31W I	200~1000	1200 600	50×90	2100	1:28	114000 114000 57000	0.4 0.4 0.8	96 96 192	10×25	国产

续表

仪器型号	波长范围 /nm	光 栅		仪器 焦距 /mm	相对孔径	理论 分辨率 (一级) /nm	线色散 (一级) /(nm/mm)	一次摄谱 范围 (一级) /nm	谱板尺寸 /cm ²	备 注
		刻划/ (线/mm)	刻划面积 /mm ²							
PGS-2	200~800	651	70×60	2075	1:28.5	45000	0.74	177	9×24 6×24	德国 Zeiss 厂
GE-340	200~1000	590	128×56	3400	1:35.4	75520	0.5	240	10×25	日本岛津公司
E-543	215~465	576	104×56	3400	1:38.8	59900	0.5	240	10×25	英国 Hilger 厂
И φ - 8	200~1000	600 1200	10×15	2650	1:35	60000 120000	0.6 0.3	108 51	13×18	前苏联
И φ - 13	200~1000	600 1200	120×60	4000	1:40	72000 144000	0.4 0.2	100 50	9×24	前苏联

3. 分辨率

光栅摄谱仪的实际分辨率不仅由色散元件决定，还与整个光学系统的成像质量、光谱感光底版的分辨率等多种因素有关。因此，为了表明一台光栅摄谱仪的实际分辨率，常用该仪器能分开的铁谱线组的办法来表示。

例如，一米平面光栅摄谱仪一级光谱的实际分辨率，依据经验值取为理论分辨率的60%，二级光谱实际分辨率为理论值的40%，因此这种仪器应能分开一级光谱 Fe383.0863nm ~ Fe383.0760nm 的谱线， $\Delta\lambda=0.0103\text{nm}$ ；二级光谱 Fe363.6234nm ~ 363.6186nm 的光谱， $\Delta\lambda=0.0048\text{nm}$ 。

从短波到长波的实际分辨率，是用一次摄谱，同时分开 Fe234.8303nm ~ Fe234.8099nm， $\Delta\lambda=0.0204\text{nm}$ ；Fe285.3774nm ~ Fe285.3686nm， $\Delta\lambda=0.0088\text{nm}$ ；Fe350.5061nm ~ Fe350.4864nm， $\Delta\lambda=0.0197\text{nm}$ 等组线来检验。

在对光栅摄谱仪分辨率检验时，应使用“标准谱版”的摄谱条件，光谱底版经显影、定影和烘干处理后，放在光谱投影仪上，投影放大20倍观察全谱面的分辨质量。一米平面光栅摄谱仪的摄谱条件为：光源，铁交流电弧3—5A；中间光栏，3.5mm；狭缝宽度，0.005mm；狭缝高度，10mm；中心波长，300nm；光谱底版，天津I型；曝光时间，1、3、5、10s；显影温度， $20\pm 2^\circ\text{C}$ ；显影时间，180s。

§ 5.4 摄谱仪的照明系统

摄谱仪的照明方法可分为两大类，用光源直接照明狭缝与采用适当的照明系统来照明狭缝。实际的狭缝是由两片锐利的刀片所构成的通光缝隙，而光谱线则是狭缝在成像物镜焦面上所成的像。入射狭缝的照明情况会影响摄谱仪的光强度和实际的分辨率，因此照明系统应满足以下要求：

第一，照明系统应能以光源中一定的部位照明入射狭缝。因为发射光谱分析用的光源，其发光区域较大，而发光区域不同部位的温度不同，所激发的谱线强度差别很大。在作定性分析时，应利用光源中最灵敏的部分：在高压电容火花中是靠近电极的部分；在直流碳电弧中是靠近阴极的部分。而进行定量分析时则应用光源上的各点或一部分均匀照明狭缝上的每一点；

第二，要求在底片上所摄得的狭缝像沿高度方向的强度分布均匀；

第三，要能够使摄谱仪的理论分辨率达到设计值，则应保证光束充满色散元件的口径，使之起孔径光阑的作用；即能充分利用摄谱仪的聚光本领，又不致产生附加的杂散光。因此照明系统和摄谱仪准直系统的立体角必需匹配。

一、用光源直接照明狭缝

如图 5-13 所示，将光源放在光谱仪主光轴上，离开狭缝约 10~20cm 处，可以使狭缝获得均匀照明。为使经过狭缝每一点的所有光线都能通过准直镜，光源至狭缝的最小距离 l_0 按下式计算

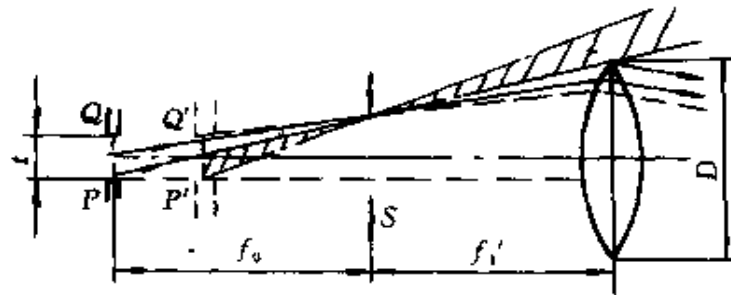


图 5-13 用光源直接照明狭缝

$$l_0 = f_1' \frac{h + l}{D_1 - h} \quad (5-22)$$

式中 f_1' ——准直镜焦距；
 h ——狭缝高度；

D_1 —准直镜口径。

这种照明方法简单，但光通量利用率低。

二、用单个透镜照明入射狭缝

1. 将光源成像于狭缝上

如图 5-14 所示，利用聚光镜将光源成像于入射狭缝上，可获得非相干照明。此时，可以把狭缝看成是发光光源，它上面各点发出的光束具有完全不同的相位。其缺点是光源发光面积上的不均匀性直接反映到狭缝上，因而会使谱线强度不均匀。这对于用测微光度计进行测光的定量分析较困难。

2. 将光源成像于准直镜或色散元件上

如图 5-15 所示，这种照明方式真正限制通光能量的是准直物镜或色散元件外框。这比将光源成像于狭缝上有利。因为它可以使较长的狭缝得到均匀照明。它的缺点是由光源发出的能进入狭缝的光束的水平角宽度很小，因而光强较弱。

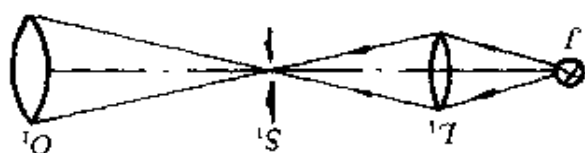


图 5-14 光源成像于狭缝上

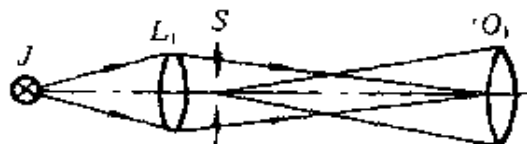


图 5-15 光源成像于准直物镜或色散元件上

三、双透镜照明系统

为克服单透镜照明系统的缺点，可采用在狭缝附近再加上第二个透镜 L_2 的双透镜照明系统，如图 5-16 所示。

透镜 L_2 将透镜 L_1 成像在准直物镜 O_1 上。通过第一块聚光镜 L_1 射向狭缝两端的光线，就不会沿着虚线所示射向物镜 O_1 以外，而因受到偏折进入物镜 O_1 了。这就消除了狭缝像两端的渐晕。透镜 L_2 的口径应大于狭缝高度，才能不挡住狭缝，一般可取为缝高

的两倍左右。

用双透镜照明系统可以满足要求的第二和第三点，但狭缝上仍是光源的像，光源的不均匀性完全反映在狭缝上，因此仍不能满足第一点要求。

四、三透镜照明系统

三透镜照明系统可以完全满足三点要求，它是由 L_1 、 L_2 、 L_3 三块透镜组成。三透镜与光源、狭缝及准直物镜的关系如图 5-17 所示。

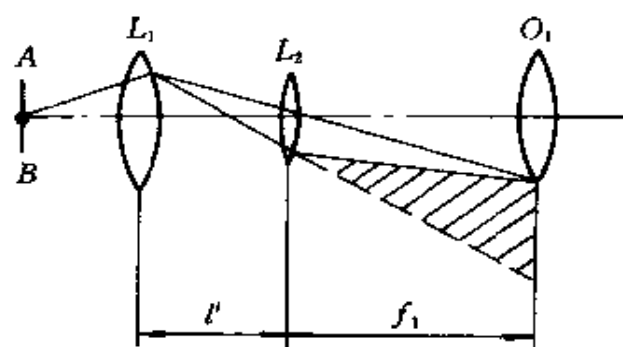


图 5-16 双透镜照明系统

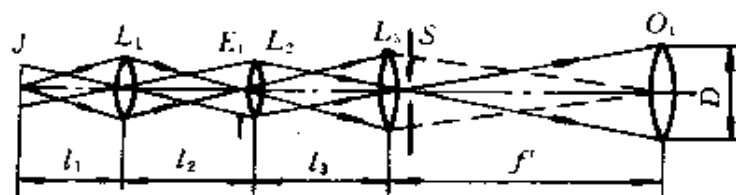


图 5-17 三透镜照明系统

透镜 L_1 将光源 J 成像在 L_2 上， L_2 则将 L_1 成像在狭缝上。因为 L_1 是被光源均匀照明的，所以 L_1 的像在狭缝上就等于使狭缝受到光源的均匀照明。 L_3 放在狭缝附近，起着上述双透镜照明时第二块透镜的作用，即是把 L_2 成像在准直物镜 O_1 上，使通过上下两端的光束不致发生渐晕现象。这样的三透镜系统，达到了狭缝上照明均匀，谱线上沿高度的照度分布均匀，并且充分地利用了仪器的聚光本领。同时，还可以在 L_2 附近装上光阑 E ，以便选择光源上合适的部位，使该部分光线进入仪器。把电极头附近最亮的部分拦去，减小由于电极头发出的连续光谱造成的光谱背景强度。

由于三透镜照明系统有上述优点，现已被广泛应用。

三个透镜的焦距、相互间距及孔径的计算如下：

设准直物镜 O_1 的直径为 D , 焦距为 f' , 光源的长度为 H , 并设透镜 L_1 、 L_2 、 L_3 的焦距分别为 f'_1 、 f'_2 、 f'_3 , 间距分别为 l_1 、 l_2 、 l_3 。则整个照明系统的放大率为

$$\beta = \frac{D}{H}$$

透镜 L_1 和 L_3 的放大率分别为

$$\beta_1 = \frac{l_2}{l_1}$$

$$\beta_3 = \frac{f'}{l_3}$$

在一般情况下, 取 $l_2 = l_3$, $\beta_1 = \beta_3 = \sqrt{\beta}$ 的规整状态整数, 则

$$\beta = \beta_1 \beta_3 = \frac{l_2 f'}{l_1 l_3} = \frac{f'}{l_1} = \frac{D}{H}$$

因而

$$l_1 = \frac{f' H}{D}$$

$$l_2 = l_3 = l_1 \beta_1 = l_1 \sqrt{\beta} = l_1 \sqrt{\frac{f'}{l_1}} = \sqrt{\frac{f'^2 H}{D}}$$

利用透镜成像公式, 可求得各透镜焦距为

$$f'_1 = \frac{l_1 l_2}{l_1 + l_2}$$

$$f'_2 = \frac{l_2 l_3}{l_2 + l_3} = \frac{l_2}{2} = \frac{l_3}{2}$$

$$f'_3 = \frac{l_3 f'}{l_3 + f'} \quad (5-23)$$

准直物镜的焦距 f' 和放大率 β 是由系统其它条件决定的参数; 如 f' 是由摄谱仪的放大率要求决定的, β 是由准直物镜孔径和光源的情况(如电火花长度、电极距离等)决定的。

透镜 L_3 置于入射狭缝前, 其口径 D_3 应大于(或等于)狭缝高度; 透镜 L_1 和 L_3 是共轭的, 具有 $\beta_2 = l_3/l_2 = 1$, 所以第一透镜 L_1

的孔径 D_1 等于第三透镜 L_3 的孔径 D_3 ；第二透镜 L_2 的孔径 $D_2 = \beta_1 H$ 。

我们在上述讨论中，三个透镜均为不消色差的单镜。虽然它们结构简单，价格便宜，但因不消色差，所以对不同光谱区其焦距就不相同。要在较宽的光谱范围工作时，必须对每一段光谱范围进行调焦，即调整相互间距离，才能满足各成像关系，这就给光谱分析工作带来很大麻烦。在一些比较完善的大型棱镜摄谱仪中，所采用的三透镜照明系统，已采用双胶合或双分离式的消色差双透镜来代替单个透镜。

五、交叉圆柱面透镜照明系统

如图 5-19 所示，第一透镜 L_1 将光源成一垂直像在入射狭缝上；第二透镜 L_2 将光源成一水平像于准直镜上。选择适当的聚光镜焦距和孔径，可以使准直镜的垂直孔径和水平孔径同时被充满。即可以将通常的高度大于宽度的光源发出的光线在准直镜上形成一宽度等于或大于高度的矩形光斑，且可能在准直镜上用一光阑将电极头的白炽部分挡掉。这种方式的优点是能够充分利用光源光强，得到均匀的谱线；缺点是电极对光困难，往往要用辅助投影系统来解决。

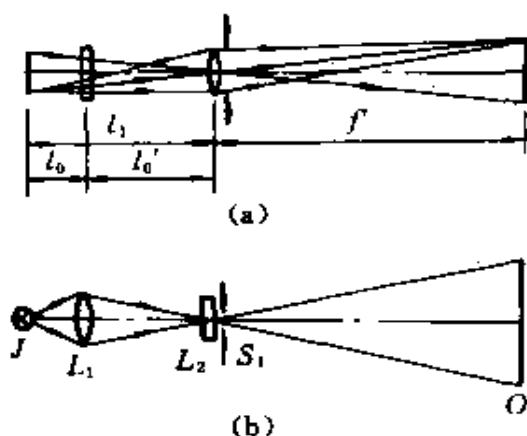


图 5-18 交叉圆柱面透镜照明系统
(a) — 垂直面；(b) — 水平面。
 R —光源； L_1 、 L_2 —圆柱面镜；
 S_1 —入射狭缝； O —准直镜

六、带网格透镜的照明系统

将许多小口径透镜胶合在一块大透镜上，形成一个网状排列的复合透镜，称为网格透镜。利用这种网格透镜可使分光系统的

入射狭缝均匀照明和减少光源漂移的影响。

§ 5.5 光电直读光谱仪

光电直读光谱仪是由看谱镜和摄谱仪发展而来的，是应用十分广泛的发射光谱分析工具。

根据出射狭缝的工作形式，光电直读光谱仪可以分为两大类：双通道型和多通道型。双通道型是可以进行光谱扫描检测的，多通道型则是固定检测若干确定的谱线。如图 5-19 所示，双通道光电直读光谱仪：一条光道是作内标用的，而且是固定不动的；另一条光道是通过一个出射狭缝—光电倍增管接收组件沿着光谱成像面进行扫描，并在待测的元素谱线位置停留并进行检测。当采用白光(例如 $\Phi 3C-1$ 型光电析钢仪)作内标时，可以用色散元件的转动来实现光谱扫描。

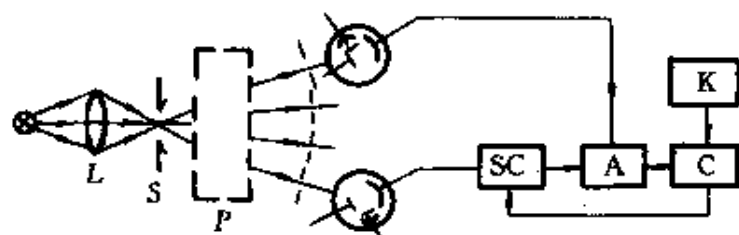


图 5-19 扫描型双道光电直读光谱仪

图 5-20 所示为多道光电直读光谱仪。在光谱成像面上安装多个固定的出射狭缝—光电倍增管探测组件，每个探测组件对准某元素的一条分析灵敏谱线，只负责检测这根谱线的光强度信号。该类仪器不必进行光谱扫描，在一次曝光中同时完成对几十种元素的分析检测。

扫描型双通道光电直读光谱仪(光电析钢仪)的优点是结构简单成本低，但测量精度较低。固定型多通道光电直读光谱仪(光量计)由于通道固定不变，所以测量精度较高，但结构复杂成本高。

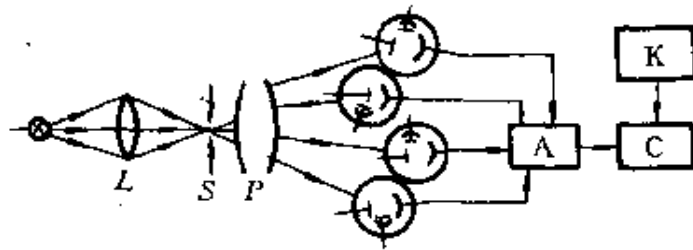


图 5-20 固定型多通道光电直读光谱仪

光电直读光谱仪按照工作波长范围的不同，可以分为真空光电直读光谱仪和非真空光电直读光谱仪。真空光电光谱仪的工作波长范围可向短波延伸到 170nm 左右的真空紫外区，为排除氧气对短波光线的强烈吸收（吸收峰为 145nm），仪器内部必须抽真空（1.3~0.13Pa 左右）或注入惰性气体（除氮气以外）。一般真空光亮计采用氩气保护。

非真空光亮计不太适用于分析灵敏谱线位于紫外区的碳、磷、硫等钢铁中主控元素的分析，应用受到限制。

一、光电直读光谱仪的工作原理

光电光谱仪用光电转换元件（通常为光电倍增管）代替感光板，将被分析的谱线辐强度转换为电信号，并显示和实时处理。因此，分析速度快，准确度也高。

光电直读光谱仪主要由光谱激发光源、分光系统和测量系统三部分组成。由光电倍增管接收待测元素分析谱线的能量后，产生光电流并向积分器充电，经过一定的积分时间后在积分电容器上产生一定的电压，该电压为谱线辐强度的函数。测量系统将电信号放大处理，并自动显示或打印输出。

发射光谱仪定量分析的原理是分析谱线与比较谱线的相对辐强度 I 与被分析物质的含量 c 成比例，即

$$I = ac^b \quad (5-24)$$

式中 a 、 b ——常数。

可见光电直读光谱仪测量谱线辐强度是测量分析谱线和比较谱线（内标）的相对辐强度。它是通过测量光电流在积分电容器上的电压来实现的，即

$$\left. \begin{aligned} U_1/U_2 &= k_0' c^b \\ U_1 &= k_0 c^b \end{aligned} \right\} \quad (5-25)$$

式中 U_1 、 U_2 ——积分电容器上的电压 (V)；

k_0 、 k_0' ——常数。

由于激发条件的影响，式(5-25)中 k_0 和 b 只适用于同类物质，因此，必须建立校正工作曲线。在每次分析过程中，必须根据已测得的分析谱线的电压，预先画好工作曲线，求出元素的未知含量。经验证明，物质含量的工作曲线一般为直线或抛物线，因此，用一元二次方程表示

$$c = ax^2 + bx + d \quad (5-26)$$

式中 c ——元素含量；

x ——谱线相对辐强度；

a 、 b 、 d ——常数。

通常，在曲线上取三点 c 和对应的 x 值，解联立方程求出 a 、 b 、 d 的数值并存入计算机内。当有一未知含量的试样在光电直读光谱仪上激发后，测光系统测出相对辐强度 x 值，把 x 值输进计算机，计算机即能按方程式(5-26)计算出含量 c 来。

由于电压、温度、湿度等诸因素的变化，都会引起电学系统和光学系统的变化；透镜的污染、放大器放大系数的改变等均会使输出信号受到影响。因此，工作时，对所要分析的工作曲线进行校正，通常称此为“标准化”。

二、扫描式光电直读光谱仪

光电析钢仪是一种扫描式光电光谱仪。图 5-21 是国产 WKD—1 型光电析钢仪的光学系统。由光源 1 发出的光束，经保护玻璃 2、消色差聚光镜 3 和网格透镜 4 射向入射狭缝 5。分光板

6 将入射光线分成两路，少量的反射光经过聚光镜 7、中性滤光片 8 以及一对偏光片 9 射到光电倍增管 19 上。大部分光通过分光板 6 射向准直物镜（焦距 $f = 300\text{mm}$ 、相对孔径 $1/7.5$ ）和光栅 11 上。通过光栅分光后又重新返回物镜 10，经反射镜 12 后在视场光阑 13 处形成光谱。转动光栅可使所选的分析谱线对准出射狭缝。光线最后再经小反射棱镜向下射到光电倍增管 20 上。从而可以得到被测元素的光电信号。同时，在视场光阑上的光谱经目镜观察系统进入转向棱镜 15 和 16，再经过开关板 17 到达目镜 18 提供观察。这种仪器以白光作为内标，出射狭缝只有一个，每次只能测定一个元素的一条光谱线。

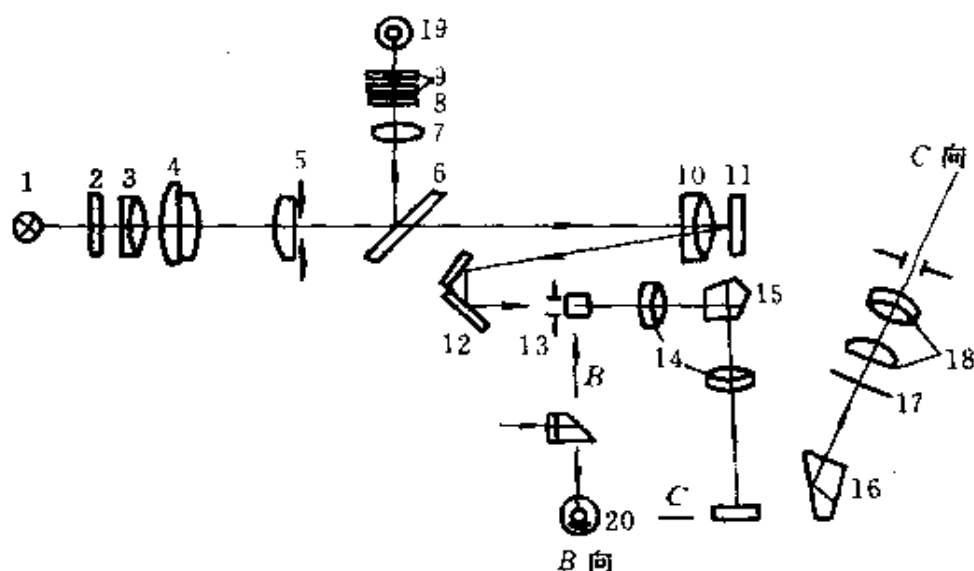


图 5-21 WKD—1 型光电析钢仪光学系统

光电析钢仪的优点是结构简单、成本低；缺点是测量精度较低。

光电光谱仪的波长扫描可以有三种不同的方法，即转动色散元件；沿谱面移动出射狭缝和接收元件；既转动色散元件又沿谱面移动出射狭缝和接收元件。

图 5-22 是 JY—38P 型等离子体扫描光电光谱仪的光学系

统。由光源 1 发出的光经反射镜 2 及聚光镜 3 照明入射狭缝 4，准直物镜 5 将入射光变为平行光束照射在平面光栅 7 上，衍射光束经成像物镜 6 聚焦在出射狭缝 8 上，光栅扫描时，在探测器 8 上可分别获得待测谱线的光强度。

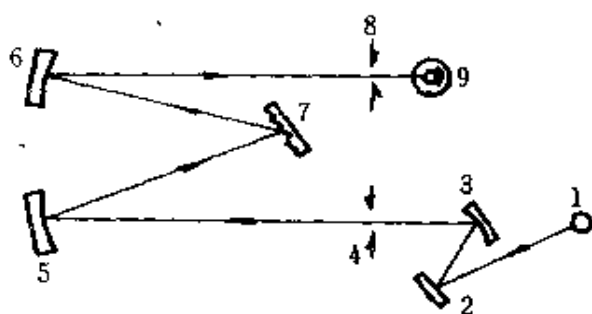


图 5-22 JY-38P 型等离子体扫描光电光谱仪光学系统

内标光道的选择对整个光电析钢仪结构的影响较大，特别是对光学机械系统的影响更大。对内标光道的基本要求是：在被分析元素含量变化时，其强度不变化，或变化甚微，可以忽略不计；内标光道的光强不受其他杂质的干扰，也不受其他条件的干扰。

光电析钢仪的内标光道有两种：一种是用未分解的白光作内标；另一种是利用分析材料的主要光谱中强度适当的稳定谱线作内标。为了提高测量精度，必须适当的减弱内标光束的强度，使两个光电管接收的能量比较接近。在光栅光电析钢仪中，也可以采用减弱的零级光谱当作内标光束。

三、多通道光电直读光谱仪

1. 多通道光电直读光谱仪的光学系统

多通道光电直读光谱仪的光学系统除了要满足本仪器工作的光谱范围之外，还必须保证有足够的线色散率、分辨本领和光强度。分析谱线在焦面上的实际距离应不影响出射狭缝的安装。一般逆线色散率为 $0.4 \sim 0.8 \text{ nm/mm}$ 。入射狭缝的宽度为 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ ；出射狭缝宽度为入射狭缝宽度的两倍左右。

(1) 棱镜光学系统

这种光学系统除了在摄谱仪基础上改造为光电直读装置外，目前很少专门采用它。Q-24 型和 ИСП-28 型中型摄谱仪可加光

电直读头。图 5-23 是英国希尔格公司的 E600 型真空光电直读光

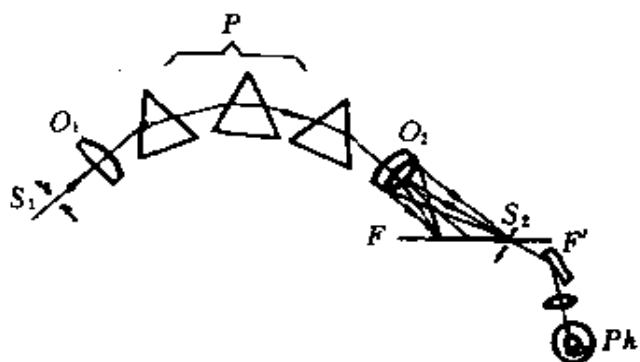


图 5-23 E600 型真空光电直读光
谱仪光学系统

谱仪光学系统。色散元件由三块萤石棱镜组成。入射狭缝固定且弯曲，其目的在于使 177.5nm 波长附近的谱线获得直线形状。在谱面按装有四个出射狭缝组，固定接收 C165.70nm、P178.28nm

和 S182.04nm 三根分析谱线和一根内标谱线 Fe171.30nm。这台仪器专用于钢铁的质量分析。

(2) 平面光栅光学系统

它是在中等线色散的平面光栅摄谱仪的基础上加一光电直读头。国产的 41W 型光电直读光谱仪物镜焦距 1050mm，工作波长范围为 220~410nm；WDP-1 型物镜焦距为 1800mm，工作波长范围为 240~450nm。这类光谱仪只能用于有色金属和简单的钢材分析。

(3) 凹面光栅成像系统

凹面光栅兼起色散和聚焦成像作用，光电直读光谱仪使用该光学系统可使仪器结构简单，光能损失小。在真空光电光谱仪中大多采用凹面衍射光栅系统。

帕邢—琅支凹面光栅成像系统具有较宽的光谱成像面，能够方便地安装多个出射狭缝，得到了广泛的应用。图 5-24 是帕邢—琅支凹面光栅成像光学系统。图 5-25

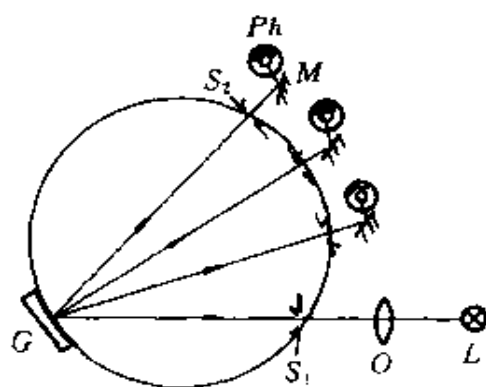


图 5-24 帕邢—琅支凹面光栅
成像光学系统

是 30W_A 型真空光量计原理图。该系统工作波长范围为 170~410nm；30 通道探测系统，逆线色散率为 0.45nm/mm。

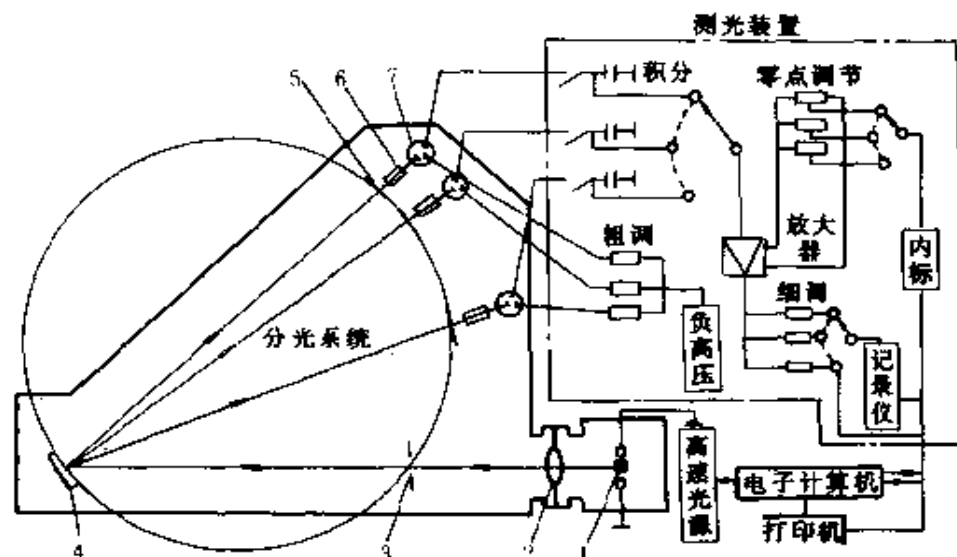


图 5-25 30W_A 型真空光量计原理图

1—光源；2—石英聚光镜；3—入射狭缝；4—凹面光栅；5—出射狭缝；6—柱面反射镜；7—光电倍增管

2. 多通道光电直读光谱仪的主要特点

多通道光电直读光谱仪相对于摄谱仪而言，主要优点如下：

(1) 适用工作波长范围广

由于各种光电检测元件(例如光电倍增管,光电二极管阵列、CCD 器件等)具有比光谱感光底版更宽广的光谱灵敏波长范围,尤其是可以方便地扩展到感光底版无能为力的 170nm 左右的真空紫外区,因此光电直读光谱仪的工作波长范围很广。

(2) 分析速度快

利用安装在光谱成像面上的光电接收器件,直接将谱线光信号转换成电信号,由电子线路和计算机系统快速处理,能在 1~2min 或更少的时间内完成全部元素分析,给出全面分析结果,这是光电直读光谱仪的最大特点。

(3) 分析精度高

摄谱法分析误差一般在1%~2%以上,光电直读光谱法的分析误差可控制在0.2%以下。

(4) 分析动态范围大

多通道光电光谱仪采用光电倍增管等做为接收器,在施加不同负高压条件下实现差别极大的光度测定,通过改变光电倍增管的工作条件或增益系数,实现在同一分析条件下对试样中含量差别极大(10^3 以上)的不同元素的同时分析。

光电直读光谱仪的缺点是:通用性差,基本上都是专用仪器;结构复杂、体积庞大、价格较贵;使用条件要求高。

表5-4列出了国内外部分光电直读光谱仪的主要技术数据。

四、谱线位移的校正

1. 谱线位移产生的原因

谱线位移产生的原因主要是:机械振动对谱线位置的影响;气压、湿度对谱线位移的影响以及温度变化对谱线位移的影响。

机械振动有来自仪器内部的,也有来自外界的,它对于大型光量计影响较大。因此,在进行光量计结构设计时,须防止机械振动对光学零件(包括狭缝)相对位置的影响,特别是真空光量计,它均带有真空泵,其机构振动都是比较大。为此,一方面要加强仪器整体的刚性,另一方面,要采用其他有效的防震措施。在真空光量计中加强刚性,同样能防止大气压力对壳体作用而造成光学零件相对位置的变动。后者与机械振动作用一样,一方面可能产生谱线位移,另一方面,可能会使谱线质量变坏。

气压和湿度的变化会改变介质的折射率,从而使谱线发生位移(可以认为是平行移动)。在正常的气压和湿度之下,气压变化 $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$,可以引起空气折射率变化为 3.6×10^{-6} ,这个数字可以使一般火石玻璃($dn/d\lambda = 9 \times 10^{-6}$)光谱仪产生谱线位移0.04nm左右。这个数字对光量计而言,是很严重的,因为它的出

表 5-4 部分光电重读光谱仪的主要技术数据

仪器型号	工作波长 /nm	通道数	光 栅			反射镜 透光率 曲率半径 /mm	逆色散/ (nm/mm)	激发光源	控制方式	生产厂别、厂家
			类型	槽数/mm	刻划面积 /mm ²					
7501	195~500	36	凹面闪耀光栅	2400	30×50	750	0.55	可控波形高压火花	微机控制(蒙宝 I 型)	中国北京第二光学仪器厂
7503	175~450	36	凹面闪耀光栅	2400	30×50	750	0.55	可控波形高压火花	微机控制(蒙宝 I 型)	中国北京第二光学仪器厂
WLLJ	170~430	30	凹面闪耀光栅	1800	40×30	1000	0.55	高速光源 400Hz	微机 M68000 控制	中国北京光学仪器厂
WLK-1	170~400	30	凹面闪耀光栅	2400	30×50	998.8	0.417	多脉冲激发光源	微机控制	中国新添精密光学仪器公司
30WA	170~410	30	凹面闪耀光栅	2160	30×50	1000	0.45	高速光源 400Hz	微机控制	中国上海光学仪器厂
45W	200~450	30	凹面闪耀光栅	2160	30×50	1000	0.45	ICP	微机控制	中国上海光学仪器研究所
7502	190~500	48	凹面闪耀光栅	2400	30×50	750	0.55	ICP	微机 TRS-80 控制	中国北京第二光学仪器厂
Plasma comp I	162~800 (1~3 级光栅)	140	凹面光栅	1440		1000	0.22(3 级) 0.33(2 级) 0.66(1 级)	ICP	PLASMACOMP I 计算机控制	美国 贝尔德公司(Baird)
3580ES/ICP (多道及单道)	165~800	多道 59 单道 1	凹面光栅	1080, 1440, 1667, 2160				电火花、辉光、 直流电弧、ICP	微机 DEC LS-11	美国 ARL 公司

续表

仪器型号	工作波长 /nm	通道数	光 栅			测量方式	反射镜 或光源 曲率半径 /mm	逆线色散/ (nm/mm)	激发光源	控制方式	生产国别, 厂家
			类型	槽数/mm	刻划面积 /mm ²						
ICPS-1000A (非真空) ICPS-1000V (真空)	190~458 170~458	单道扫描	平面光栅	3600 (分析元素) 1800 (内标元素)		C-T型		ICP	专用计算机 CPU, 28001	日本 岛津(SHIMADZU)	
GVM 1011	165~420	48	凹面光 栅	2160	30×50		1000	高速光源 低压 火花、可变频 率	微机控制	日本 岛津(SHIMADZU)	
Polyvac E1000	159.6~864.3 各种组合	30或60	凹面光 栅	2250 1800 1200			1500	火花光源	电子计算机-电传打 字机	英国 希尔格 (RANK - HILGER)	
90-750 Atom- comp	189.9~500	48或61	凹面光 栅	2400	30×40	帕邢- 郎支型	750	ICP	PDP-11 计算机控制	美国 甲雷-爱希 (Jar- rell - Lab)	
JY48	130~415 168~492 168~590 252~885	48	凹面全 息光栅	2550 2160 1800 1200			1000	电火花 直流感弧 ICP	PDP11 计算机控制	法国 若比-伊冯 (JOBIN - YVON)	
JY32	170~410	32~80	凹面全 息光栅	3600			500	电火花	SILE 微机控制	法国 若比-伊冯 (JOBIN - YVON)	

射狭缝是固定的。因此，必须稳定工作气压或校正气压变化而产生的谱线位移。湿度的提高不仅会使空气的折射率增大，而且会对光学零件产生腐蚀作用，降低了仪器的透过率。因此，湿度一般应该控制在 55~60% 以下。

温度对中型石英光谱仪的影响主要是改变石英的折射率和棱镜的折射顶角，从而不仅改变色散光束的方向，而且改变棱镜的角色散率。当温度升高时，光谱向长波方向移动，长波区谱线移动量较短波区谱线大。折射率的变化及顶角的变化，对谱线移动量的作用是相反的，而且折射率的作用大于顶角的作用。因此，在短波区有一个波长，这两种作用可以相互抵消。可以认为在温度变化很小的范围内 ($\pm 5^\circ\text{C}$)，谱面是绕着该波长作微小的转动的。温度对光栅的影响主要是改变光栅常数，使角色散率发生变化，产生谱线位移。这种谱线位移可以近似地认为是平行移动谱面。

2. 谱线位移的校正方法

谱线位移的校正方法归纳起来有三种：直接地或间接地改变入射狭缝的横向位置；沿着谱面改变出射狭缝的位置；转动或移动色散元件。

利用改变平行石英板的光束入射角，可以使入射狭缝得到间接移动。如图 5

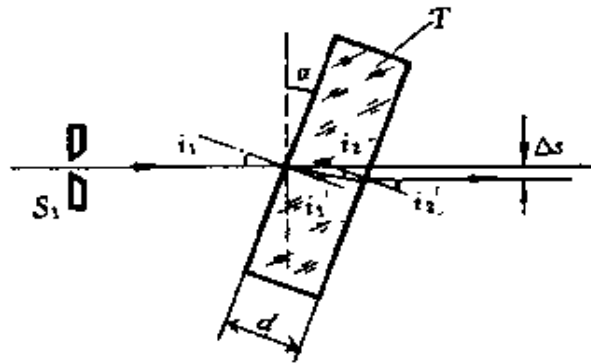


图 5-26 平行板的作用

-26 所示，平行板 T 是置于入射狭缝 S_1 之后的，通过平行板的光线产生平行移动，其移动量 ΔS 为

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= \frac{d \sin(\alpha - i')}{\cos i_1'} \\ \sin \alpha &= n \sin i_1' \end{aligned} \right\} \quad (5-27)$$

式中 d ， α ， i_1' 分别为平行板的厚度、倾斜角（等于第一表面的入

射角) 和第一表面的折射角, n 为平行板的折射率。根据图 5-26 可知, 当 $\alpha=0$, 即平行板垂直光线时, 入射狭缝横向位置移量 $\Delta S=0$; 增大平行板的倾角 α , 则可增大位移量 ΔS 。平行板的材料必须对于工作光谱区是透明的。

直接横向移动入射狭缝的机构很多, 但一般均是采用精密丝杆-导轨传动原理, 并用鼓轮进行读数。它与单面移动的狭缝宽度调节机构和读数机构相同。机械移动入射狭缝的机构比采用石英板复杂。因此, 在光量计中常采用石英平行平板来改变入射狭缝的横向位置。

谱面位移校正的第二个方法是直接改变出射狭缝的位置, 使每个出射狭缝同时对准相应的谱线。在不大的温度变化范围内, 可以认为凹面光栅光谱仪的谱面只是沿罗兰圆移动; 平面光栅光谱仪的谱面沿着原来谱面的延长方向移动; 石英光谱仪的谱面绕着某一基本不变动的谱线作微小的转动。此时, 出射狭缝也必须集体地作相应的运动。

为了使罗兰圆机构在温度变化时保持不变, 它是采用膨胀系数接近但方向相反的双金属材料制成的。所有的出射狭缝都是装在这个罗兰圆上, 并且可以沿着罗兰圆移动。出射狭缝的集体移动可以由丝杆传动机构来完成, 其读数机构仍以鼓轮读数为简单方便。

谱面位移校正的第三种方法是转动或移动凹面光栅来使谱面产生微小的位移, 以便纠正由温度而改变角色散率所带来的谱面移动。

根据平面光栅的色散理论, 转动光栅能使谱面产生微小的位移。这种机构与光栅光谱扫描时的转动机构一样, 有时还可以合用。对于凹面光栅光谱仪, 不仅转动凹面光栅, 而且移动它也能使其谱面产生微小的位移。利用上述原理也可以校正谱面的位移。

3. 防止谱线产生位移的措施

防止谱线产生位移的措施是把光电直读光谱仪置于高级恒温

室中，采取防震、恒温、恒湿并控制气流等。但这种外部环境控制极为昂贵。现代光电直读光谱仪采用内部恒温的办法，对防止谱线位移起了重要作用。

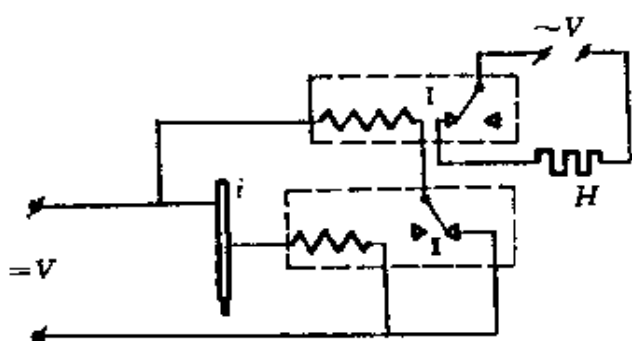


图 5-27 接触式温度计恒温监视线路图

图 5-27 所示的方法采用内部接触式温度计 T 。调整温度计内的两根接触电极位置，可使

温度偏离规定值时自动开断或接通继电器 I 或 II，从而开、闭加热器 H 。采用灵敏温度计时可达到百分之几度甚至更高的温控精度。

图 5-28 所示为电桥式恒温监控方法。惠斯登电桥的一臂是处于仪器内部的敏感元件（热敏电阻等）。电桥平衡时输向放大器 A 的电压等于零，加热器 H 不工作；若仪器内部温度低于规定值，电桥失去平衡，放大器输入电压不为零，其输出使继电器接通、加热器开始工作。

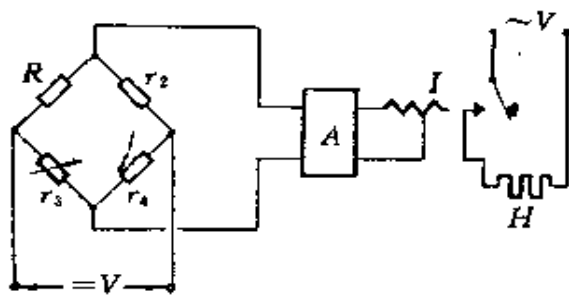


图 5-28 恒温监视电桥线路图

§ 5.6 光谱激发光源

激发光源的基本功能是提供使样品中被测元素原子化和原子激发发光所需的能量，对激发光源的要求如下：分析灵敏度高，足够激发微量和痕量元件；浓度灵敏度高，即试样元素的浓度微量变化能引起特征谱线强度尽可能大的变化；稳定性好，重现性好；背景光谱强度低；受试样的物理状态和化学组成的影响尽可能小；激发过程稳定、快速、具有足够的亮度；对待测试样的损伤尽可能

能小；结构简单，使用方便、安全及价格低廉、维修方便。

一、常用光谱激发光源

常用光谱激发光源有电火花光源、电弧光源及高速强光源等。表 5-5 列出了常用的光谱激发光源的特点、简图及用途等。

二、等离子体光源

1. 电感耦合高频等离子焰炬(ICP)

利用高频感应激发类似火焰的光源。在大气压力下，将雾状分析试样喷入放在高频感应圈内的石英管内进行激发。高频发生器的功率约需 1kW，频率 30~40MHz，以铜管绕成的感应线圈将射频电能耦合到石英管内，用微电火花引燃就能产生感应焰炬。如果是超声雾化，则用载气（氩或氮）将雾化试样带入激发区。

等离子炬管由三层同心石英管子组成，一般情况下外壳直径 $\phi 20\text{mm}$ ，厚 1~2mm，长度约 200mm，中管外径 $\phi 15\text{mm}$ ，内管外径 $\phi 6\text{mm}$ 。高频线圈 3~4 圈，直径约 $\phi 3\text{mm}$ ，线圈与炬管外管应保持同心。

外管作为冷却管，冷却气起屏蔽空气和稳定等离子炬的作用，同时冷却管壁，防止管壁污染或烧坏。

中管是等离子炬管，呈喇叭形。目的在于使冷却气达到外管顶部时，压力增大，从而提高管口的冷却效果和涡流的稳定性。气体流速控制在 0.2~1L/min。

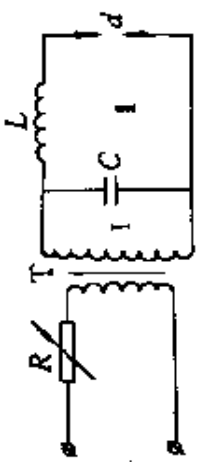
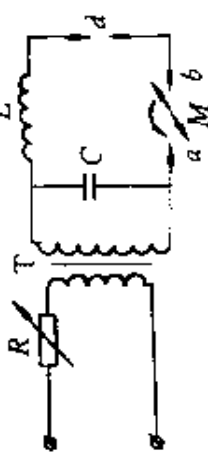
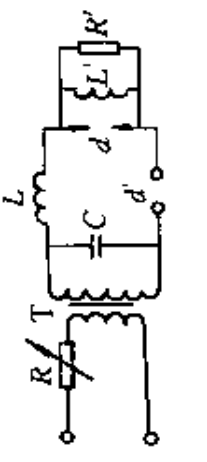
内管是载气管，载气的流速为 0.3~1 L/min。

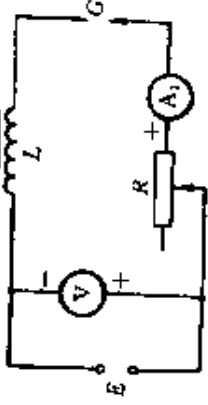
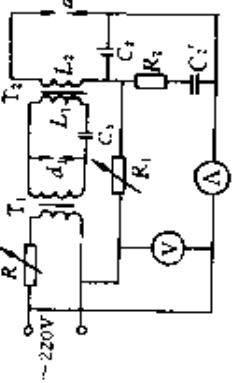
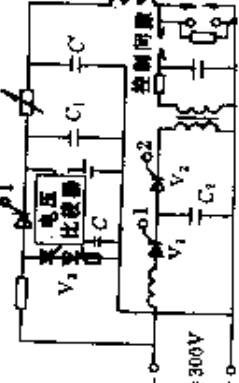
雾化器分为同轴雾化器和交叉雾化器两种。同轴雾化器成雾颗粒较大，雾化率低，特别是碱性高的溶液会腐蚀管口及残留在管口，使管口缩小，进一步降低雾化效率。

交叉雾化器的雾化效果较好，但因毛细管口很细，要很好保护且保持清洁。

高频发生器有自激式和它激式晶体振荡两种。

表 5-5 常用的光谱激发光源

类型	特点	简图	用途	说明
电火花光源	<p>电火花蒸气云中的温度比较高,瞬时电流大</p> <p>优点:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 电弧稳定,重现性好 2) 对高含量的样品,其浓度灵敏度高的 3) 对激发电位高的元素,其分析灵敏度高 4) 电极温度较低,适合于低熔点金属的分析 <p>缺点:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 绝对灵敏度较低 2) 背景较大 3) 预燃时间较长 4) 光谱背景强度较高 5) 被蒸发和激发的试样区小,对成分不均匀的样品,分析结果代表性差 	 <p>图 5-29 火花发生器基本线路</p>	<p>用于合金与金属的定量分析,以及难溶性元素的定性分析</p>	<p>分高压火花和低压火花。高压火花瞬间电压高(10000~25000V),每一个火花为一个脉冲,时间很短,有断续性;低压火花充电电压较低(约10000V以下),在光电光谱分析中常用</p>
		 <p>图 5-30 断续间隙火花发生器线路</p>		
		 <p>图 5-31 辅助间隙火花发生器线路</p>		

类型	特点	简图	用途	说明
直流电弧	分析绝对灵敏度高,光强大,分析速度快;背景光谱强度低,干扰少;不要高压,较安全;电弧工作时不稳定,再现性较差;潜线自吸明显,使分析浓度灵敏度降低;工作温度不够高,但电极头温度高	 <p>图 5-32 直流电弧原理</p>	用于矿石与矿物的定性、定量分析和纯金属中杂质的分析	只能激发 60~70 种元素,不便于将低熔点金属作为电极进行直接分析
交流电弧	电极物质进入电弧数量总数比直流电弧少;交流电弧正负电极交替的,不会产生极性效应;电极灼伤不严重、稳定性比直流电弧好	 <p>图 5-33 交流电弧原理</p>	用于金属与合金的定量分析,除难激发的元素外,可对所有元素进行定性分析及看谱镜中的半定量分析	高压交流电弧 (20000~40000V) 分析灵敏度高,重现性也好,但不安全,设备复杂;低压 (22V) 交流电弧常用作光谱激发光源
高速光源	放电次数多,400~500 次/s,因此,曝光时间短,可缩短充氢、预燃、积分时间,提高激发放电重复性。适当改变放电重复频率,可适应多种元素的光谱分析;再现性好,辅助电极不长毛刺、损耗少	 <p>图 5-34 高速光源原理</p>	用于合金与金属的定量分析	

通常，高频发生器的工作频率为 $27\text{MHz} \pm 2000\text{Hz}$ ，输入功率为 2500W ，输出功率为 2000W 。

等离子体光源可用于摄谱分析，也可用于单通道及多通道的光电光谱分析。

ICP 激发光源的优点：

温度高，可激发一般电弧或电火花光源中无法激发的元素和某些元素的高激发电位谱线；

工作在惰性气体（一般是氩）氛围中，待测元素不易生成耐高温物质，容易达到较完善的原子激发，化学干扰少，因而可以达到很低的检出限，对一些难激发的元素，甚至可达到比原子吸收和原子荧光光谱分析更低的检出限；

稳定性好；

谱线自吸效应小，分析线性可达 $5 \sim 6$ 个数量级；

试样基体和共存元素干扰少；

不用电极，不存在电极污染问题。

使用 ICP 光源的缺点：

需要大功率射频电源系统；

等离子体炬管制作困难；

试样制备麻烦，一般只能使用液态试样或细粉末试样，并配备专门的雾化系统；

工作条件要求高，尤其对通入的三部分气体的供气压力及其稳定性要求严格控制，需配备一些专门装置；

耗用高纯气体（大多用氩气），分析费用高。

2. 电感耦合微波等离子焰炬(IMP)

IMP 产生于谐振腔中一个直径为几毫米的石英管中，功率为 $25 \sim 200\text{W}$ ，常用频率为 2450MHz 。它除用于光谱法以测定溶液中各种金属元素外，还可与气相色谱仪联用，测定一些非金属元素和有机化合物。

3. 电容耦合微波等离子焰炬(CMP)

微波由磁控管供给，通过波导管传输到一个调谐腔，耦合到一个同轴管中，在电极尖端形成放电火炬。功率一般在几百瓦到几千瓦之间，频率在 300MHz 以上。

4. 电容耦合高频等离子焰炬(CCP)

频率在 300MHz 以下，一般由三极管振荡器供给能量，输出构成电容器一极的尖形电极上，使其在尖端产生高场强，促使周围气体电离后便产生放电火炬，并维持不息。电容器的另一极或是平极，或是同尖形电极同轴的金属圆筒，或是和尖形电极组成电容的其它形状。雾化试样通过载气流送入放电区进行激发。此种光源耗气量低。虽然装置简单，但要求非常严格才能达到稳定的工作状态，使用效果不如 ICP。

第六章 单色仪

单色仪是用来从具有复杂光谱组成的光源中、或从连续光谱中分离出不同波长的单色光的仪器。单色仪与摄谱仪器相比，在于它有一个固定在光谱成像面上的出射狭缝和单色光的扫描机构。单色仪经常作为其它光谱仪器或光谱装置中产生单色光的一个部件而存在。

§ 6.1 单色仪的基本类型

按照色散元件的不同，单色仪可分为棱镜单色仪、光栅单色仪和棱镜、光栅单色仪，另外还有滤色片分光的单色仪。按光学系统的安排方式可分为单色仪和双单色仪。

在选择单色仪的光学系统时，除必须满足基本光学特性的要求外，还要使所选择的装置型式能够用较简单的机构实现波长扫描，并且在扫描过程中，被引到出射狭缝的任何波长的光束其光束轴方向不变。因此，棱镜单色仪中大多采用恒偏向棱镜系统或李特洛系统；在光栅单色仪中，多数应用各种类型的平面光栅装置。凹面光栅单色仪目前也得到了应用。

一、棱镜式单色仪

1. 李特洛型单色仪

李特洛型单色仪又称自准直单色仪，图 6-1 是其光学系统简图。图 6-1(a)中所用的是 30° 角棱镜，在第二界面上镀以反射膜，使通过棱镜的光线经反射后再以相反方向射出棱镜，作用和一个 60° 棱镜相同。旋转棱镜就可以转换出射光束的波长。图 6-1(b) 所示是 60° 角棱镜与一反射镜组成的李特洛系统。经棱镜色散的

单色光束由平面反射镜反射后，再次经过棱镜达到两次色散，角
色散率提高一倍。这种装置是用转动平面反射镜来实现波长扫描
的。

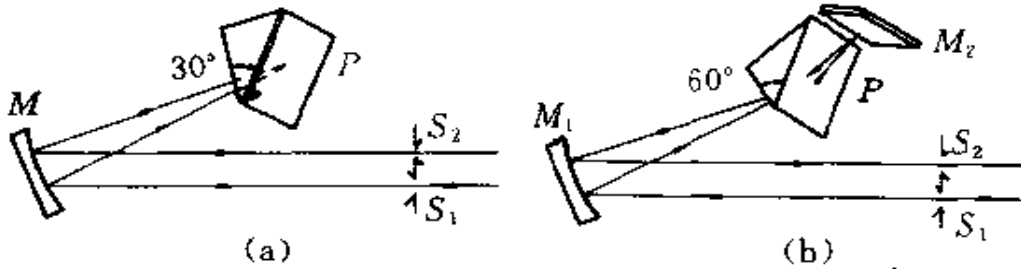


图 6-1 李特洛型单色仪光学系统图

(a) —背面有镀层的 30°棱镜；(b) —带反射镜的 60°棱镜

这种李特洛型单色仪的光学成像特性和平面光栅李特洛装置
一样，都是属于等效的“U”型装置。物镜多采用离轴抛物面镜。
只是入射和出射狭缝一般是上下分开的，这时必须将棱镜的棱对
铅垂方向倾斜一定的角度，才能使棱镜射出的光束会聚到出缝上。

李特洛型单色仪的优点是：制造棱镜的材料经济，在用贵重的
晶体材料如石英、萤石等时，这点尤为重要。其次是结构紧凑、
简单，外形尺寸比同等色散率的其它型式仪器小。主要缺点是：由
于入射光束与出射光束在同一空间通过，所以杂散光大，且难以
消除。

棱镜式分光光度计的单色器常采用李特洛装置。

710 型自动记录分光光度计中，单色器采用 30°棱镜的李特洛
型装置：工作波长范围为 190nm~2.5 μ m；色散元件为石英棱镜。

WFD-3 型自动记录红外分光光度计中，单色器采用 60°棱
镜的李特洛型装置：工作波长范围为 2~15 μ m；色散元件为氯化
钠棱镜，顶角 $\alpha=60^\circ$ ，底边长 $t=75\text{mm}$ ，高度 $H=60\text{mm}$ ；离轴抛
物镜作为物镜，焦距 $f=275\text{mm}$ ，通光口径 $D'=90\text{mm}$ ，离轴角为
19°5'。

2. 阿贝型单色仪

一般透射式单色仪的光学系统均采用阿贝恒偏向棱镜，如图 6-2 所示。出射光束的轴线和入射光束轴线始终成 90° 。变换波长时只需转动阿贝棱镜，机构简单。但由于采用透射式物镜，虽是两片消色差的，也只是对二个波长而言焦距相等。波长扫描时其它波长的光束因焦距不同仍会产生离焦，从而影响单色性。因此还需要进行调焦来补偿不同波长焦距的变化。

阿贝棱镜的转动中心可用作图法求出，如图 6-3 所示。通过棱镜的入射面和出射面的中点 M 和 N ，分别作准直物镜光轴和聚焦物镜光轴的垂线，二垂线的交点 C 就是要求的转动中心。显然，在转动角度不大的情况下，绕 C 点转动不会使 M 点和 N 点偏离准直物镜光轴和聚焦物镜光轴，也就是棱镜这一孔径光阑中心相对于物镜光轴没有侧向位移，不产生因侧向位移引起的渐晕，保证光能的充分利用和分辨率。

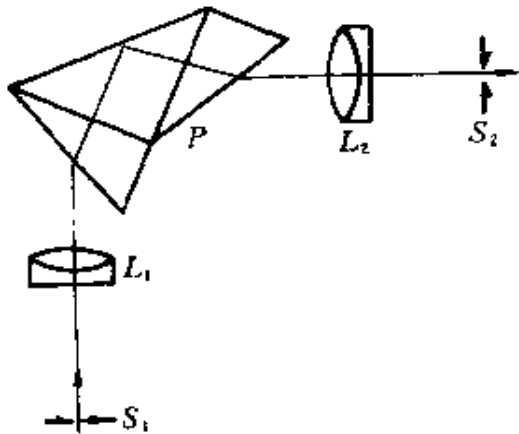


图 6-2 阿贝型单色仪光学系统图

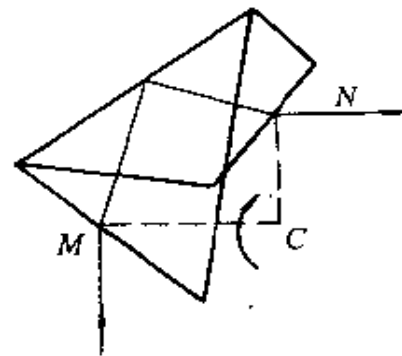


图 6-3 阿贝棱镜最佳转动中心图解

国产 WDS-I 型单色仪就是采用图 6-2 光学系统设计的。

3. 瓦茨沃斯型单色仪

瓦茨沃斯型单色仪在各种光谱区域中都广泛地得到应用。它的色散系统属于恒偏向装置。如图 6-4 中所示的色散系统是由棱

镜和平面反射镜 M_2 组成的。棱镜 P 和平面镜 M_2 固接在一起，装
 在同一个棱镜台上。变换波
 长时只要使二者一起绕通
 过图中 C 点的轴线转动，即
 可从出射狭缝 S_2 中射出各
 种波长的单色光束。绕通过
 C 点的垂轴旋转时，出射光
 线不会产生侧向偏移。

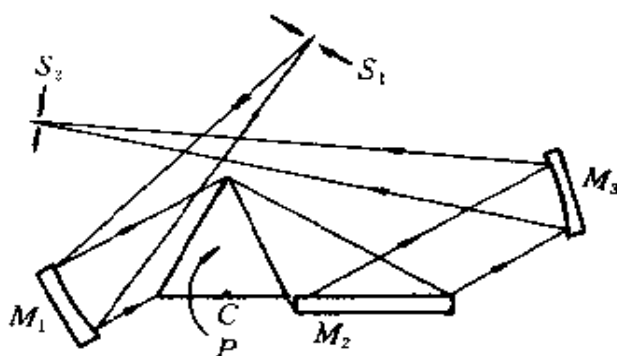


图 6-4 GW-5A 型单色仪光学系统图

当棱镜与反射镜的相
 对位置不同时，瓦茨沃斯系
 统的偏向角不同，由(3-28)式可以求出。

该装置的准直物镜和成像物镜采用反射镜。更换棱镜的材料，
 单色仪即可在不同的光谱区工作。瓦茨沃斯装置属于等效的“Z”
 字型装置，它的成像特性与平面光栅的“Z”字型装置一样，二个
 物镜都用球面反射镜，可以消除彗差。由于球面镜是高轴使用的，
 焦距短时离轴角达十几度，所以像散比较大，使仪器射出的实际
 辐射通量约为名义值的 85%~70% 左右。

二、光栅式单色仪

光栅的角色散率一般比棱镜大，近年来光栅单色仪得到广泛
 的应用。第四章讨论过的几种平面光栅装置都可用于单色仪，目
 前最常用的是艾伯特—法斯梯装置与切尔尼—特纳装置。凹面光
 栅单色仪大多采用濑谷—波冈(又称谢亚—那米奥卡)式装置。

1. 自准直式平面光栅单色仪

采用自准直式的平面光栅单色仪由于光路折叠而使结构紧
 凑，特别是在长焦距的情况下更显示优点。同棱镜式自准直系统
 一样，由于入射光束与衍射光束在空间十分靠近，使杂光增强。这
 种原理性的问题难以通过设计、加工或调试予以解决。

为了减少杂光的影响，可以采用一个中间狭缝把两个自准直

平面光栅单色器串联起来，组成双单色器的光学系统。

2. 艾伯特—法斯梯型平面光栅单色仪

采用艾伯特—法斯梯系统制成的平面光栅单色仪由于光路对称，系统彗差很小。入射狭缝和出

射狭缝的中心在光栅的主截面内，光谱面上的谱线不会发生倾斜。

该系统的另一优点，是物镜的像差不使狭缝产生附加弯曲，狭缝

像的弯曲完全由光栅产生，因而可能求得狭缝曲率半径的特解，

使入射狭缝及其像完全符合，不随波长而变，从而消除了像散及谱线弯曲引起的缝像增宽。当两个狭缝曲率半径满足(4-27)式并对称地装在法斯梯圆上时，像散和缝像弯曲对分辨率的影响就消除了。

由于光谱成像质量好、结构也简单，所以许多高精度平面光栅单色仪都采用这种水平对称式系统。不过，由于入射狭缝和出射狭缝在水平面上对称布置，仪器结构不够紧凑，占用实验室面积较大。此外，用一块大球面反射镜兼作准直物镜和光谱聚焦物镜，从设计和工艺角度来说也有镜座结构设计、镜面加工、装调工艺和成本等方面的困难。

3. 切尔尼—特纳型平面光栅单色仪

该系统是由艾伯特—法斯梯系统演变而成的，由于准直物镜与聚焦物镜分开，即可避免二次衍射与多次衍射，同时方便了反射镜的加工与调试，从而使该系统得到了广泛应用。对于一般的单色仪，可以采用全对称C—T系统；对于分辨率要求高的单色仪，可采用非对称C—T系统。在非对称系统中，在满足(4-38)式条件时，彗差在选定的波长相消为零。选定工作光谱范围的中间波长彗差相消为零时，则光谱范围两端的剩余彗差可比同类对称式装置的小。考虑到加工、装调方便和降低成本，通常采用两

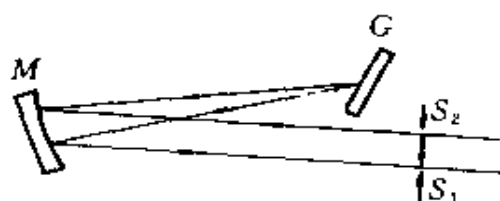


图 6-5 自准直平面光栅单色仪光学系统

球面曲率半径相等、离轴高度不等的非对称方式。

我国生产的 44W 型平面光栅单色仪、60W 型精密光栅单色仪都是采用上述非对称 C—T 式平面光栅系统，对工作波长范围内的某一确定波长（在 44W 型中对 500nm、在 60W 型中对 300nm）实现彗差自动抵消的目的。

4. 凹面光栅单色仪

凹面光栅单色仪一般采用濑谷—波岗装置，是凹面光栅聚焦条件的一般解得出的装置类型。该系统的最大优点是入射狭缝和出射狭缝位置不动而仅绕光栅中心转动光栅就能进行光谱扫描。同时，在短波时能以狭缝弯曲来补偿部分像差。现在已专门设计出用于这种装置的消像散全息光栅，克服了像散大及长波段子午彗差大的缺点。全息光栅不存在鬼线，杂散光强极低，无需聚焦与准直系统，结构简单，因此得到了比较广泛的应用。

国产 WGG—A 型单色仪及法国 DH10 单色仪均采用 IV 型凹面全息光栅作为色散元件。其中 DH10 型凹面光栅单色仪的波长范围是：UV 型，200~750nm；VIS 型，350~800nm；IR 型，400~1600nm。系统焦距 $f=100\text{mm}$ ；相对孔径为 1:3.5；分辨率为 0.5nm；杂散光相对强度在离开 632.8nm 距离为 8nm 处为 2×10^{-9} 。

5. 非平行光束平面光栅单色仪

对于许多需要高强度单色光而对单色光的光谱宽度要求却不太高的应用场合，例如弱光的光谱检测等，可采用非平行光束平面光栅单色仪，如图 6-6 所示。

在非平行光束中工作的平面光栅会产生较大的像差，因此这类单色仪的光谱成像质量不如光栅工作在由准直物镜提供的平行光束中的艾伯特—法斯梯式或 C—T 式单色仪，但由于仪器中除了光栅以外只有一块反射镜，不仅结构简单，而且减少了镜面的反射损失，因此可以获得更大的光能输出。理论计算还证明，采用适当的设计，可由凹面反射镜补偿一部分光栅在非平行光束中

产生的像差。

我国曾研制过这种强光单色仪,使用四块不同线槽密度的光栅,可在 $200\sim 3200\text{nm}$ 的大范围内工作。当凹球面镜的曲率半径 $\rho = 250\text{mm}$ 、光栅线槽区面积为 $40\times 40\text{mm}^2$ 、入射和出射狭缝的宽度 $0\sim 6\text{mm}$ 可调、高度为 20mm 时,入射相对孔径达 $1:4.2$,出射相对孔径达 $1:2.6$,远远大于常规单色仪的相对孔径值,因而可提供更强的

输出光束。仪器出射光束的光谱半宽度小于 1.6nm ,杂散光相对强度小于 1% ,因此具有足够好的光学质量。仪器结构设计采用手动和电动波长扫描机构,波长计数器与正弦机构配合可达到小于 0.4nm 的波长精度。为降低杂散光强度,仪器中采用了四片玻璃滤光片、分别与四块不同线槽密度的光栅配合工作。

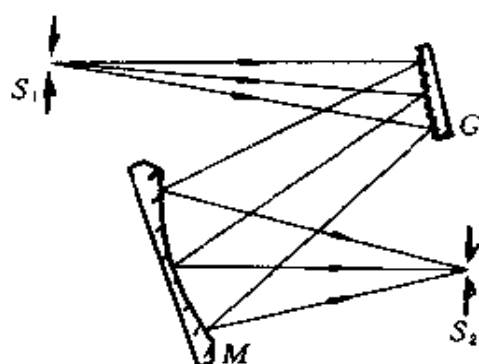


图 6-6 非平行光束平面光栅单色仪的光学系统

三、单色仪的主要性能

单色的主要性能指标,包括以下几个方面的内容:工作波长范围、逆线色散率、光谱带宽或光谱分辨率、波长准确度、波长重复性、相对孔径及杂散光强度。

工作波长范围表明单色仪输出的、能满足工作要求的单色光所能覆盖的波长范围。

单色仪的工作波长范围由色散元件工作范围、光学系统透明波长范围决定。采用反射式光学系统、配用透明范围不同的几块色散棱镜或线槽密度不同、闪耀波长不同的几块衍射光栅,是扩大单色仪工作波长范围的典型途径。

单色仪的色散元件的角色散率与光谱聚焦物镜的焦距决定单色仪的线色散率。通常以线色散率倒数形式给出仪器的色散能力。

在棱镜单色仪中,线色散率是随工作波长变化而有明显变化的,所以必须在给出线色散率数值时标明波长数值。

单色仪的分辨率是指仪器对于紧密相邻的峰(吸收或反射)可分辨的最小波长间隔,是衡量单色仪性能的重要指标之一。从单色仪输出的光束单色性不仅与色散有关,也与单色仪的出射狭缝宽度直接有关。因此,在实际工作中也常用光谱带宽这个名词来表征光谱纯度。光谱带宽是指检测器检测到的光能量为峰值之半的两点间的波长间隔(或波数间隔)。光谱带宽大致可以认为是线色散率倒数与机械狭缝宽度的乘积。

单色仪的波长准确度(或波长精度)是指仪器指示的波长值与仪器此时输出的实际波长值之间的符合程度,可用二者之差(即波长误差)来衡量。

波长重复性是指在对同一个吸收带或发射带进行多次测量时,峰值波长测定结果的一致程度。通常取测量数据中的最大值与最小值之差作为重复性误差。波长误差来源于色散元件传动机构的运动误差、计数误差等,而波长重复性则取决于各机构中间隙的稳定性。

单色仪的杂散光是指出射光束中所需光谱宽度范围以外其他波长的光辐射量,这种不需要的“杂光”辐射混在所需波带的辐射中输出,不但使出射光束的单色性降低,而且形成光度测定工作中的背景光,降低检测信噪比,甚至“淹没”微弱的有用光辐射信号。

杂散光可以分成二种形式,一种是杂光波长与测定波长相同,它是由测定波长因种种原因偏离正常光路,在不通过样品的情况下直接由出射狭缝射出。第二种杂光是指测定波长以外的偏离正常光路由出缝射出的。它通常由光学系统的缺陷所引起,如不必要的反射面、光束孔径不匹配、灰尘的散射、光学表面的擦痕、光学系统的像差、不均匀色散等都会降低光线的单色性而使杂光增加。杂散光相对强度在光栅单色仪中应严加控制。

表 6-1 部分国产单色仪技术参数

仪器型号 技术参数	WDG500 -1A	WDS-3	WDG-A	WDA-10	WDG-1	WDF- $\frac{1}{2}$
波长范围/nm	200~800 扩展到 25 μ m	200~750	200~750	200~800	200~3200	200~800(WDF-1) 0.4~2.5 μ m (WDF-2)
反射镜焦距/mm	500	300	物距 293.3 像距 304.2	100		342
波长准确度/nm	± 0.5	± 0.5	± 0.3	± 0.5	± 1 (用 2400 线/mm 光栅)	
波长重复性/nm	0.1	0.3	0.2	0.5	0.5	
分辨率/nm	0.1	0.2	0.2	0.6		狭缝宽 0.01mm 时 $\Delta\lambda \leq 0.6$
杂散光(T)				10^{-4} (632.8 ±8nm 处)	$< 1\%$	
色散元件 (线/mm)	平面光栅 1200 600 300 150 50	平面光栅 1200	凹面光栅	凹面光栅 1200	平面光栅 2400 1200 600 300	棱镜,材料为 玻璃 氯化钠 融石英

续表

仪器型号 技术参数	44W	WDG-05	51W	WDG-J	60W	WDG30
备注	$D/f=1:6.7$	$D/f=1:6$	$D/f=1:5$ N型全息光栅	$D/f=1:3.5$	$D/f=1:4.2$ (入射) $D/f=1:2.6$ (出射)	$D/f=1:7$
波长范围/nm	200~4000	200~2000	2.5 μm ~25 μm	200~700 扩展到25 μm	200~1000 扩展到25 μm	200~2000
反射镜焦距/mm	500	500	500		1000	300
波长准确度/nm	$\pm 0.3(200\sim 1000\text{nm})$	$\pm 0.3(200\sim 800\text{nm})$ $\pm 0.5(\text{红外})$	$\pm 0.5(2.5\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m})$ $\pm 1(12\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m})$	± 0.1	± 0.03	± 0.2
波长重复性/nm	0.3	0.2	0.5(2.5 $\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m})$ 1(12 $\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m})$	0.05	0.03	0.1
分辨率/nm	0.2	0.2	1.2(在10 μm)	0.05	0.03	0.1

续表

仪器型号 技术参数	44W	WDG-05	51W	WDG-J	60W	WDG30
杂散光(T)	≤2% (220nm 处)			1×10^{-3} (632.8 ±2nm 处)	1×10^{-5} (632.8 ±0.5nm 处)	1×10^{-3}
色散元件 (线/mm)	平面光栅 2400 1200 600 300	平面光栅 1200 600	平面光栅 120 60	平面光栅	平面全息光栅 2400 1200 600 } 刻划 300 } 光栅 120 } 60	平面光栅 1200 600 300 100 50
备 注	$D/f = 1:7.4$	$D/f = 1:7$ 步进电机 驱动,有 微机接口	$D/f = 1:7.4$ 专供红外区用	逆线色散 1.4nm/mm	$D/f = 1:7$ 莫尔条纹计数、 波长数显、 微机控制	$D/f = 1:5.3$

由于杂散光强度与波长四次方成反比，所以单色器的杂散光强度随工作波长范围不同而不同，因此给出杂散光强度时应同时标明波长值。

表 6-1 给出了部分国产单色仪的技术参数。

§ 6.2 单色仪的基本特性

一、出射光束的光谱带宽

单色仪不可能分离出严格的单一波长值的单色光。因为理想的单色光只有在理想的光学系统中，使用无限窄的狭缝而又没有衍射时才能得到。任何光学系统实际上总有像差和衍射现象存在，狭缝必定具有宽度。即使入射狭缝为无限窄，因像差和衍射的作用，在出射狭缝所在的光谱面上也会发生各相邻波长的单色狭缝像的重迭。

此时，从出射狭缝射出的就是包含有一定波长范围的“准单色光”，这一波长范围的宽窄即表明了光谱纯度。一般不用单色仪射出的光束的全部波长间隔来表示出射光束的光谱带宽。而是用光能量为峰值之半的两点间的波长间隔 $\Delta\lambda$ (或波数间隔 $\Delta\nu$) 来表示光谱带宽。

影响光谱带宽的因素，主要有以下几种：

1. 狭缝宽度的影响

(1) 入射狭缝宽度的影响

在单色器中，假定光学系统无像差，也不考虑衍射的影响，则宽度为 a_1 的入射缝的几何像的宽度为

$$a_1' = a_1 \gamma (f_2' / f_1')$$

式中 f_1' 、 f_2' ——分别为准直、成像物镜的焦距；

γ ——色散系统的横向放大率。

对于棱镜系统，横向放大率为

$$\gamma = \frac{di_2'}{di_1'} = \frac{\cos i_1 \cos i_2}{\cos i_1' \cos i_2'}$$

对于平面光栅系统，横向放大率为

$$\gamma = d\theta/di = \cos i / \cos \theta$$

在光谱成像面上，当入射狭缝的宽度 a_1 不太大时，可以认为在其像 a_1' 的宽度范围内线色散率倒数 $d\lambda/dl$ 是变化极小的数，可用一个平均值 $(\overline{d\lambda/dl})$ 代替，则有

$$\delta_1\lambda = \left(\frac{\overline{d\lambda}}{dl}\right) \frac{f_2'}{f_1'} a_1 \gamma = \frac{a_1 \gamma}{f_1' (d\theta/d\lambda)} \quad (6-1)$$

由上式可知，入射缝宽 $a_1 \neq 0$ 时，光谱成像面上任一点都迭加有波长范围为 $\delta_1\lambda$ 的不同波长的光。

(2) 出射狭缝宽度的影响

假定入射缝的宽度为无限窄，光谱成像面上各波长的谱线不会互相重叠。若出射缝宽度 a_2 不等于无限窄，在其宽度范围内所包含的光谱带宽为

$$\delta_2\lambda = \left(\frac{\overline{d\lambda}}{dl}\right) a_2 = \frac{a_2}{f_2' (d\theta/d\lambda)} \quad (6-2)$$

在单色器中，入射缝与出射缝都必须有一定的宽度（不小于正常狭缝宽度 $a_0 = f_2' \cdot \lambda/D'$ ），以保证单色器有一定能量的光输出。因此，由单色器入射缝与出射缝共同作用分离出来的光束带宽为

$$(\delta\lambda)_s = \delta_1\lambda + \delta_2\lambda = \left(\frac{a_1 \gamma}{f_1'} + \frac{a_2}{f_2'}\right) \frac{d\lambda}{d\theta} \quad (6-3)$$

当单色器中 $f_1' = f_2' = f'$ 时，上式可以改写为

$$(\delta\lambda)_s = (a_1 \gamma + a_2) \frac{1}{f' (d\theta/d\lambda)} \quad (6-4)$$

2. 光学系统像差的影响

单色器光学系统由于球差、彗差、像散和色差等的作用，像面弥散斑的宽度为 β 时，则由此引起的出射光束带宽增量为

$$(\delta\lambda)_b = \beta \left(\frac{\overline{d\lambda}}{dl}\right) = \frac{\beta}{f_2'} \frac{1}{(d\theta/d\lambda)} \quad (6-5)$$

3. 光学系统衍射的影响

单色器中均有一个限制光束孔径的光阑，当光束通过一定大小的光孔时将发生衍射现象，根据夫朗和费衍射理论，衍射圆形的中央主极大的角宽度为

$$\delta = 2\lambda/D'$$

式中 D' 为光束孔径尺寸。在棱镜单色器中为色散棱镜的底边长度 t ，在光栅单色器中为光栅刻划面的宽度 w 。因此，由衍射作用引起的光谱带宽增量为

$$(\delta\lambda)_c = \frac{2\lambda}{D'} f_2' \frac{d\lambda}{d\theta} = \frac{2\lambda}{D'} \frac{1}{(d\theta/d\lambda)} \quad (6-6)$$

4. 非主截面内的色散作用

在单色器中，狭缝中心的光线通过主截面，而来自狭缝两端的光束将不通过棱镜或光栅的主截面。由于这种色散率对谱线中心是非线性变化的，使得直线形入射缝经过色散后变成一抛物线形狭缝像，对出射光束的光谱纯度造成影响。

对于光谱棱镜系统，在最小偏向角时，狭缝中点谱线的弯曲半径为

$$\rho_0 = \frac{f_2' \operatorname{ctg} i_1}{2[1 - (1/n^2)]}$$

上式表明，材料的折射率 n 愈大，同一波长光谱线的曲率半径越小，波长越短，光谱线越变曲。光谱线成为两端朝短波方向弯曲的曲线，如图 6-7(a) 所示。

对于平面光栅系统，在顶点处的曲率半径为

$$\rho_0 = f_2' d \cos\theta_0 / m\lambda$$

式中 f_2' —— 聚焦物镜焦距；

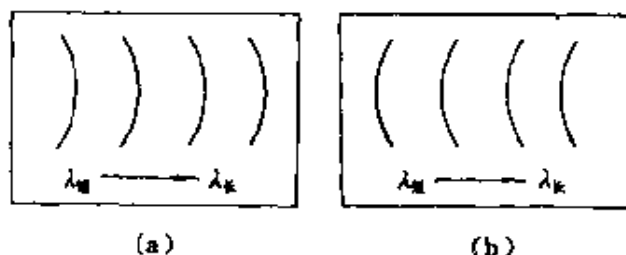


图 6-7 光谱线弯曲方向

d ——光栅常数；

θ_0 ——主截面内的衍射角。

光谱线成为两端朝长波方向弯曲的曲线，如图 6-7(b)所示。

图 6-8 中画出了不同波长 λ_1 、 λ_2 和 λ_3 的弯曲谱线。出射直狭缝的宽度为 a_2 ，在谱线为直线时，只有 $\lambda_1 - \lambda_2$ 的谱线经出射缝射出。由于谱线的弯曲，使 $\lambda_2 - \lambda_3$ 波段内的光束得以通过出射缝射出。在出射缝高度一定的情况下，谱线弯曲造成的矢高为 $\Delta x'$ ，则由于谱线弯曲造成出射光束的带宽增量为

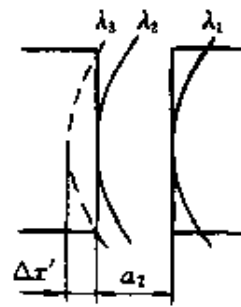


图 6-8 出射缝处的谱线弯曲

$$(\delta\lambda)_d = \left(\frac{d\lambda}{dl} \right) \Delta x' = \frac{\Delta x'}{f_2'} \frac{1}{(d\theta/d\lambda)} \quad (6-7)$$

对于棱镜系统，在最小偏向角时的角色散率为

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 \sin(a/2)}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2(a/2)}} \frac{dn}{d\lambda}$$

对于平面光栅系统，角色散率为

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{d \cos\theta}$$

在单色器设计中，为了减小谱线弯曲对输出光谱纯度的影响，可以将入射缝、出射缝设计为具有一定曲率的弯曲狭缝，用以对谱线弯曲造成的后果进行一定的补偿。若弯曲出射缝的矢高为 Δx ，则单色器出射光束带宽增量变为

$$(\delta\lambda)_d = \frac{\Delta x' - \Delta x}{f_2'} \frac{1}{(d\theta/d\lambda)} \quad (6-8)$$

5. 光学系统离焦量的影响

在单色器中，出射缝平面与光谱线像平面一般存在有一定大小的离焦量 $\Delta f_2'$ ，因此会从出射缝射出无离焦时不能射出的一些波长的光，其光谱带宽增量为

$$(\delta\lambda)_e = \frac{D'}{f_2'^2} \frac{1}{(d\theta/d\lambda)} \Delta f_2' \quad (6-9)$$

上式表明因离焦引起的光谱带宽增量与离焦量成正比，也与聚焦物镜的相对孔径成正比。

综合上述分析，影响单色器光谱带宽的各因素之和为

$$(\delta\lambda)_{\Sigma} = (\delta\lambda)_s + (\delta\lambda)_b + (\delta\lambda)_c + (\delta\lambda)_d + (\delta\lambda)_e \quad (6-10)$$

在诸多影响单色器光谱纯度的因素中，光学系统的衍射、像差和谱线弯曲的影响完全由仪器设计技术指标及制造精度决定，应该严格控制。离焦量与缝宽的影响还与仪器使用状态有关。

二、出射光束的光强度

单色仪采用光电元件来接收单色仪射出的光束，用辐射通量的光强度来表征单色仪的光度特性。本节讨论应用最多的辐射连续光谱的光源，且只考虑狭缝有一定宽度的情形，忽略光谱带宽的其它增宽效应。

通过入射狭缝进入单色仪的波长由 λ_1 到 λ_2 时，在无限小的光谱间隔 $d\lambda$ 内的辐射通量由(5-14)式表示为

$$d\Phi = L(\lambda)a_1h_1\Omega d\lambda$$

由 λ_1 到 λ_2 光谱范围内的全部辐射通量由(5-15)式与(5-16)式表示为

$$\Phi = a_1h_1\Omega \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L(\lambda)d\lambda = a_1h_1\Omega \bar{L}(\lambda)\Delta\lambda$$

考虑到光学系统的透过率，则通过成像系统射出的 $\Delta\lambda$ 范围内的辐射通量为

$$\Phi' = \bar{\tau}(\lambda)\Phi = \bar{\tau}(\lambda)\bar{L}(\lambda)a_1h_1\Omega\Delta\lambda$$

式中 $\bar{\tau}(\lambda)$ 为在 $\Delta\lambda$ 范围内系统的平均透过率， $\bar{L}(\lambda)$ 为光源在 $\Delta\lambda$ 范围内的平均亮度， a_1 、 h_1 分别为入射狭缝的宽度和高度， Ω 为进入准直镜光束的立体角。

若出射狭缝的宽度 a_2 取得正好等于谱线的几何宽度 a_1' ，即

$a_2 = a_1' = \frac{f_2'}{f_1'} \gamma a_1$, 则单色仪输出的光辐射通量为

$$\Phi = \bar{\tau}(\lambda) \bar{L}(\lambda) \frac{f_1' a_2}{f_2' \gamma} h_1 \Omega \Delta\lambda \quad (6-11)$$

由于 $a_2 = \frac{d\theta}{d\lambda} \Delta\lambda f_2'$, 则有

$$\Phi = \bar{\tau}(\lambda) \bar{L}(\lambda) \frac{f_1'}{\gamma} h_1 \Omega \frac{d\theta}{d\lambda} (\Delta\lambda)^2 \quad (6-12)$$

上式即是出射光束的光强度。由上式可见, 在单色仪中, 要想提高输出光束的光强度, 可以通过提高光源的亮度 $L(\lambda)$ 、提高系统的光谱透过率 $\bar{\tau}(\lambda)$ 、增加系统的相对孔径(即加大立体角 Ω)及增加狭缝的高度 h_1 等措施来实现。

由(6-12)式可知, 出射光束的光强度与光谱带宽 $\Delta\lambda$ 的平方成正比, 表明了单色仪输出光强度与光谱纯度之间存在着矛盾关系。

三、出射光束中光能量按波长的分布

在光谱面上, 各波长的单色狭缝像有相对位移并有重迭现象。可见在出射光束的光谱带宽范围内, 各波长的单色缝像内所会聚的光能量不是全部从出射狭缝射出。下面按入射狭缝与出射狭缝二者宽度相等与否分三种情况, 用图解法来分析不同波长的光能量在出射光束中的分布。

1. 入射狭缝像和出射狭缝宽度相等

设入射狭缝宽度大于正常缝宽, 即 $a_1 > a_0$, 且谱线宽度 a' 与出缝宽度 a_2 均等于入缝宽度 a_1 , 即 $a' = a_2 = a_1$ 。在图 6-9(a)中, 波长为 λ 的单色像(图中阴影线部分)完全和出射狭缝重合, 集中在这个像内的全部辐射通量都能通过狭缝射出, 即

$$\Phi_{\max} = E_1 a_2 h_2$$

由(5-12)式可知, 线光谱在光谱焦面上的照度为

$$E_1 = \tau(\lambda) L(\lambda) \Omega'$$

所以
$$\Phi_{\max} = \tau(\lambda)L(\lambda)\Omega'a_2h_2 \quad (6-13)$$

在 λ 两侧的其它波长的单色狭缝像，它们的辐射通量都部分地被出射狭缝挡住。能够射出的辐射通量，随着波长对 λ 的偏离增大而成线性的减小，直到边界波长 λ_1 和 λ_2 ，它们的单色狭缝像的一边和出射狭缝刀口重合，全部光束都被挡住，能够射出的辐射通量为零。此时，边界波长可以这样确定：因为 λ_1 与 λ_2 的狭缝像的宽度均为 a_1' ，且 $a_1' = a_2$ ，所以两狭缝像的中点距离为 $2a_1'$ ，波长差

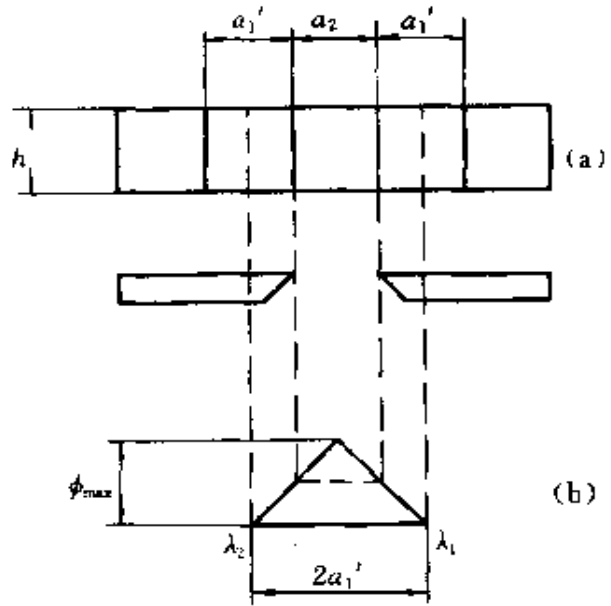


图 6-9 $a_1' = a_2 = a_1$ 时出射光束中光能量按波长的分布

$$\lambda_2 - \lambda_1 = 2a_1' \frac{d\lambda}{dl} = 2d\lambda$$

则有
$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda_c - d\lambda \\ \lambda_2 &= \lambda_c + d\lambda \end{aligned}$$

这样，通过出射狭缝的全部波长间隔是前述出射光束光谱宽度的两倍。在此范围内能量按波长的分布是三角形的，底边长是 $2d\lambda$ ，高度是 Φ_{\max} ，如图 6-9(b) 所示。它的半强度宽度为 $d\lambda$ 等于狭缝像的光谱宽度。

知道了能量按波长的分布，则可确定单色仪射出的全部辐射通量为

$$\Phi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) d\lambda$$

这个积分在数值上等于图中三角形面积。

2. 出射狭缝宽度大于狭缝像宽度

当 $a_2 > a_1'$ 时, 由图 6-10 可见, 单色仪狭缝像的中心在范围 $a_2 - a_1'$ 段内的各波长, 它们的光束能通过狭缝全部射出。所以在 $a_2 \sim a_1'$ 的宽度内辐射通量不变, 并且等于由(6-13)式表示的单波长狭缝像具有的能量, 即

$$\Phi_{\max} = \tau(\lambda)L(\lambda)\Omega' a_2 h_2$$

单色狭缝像的中心在范围 $a_2 \sim a_1'$ 之外的各波长, 它们的像都部分地被狭缝挡住, 射出的辐射通量成线性的减小直到为零。射出辐射通量恰巧等于零

的两边界波长是 λ_1 和 λ_2 , 它们的单色像的中心距等于 $a_2 + a_1'$ 。波长差为

$$\lambda_2 - \lambda_1 = (a_2 + a_1') \frac{d\lambda}{d\ell}$$

在这个范围内光能量分布成梯形。梯形的上底边长等于 $a_2 \sim a_1'$, 下底边长为 $a_2 + a_1'$, 高度为 Φ_{\max} 。这时由单色仪射出的辐射通量总和在数值上等于梯形面积。

3. 出射狭缝宽度小于入射狭缝像宽度

当 $a_2 < a_1'$ 时, 与前两种情况的区别在于: 没有一波长的单色狭缝像和出射狭缝完全重合。任何波长的单色光在像面上会聚的光能量, 总有一部分被出射狭缝挡住。

从图 6-11(b)中可见, 有一段光谱范围, 它们的单色像在光谱面上的“重叠”是相同的。因而, 在这一段上的各波长通过狭缝射出的辐射通量是相同的, 都等于

$$\Phi_{\max}' = E_1 a_2 h_2 = \tau(\lambda)L(\lambda)\Omega' a_2 h_2$$

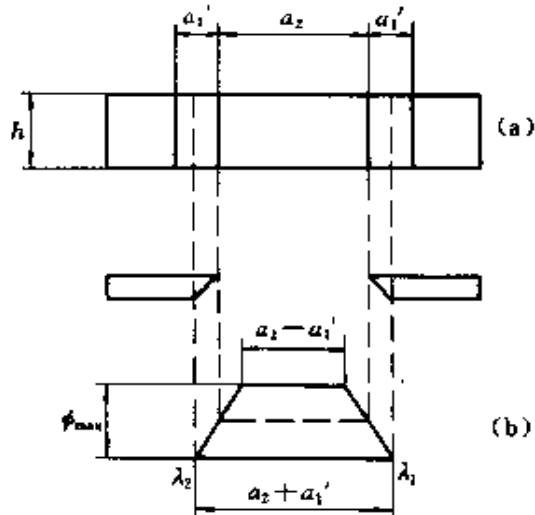
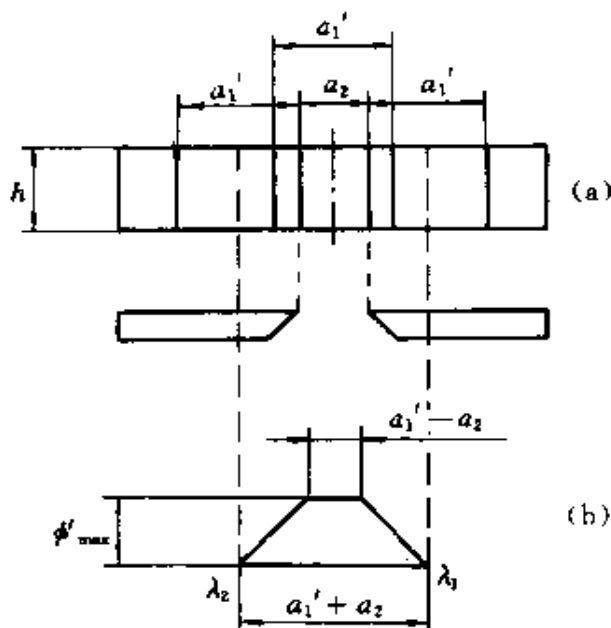


图 6-10 $a_2 > a_1'$ 时出射光束中光能量按波长的分布

上式中,由于 $a_2 < a_1'$, 在谱面照度与缝高相等的情况下,显然 $\Phi_{\max}' < \Phi_{\max}$ 。这段光谱范围的几何长度等于 $a_1' - a_2$ 。单色狭缝像中心以外的各波长,通过狭缝射出的辐射通量同样成线性减小,直到边界波长 λ_1 和 λ_2 , 它们的出射光束全被挡住。出射光束的光能量按波长的分布也是成梯形的。它的上底边长为 $a_1' - a_2$, 下底边长为 $a_1' + a_2$, 全部辐射通量在数值上等于梯形的面积。



通过上述分析,可见当 $a_2 = a_1'$ 时,单色仪射出的光束能量按波长的分布是三角形的,出射光谱宽度等于狭缝像光谱带宽;辐射通量最大值 Φ_{\max} 等于单一波长的狭缝像中所会聚的辐射通量。当 $a_2 \neq a_1$ 时,能量分布成梯形。比较三种情况,可以看出三角形分布最佳,在获得辐射通量最大值的条件下,得到最小出射光束的光谱带宽。所以,在单色仪工作时常采用 $a_2 = a_1$ 的条件,即出射狭缝宽度等于入射狭缝像的宽度。

§ 6.3 单色仪的波长扫描机构

单色仪工作时,需要知道输出光束的波长。波长示数的精度和重复性是单色仪的重要性能指标之一,一般要求与单色仪的出射光谱带宽(或分辨率)为同一数量级。高分辨率的仪器要求有高精度的波长精度和重复性。

波长示数的精度,决定于整个波长扫描机构及示数装置的精

度。光学系统的最后调整、环境温度的变化、机构系统的空回等因素都会影响波长的示数精度。

单色仪的波长扫描是通过转动棱镜或光栅来实现的。对这种机构的基本要求是：使输出光束的波长（或波数）按线性变化，以获得波长（或波数）坐标为均匀刻度的谱图。由于波长（或波数）的变化和棱镜或光栅的转角不成正比，所以需采用一定的机构来实现波长扫描。常用的有凸轮机构、正弦杠杆机构和余割杠杆机构。

一、凸轮机构

凸轮机构在光谱仪器中应用很广。平面凸轮机构有两种形式：推杆凸轮机构与摆杆凸轮机构。光谱仪器中主要采用摆杆凸轮机构作为波长扫描机构。

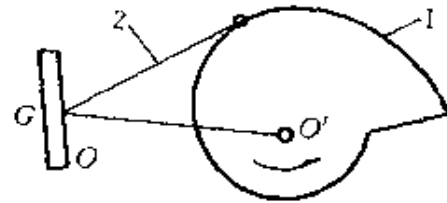


图 6-12 凸轮机构示意图

摆杆凸轮机构由凸轮、摆杆及弹簧等组成，如图 6-12 所示。凸轮 1 转动使摆杆 2 摆动。用作扫描机构时，摆杆的一端是和色散系统中的转动件（光栅、棱镜或李特洛系统中的反射镜）固定在一起的。凸轮曲线按色散系统的转角和波长（或波数）的关系计算。扫描时，凸轮均匀转动，摆杆带动色散系统转动，出射狭缝射出的光束按波长（或波数）线性变化。下面以光栅红外分光光度计波数凸轮的计算为例加以说明。

光栅的转角和波长（或波数）变化的关系可由基本的光栅方程式导出

$$d(\sin i + \sin \theta) = m\lambda = \frac{m}{\nu}$$

$$\varphi = \arcsin \frac{m\lambda}{2d \cos \frac{\delta}{2}} \quad (6-14)$$

或
$$\varphi = \arcsin \frac{m}{2\bar{\nu}d \cos \frac{\delta}{2}} \quad (6-15)$$

式中 d ——光栅常数；
 m ——光谱级次；
 λ ——波长；
 $\bar{\nu}$ ——波数；
 φ —— $\frac{i+\theta}{2}$ 是以 $i=-\theta$ 时为零点的光栅转角；
 δ ——入射光线与衍射光线的夹角。

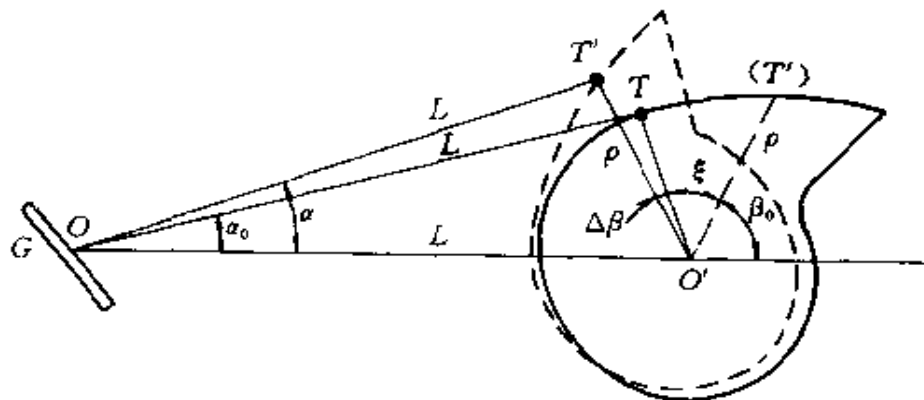


图 6-13 尖点接触波数凸轮计算示意图

摆杆和凸轮是尖点接触的情况，如图 6-13 所示。 O 为摆杆摆动中心， O' 为凸轮转动中心，摆杆长度 L 等于 OO' 之距。实线轮廓为凸轮的初始位置，对应波长 $\bar{\nu}_0$ ，凸轮向径为 ρ_0 ；虚线轮廓为某一扫描过程中的位置，对应输出波数为 $\bar{\nu}$ ，凸轮向径为 ρ ，则

$$\rho_0 = 2L \sin \frac{\alpha_0}{2} \quad (6-16)$$

根据结构，选定 ρ_0 与 L ，则

$$\alpha_0 = 2 \arcsin \frac{\rho_0}{2L} \quad (6-17)$$

由于光栅（或棱镜）固定在摆杆上，所以二者转角相等，则：

$$\alpha - \alpha_0 = \varphi - \varphi_0$$

或 $\alpha - \alpha_0 = -(\varphi - \varphi_0)$

即是 $\alpha = \alpha_0 + \varphi - \varphi_0$ (6-18)

或 $\alpha = \alpha_0 - \varphi + \varphi_0$ (6-19)

式中 φ ——光栅转角(对应波数 $\bar{\nu}$)；

φ_0 ——光栅起始转角。

当 α 与 φ 同方向变化时用(6-18)式；当 α 与 φ 反射方向变化时用(6-19)式。

由图 6-13 可知， $O'T' = \rho$

$$\rho = 2L \sin \frac{\alpha}{2} \quad (6-20)$$

将(6-18)式与(6-19)式分别代入上式，则

$$\begin{aligned} \rho &= 2L \sin \left(\frac{\alpha_0}{2} \pm \frac{\varphi}{2} \mp \frac{\varphi_0}{2} \right) \\ &= 2L \sin \left[\arcsin \frac{\rho_0}{2L} \pm \frac{1}{2} \arcsin \frac{m}{2\bar{\nu}d \cos \frac{\delta}{2}} \mp \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} \arcsin \frac{m}{2\bar{\nu}_0 d \cos \frac{\delta}{2}} \right] \end{aligned} \quad (6-21)$$

式中 $\bar{\nu}_0$ ——光栅扫描的初始波数；

$\bar{\nu}$ ——对应凸轮向径为 ρ 的波数。

在确定了凸轮的向径 ρ 之后，还需找出转动角度的表达式，才能确定凸轮的轮廓曲线。为此，设

ξ_0 ——对应波数 $\bar{\nu}_0$ 时凸轮的初始角度；

ξ_e ——对应扫描终止的波数 $\bar{\nu}_e$ 时凸轮的角度。

当扫描过程中，对应于波数为 $\bar{\nu}$ 时，凸轮转过的角度为

$$\xi = (\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) \times \frac{\xi_e - \xi_0}{\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_0} \quad (6-22)$$

由图 6-13 可知，对应于凸轮矢径 ρ 在 T' 点时的 β 角为

$$\beta = \beta_0 + \xi \pm \Delta\beta \quad (6-23)$$

式中： $\Delta\beta$ 为矢径 $O'T$ 与 $O'T'$ 的夹角，为

$$\begin{aligned}\Delta\beta &= \frac{180^\circ - \alpha_0}{2} - \frac{180^\circ - \alpha}{2} = \frac{\alpha - \alpha_0}{2} \\ &= \pm \frac{\varphi - \varphi_0}{2}\end{aligned}\quad (6-24)$$

将(6-22)式及(6-24)式代入(6-23)式，在选定初始角 β_0 后，则

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_0 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0) \times \frac{\xi_c - \xi_0}{\nu_c - \nu_0} \pm \\ &\quad \frac{1}{2} \arcsin \frac{m}{2d\tilde{\nu} \cos \frac{\delta}{2}} \mp \\ &\quad \frac{1}{2} \arcsin \frac{m}{2d\tilde{\nu}_0 \cos \frac{\delta}{2}}\end{aligned}\quad (6-25)$$

综上所述，根据单色仪的波长扫描范围 $\tilde{\nu}_0$ 与 $\tilde{\nu}_c$ ，选定光栅常数 d 及所用光谱级次 m 及 δ 后，按照凸轮结构选定 ρ_0 、 L 及在整个扫描范围内凸轮的转角 $(\xi_c - \xi_0)$ ，即可根据(6-21)式及(6-25)式逐个波数地计算矢径 ρ 与对应的转角 β ，从而得出凸轮曲线。

如果是滚轮接触的凸轮机构，可按上述步骤算出凸轮曲线，作为滚轮中心的运动轨迹，再按滚轮的半径大小，计算出实际所需的凸轮曲线。

二、正弦机构

这是光栅式单色仪中常用的机构。由(6-14)式可知光栅转角 φ 和波长 λ 之间是非线性关系，而光栅转角的正弦值和波长的变化是成正比的。这时，利用正弦杠杆机构可做到光栅转动时，由仪器射出光束的波长按线性变化。

式(6-14)可以改写为

$$\sin\varphi = \frac{m\lambda}{2d \cos \frac{\delta}{2}}$$

$$\lambda = K \sin\varphi \quad (6-26)$$

式中 $K = 2d \cos \frac{\delta}{2} / m$ 为常数。

从正弦机构传动工作原理图 6-14 可以看到

$$\sin\alpha = \frac{X}{L}$$

由于光栅与长度为 L 的杠杆臂固定在一起，所以当 X 变化时，杠杆臂转动角度和光栅转动的角度是相等的，即

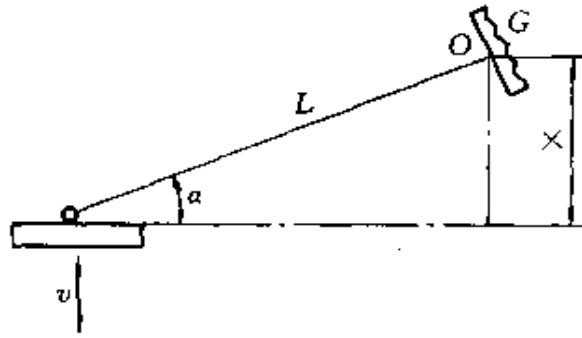


图 6-14 正弦机构传动示意图

$$\varphi = \alpha$$

$$\lambda = K \sin\varphi = K \sin\alpha = K \frac{X}{L} \quad (6-27)$$

$$d\lambda = K \frac{dX}{L} \quad (6-28)$$

由上式可知，波长的变化与 X 的变化成正比。

三、余割机构

用在红外光谱区的仪器习惯用波数显示。由(6-15)式可知，波数的变化是和光栅转角的余割值成正比例的。因此，利用余割杠杆机构可做到光栅转动时，由仪器射出光束的波数按线性变化。

式(6-26)可以改写为

$$\sin\varphi = \frac{m}{2\tilde{\nu}d \cos \frac{\delta}{2}}$$

$$\tilde{\nu} = K' \csc\varphi \quad (6-29)$$

式中 $K' = \frac{m}{2d \cos \frac{\delta}{2}}$ 为常数。

从余割机构传动工作原理图 6-15 可以看到

$$\csc\alpha = \frac{X}{a}$$

由于光栅和余割棒固定在一起，因而当外力的作用使 O' 沿 OO' 方向移动时，就使余割杆部分围绕中心 O 转动 $\Delta\varphi$ ，从而带动光栅也绕其中心 O 转动 $\Delta\varphi$ 。由图 6-15(b) 可见，二者转动角度相等，即

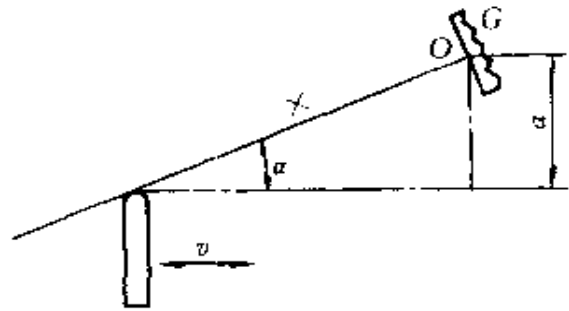


图 6-15 余割机构传动示意图

$$\varphi = \alpha$$

$$\dot{\nu} = K' \csc\varphi = K' \csc\alpha = K' \frac{X}{a} \quad (6-30)$$

$$d\nu = K' \frac{dX}{a} \quad (6-31)$$

由上式可知，波数的变化与 X 的变化成正比。

正弦杠杆机构和余割杠杆机构的计算方法一样。在选好光栅并确定了光学系统的装置型式后，根据工作光谱范围可求出光栅所需转动的角度。在确定 K 值之后，根据最小的波长（或波数）示数格值，考虑机械结构的可能性及精度的要求，选定杠杆臂长 L （或 a 值），再计算出螺母所需移动的范围值，做为确定丝杆长度的依据。

§ 6.4 双单色仪

把两个简单单色器串联起来，使光谱线从第一个单色器的出射狭缝射出后立即进入第二个单色器的入射狭缝，最后从第二台单色器的出射狭缝输出要求的单色光束，这就构成了双单色仪。

采用双单色仪的目的主要在于减小出射光束中的杂散光成份，提高仪器的信噪比，这对微弱光谱讯号的检测极为重要。

一、双单色仪的基本特性

1. 线色散率

在双联单色仪中，每台单色器都有各自的色散系统、具有一定的色散率。两台单色器联合工作，就会出现两种不同的组合方式：色散相加系统和色散相减系统。采用色散相加系统的双联单色仪可以获得更大的总色散率；而采用色散相减的双联单色仪则只是为了获得更“纯”的单色光和抑制杂散光。图 6-16 中(a)与(b)分别为色散相加与色散相减的双单色仪原理图。

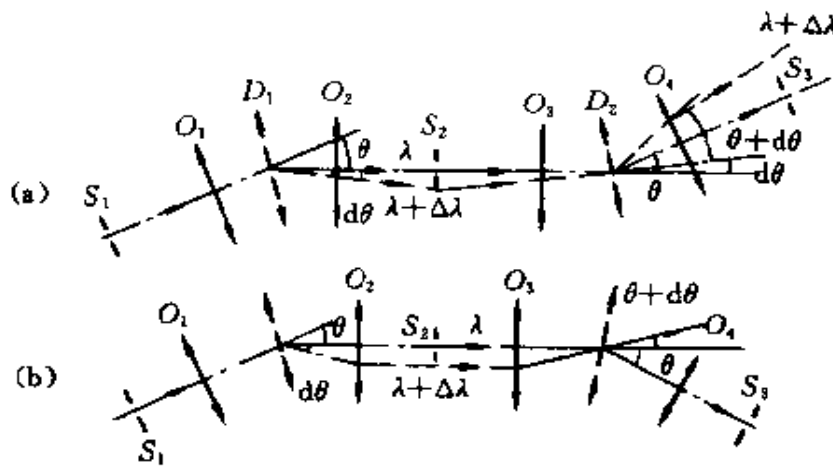


图 6-16 双单色仪的光学系统原理图

设第一台和第二台单色器的线色散率分别为 $\left(\frac{dl}{d\lambda}\right)_1$ 和 $\left(\frac{dl}{d\lambda}\right)_2$ ，角色散率分别为 $\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)_1$ 和 $\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)_2$ ，成像系统的焦距分别为 $(f_2')_1$ 和 $(f_2')_2$ ，第二台单色器的横向放大率为 γ_2 。光线通过第一台单色器的线色散率为

$$\left(\frac{dl}{d\lambda}\right)_1 = (f_2')_1 \left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)_1$$

当光线通过色散相加的第二台单色器后，双单色仪的总线色散率应为

$$\frac{dl}{d\lambda} = (f_2')_1 \left(\frac{d\theta}{d\lambda} \right)_1 \gamma_2 + (f_2')_2 \left(\frac{d\theta}{d\lambda} \right)_2 \quad (6-32)$$

当两台单色器完全相同且横向放大率 $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ 时, 则总线色散率为

$$\frac{dl}{d\lambda} = 2f_2' \left(\frac{d\theta}{d\lambda} \right)_1 = 2 \left(\frac{dl}{d\lambda} \right)_1 \quad (6-33)$$

当光线通过色散相减的双单色仪中第一单色器时, 由于中间狭缝 S_2 的作用, 实际进入第二单色仪的光束波长为 $\lambda + d\lambda$, 其它波长的光束不能进入第二单色器。因此从双单色仪出射狭缝 S_3 射出的光束是波长为 $\lambda + \Delta\lambda$ 的单色光, 此时整个系统的线色散率即等于第一单色器的线色散率 (第二单色器主要起消除杂散光的作用) 即

$$\frac{dl}{d\lambda} = \left(\frac{dl}{d\lambda} \right)_1 \quad (6-34)$$

2. 分辨率

对于两台单色器完全相同的色散相加的系统, 在 $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ 时, 双单色仪的总理论分辨率是一台单色器理论分辨率的两倍, 即

$$R_0 = 2(R_0)_1 \quad (6-35)$$

对于色散相减的系统, 其总分辨率等于第一台单色器的分辨率。

3. 出射光束的辐射通量

双单色仪中, 假设两台单色器完全相同, 并且每台单色器的准直、成像系统的焦距相等 $f_1' = f_2' = f'$, 横向放大率 $\gamma = 1$ 。在所有狭缝的宽度相等的条件下, 从双单色仪射出的光谱宽度为 $d\lambda$ 的出射光束的辐射通量, 可以表示为

$$\Phi = T(\lambda)L(\lambda)\sigma \frac{h}{f'} \left(\frac{d\theta}{d\lambda} \right) (d\lambda)^2 \quad (6-36)$$

式中 $T(\lambda)$ ——双单色仪的总透过率, $T(\lambda) = [\tau(\lambda)]_1 \cdot [\tau(\lambda)]_2 = [\tau(\lambda)]^2$;

$\frac{d\theta}{d\lambda}$ ——双单色仪的总角色散率。

σ , h 及 f' 等参数分别为单色器的出射光束截面积、出射狭缝高度及成像物镜焦距。由式(6-36)可知,在其它参数相同时,保持出射光束的光谱宽度 $d\lambda$ 不变,色散相加系统的辐射通量大于色散相减系统的。因为前者的总角色散率大于后者。

二、色散相加的双单色仪光学系统

色散相加的双单色仪可以由不同类型的单色器组合而成。图 6-17 是由两台棱镜单色器组成的棱镜式色散相加的双单色仪;图 6-18 是由两台光栅单色器组成的光栅式色散相加双单色仪。另外,由一台棱镜单色器与一台光栅单色器可以组合成混合式色散相加的双单色仪。

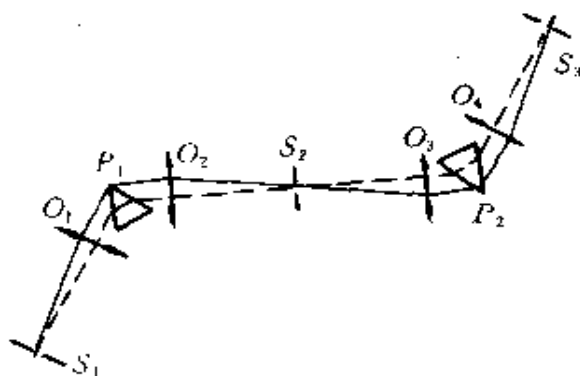


图 6-17 棱镜式色散相加的双单色仪

色散相加的双单色仪在扫描时,即由一个光谱区转到另一个

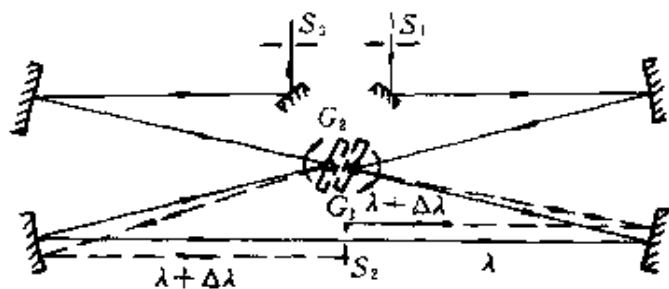


图 6-18 光栅式色散相加的双单色仪

光谱区时,必须使两个色散元件同时转动,其转动方向应满足以下要求:以逆向正常光路方向从第二单色器追迹不同波长光谱的排列,使这逆向光程在中间狭缝面上形成的光谱的排列

方向与第一个单色器正向光程在中间狭缝面上形成的光谱排列的方向相反,如图 6-18 所示。

色散相加的双单色仪,不但色散率相加,而且分辨率和光强均有提高。

三、色散相减的双单色仪光学系统图

色散相减的双单色仪与色散相加的双单色仪一样，可以分为

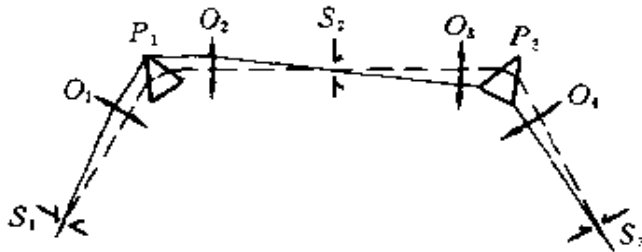


图 6-19 棱镜式色散相减的双单色仪

三种：棱镜式的、光栅式的和混合式的。由于混合式的色散相减的单色仪很难做到在整个工作光谱范围内实现色散完全相等，所以基本上不采用。前两种双单色仪

的光学系统分别示于图 6-19 和图 6-20 中。

色散相减的双单色仪的唯一优点是能有效地消除杂散光的干扰。它的理论分辨率和色散率均决定于单个的单色仪，而它的光强比单个单色仪还小，因为 $T = \tau^2$ 。

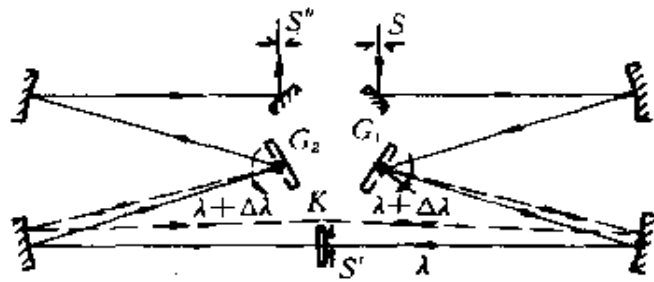


图 6-20 光栅式色散相减的双单色仪

色散相减的双单色仪的扫描方法有两种：同时转动两个色散元件或移动中间狭缝。

色散相减的双单色仪在扫描时同时转动两个色散元件的方向必须满足以下要求：第二个单色器逆向光程在中间狭缝面上形成的光谱的排列方向与第一个单色器正向光程在中间狭缝面上形成的光谱排列的方向相同。如图 6-20 所示。这种扫描方法对机械传动精度要求很高。

第二种扫描方法是将中间狭缝沿着第一台单色仪的焦面移动。此时，入射狭缝、出射狭缝和色散元件均不需转动。这种扫描方法很简单，对机械结构要求也较低，当需要采用快速扫描光

谱时，第二种方法比第一种方法具有显著的优越性，因为棱镜或光栅的快速转动是很复杂的。第二种扫描范围不宜过大，否则将需要加大物镜的直径或边缘光线被截。

四、双单色仪设计中的基本要求

①在双单色仪中，两个单色仪中的球差不能相减。在色散相加的双单色仪中，系统的总彗差为两个单色器彗差之和，在色散相减的双单色仪中，总彗差为两个单色器彗差之差；两个单色器的像散不能相互抵消，系统总像差可能很大。因此，在光学设计中应对每个单色器单独完成像差校正，使每个单色器的像差都在容限范围以内，才能保证系统总像差的要求。

②为了使通过第一台单色仪的光束全部顺利地通过第二台单色仪，第一台单色仪的出瞳必须与第二台单色仪的入瞳相重合，也就是说，第一个色散元件中心发出的光束必须通过第二个色散元件的中心。为了补偿光学、机械等误差的影响，可在中间狭缝的后面安置聚光透镜，用以调节瞳孔位置。

③色散相加的双单色仪在扫描时，必须保证两台单色仪的动态一致性，最好是采用一个机构来控制两台单色仪的有关运动。因为稍有不同，则被分解的光束就不能全部从出射狭缝射出，甚至会被中间狭缝全部挡住。对于这种双单色仪，它们的色散元件等光学零件必须保证一致，最好是采用完全相同的单色仪系统。色散相减的双单色仪在采用第一种扫描方法时，亦必须注意上述问题。

④双单色仪的中间狭缝与出射狭缝不应对光束有任何限制。色散相加的双单色仪的狭缝宽度应满足

$$a_2 \geq \gamma a_1 + b_1$$

$$a_3 = \gamma^2 a_1$$

式中 a_1 、 a_2 和 a_3 分别为三个狭缝的宽度， b_1 为入射狭缝 a_1 在中间狭缝上的像差宽度。

色散相减的双单色仪，一般采用色散全消的形式，谱线的宽度决定于入射狭缝与中间狭缝的宽度，出射狭缝的宽度要求满足

$$a_3 \geq a_1 \gamma^2 + b_2$$

式中 b_2 为入射狭缝在出射狭缝上的像差宽度。

⑤双单色仪比普通单色仪的结构复杂，对零件的要求也较严格。光学零件和机械零件较多，光路又长，所以机构的变动很容易引起有关零件相对变化，在设计时必须注意有关机械结构的稳定性。

另外，在激光喇曼光谱仪中，为了极有效地抑制杂散光，还可以采用三联单色仪，它是由三个单色器串联而成。如国产 RTI—30 型激光喇曼光谱仪中采用了三联平面光栅单色器。

第七章 分光光度计

分光光度计是分光仪器和光度计的一种组合。按工作光谱原理的不同，分光光度计可分为研究物质分子吸收光谱的分光光度计、研究物质中原子吸收的原子吸收分光光度计、研究物质分子荧光发射的荧光分光光度计和研究物质原子荧光发射的原子荧光分光光度计、研究分子喇曼散射光谱的喇曼光谱仪等。利用分光光度计进行定性和定量分析工作，具有分析精度高、测量范围广、分析速度快、分析试样用量少及不破坏、不改变试样的物理—化学特征等优点，在工农业生产及生化、医疗、环保等领域中得到了广泛的应用，成为探索自然、改造自然、发展科学技术和生产的有力工具。

§ 7.1 分光光度计的基本组成

研究分子吸收光谱的紫外—可见分光光度计及红外分光光度计是较早出现的分光光度计，其它多种分光光度计在工作原理和基本结构上都与分子吸收光谱分光光度计相类似。其典型组成部分有：光源和照明系统、单色器、试样室、探测器及其电源、放大器及光度测定、记录显示系统。

一、光源系统

分光光度计的光源系统由光源和照明系统组成。

在紫外区、常用的光源是氢弧灯和氘弧灯，氘灯的紫外光发射强度比氢灯强，常用于 190~360nm 的波长范围。在 360~2500nm 波长范围内常用钨灯作为光源。图 7-1 为氢灯、钨灯的光谱能量分布图。

在 $2\sim 50\mu\text{m}$ 的红外波段内,常用的红外光源是能斯脱和硅碳棒,其光谱能量分布如图 7-2 所示。能斯脱灯是一个圆柱形的长条,直径为 $1\sim 3\text{mm}$,长度为 $2\sim 3\text{cm}$,由稀土元素组成,通常与铂金属丝电极组合在一起。这种光源的工作温度为 1800K 左右,要求有很稳定的电源,灯棒的电压为 100V 交流(或直流)电

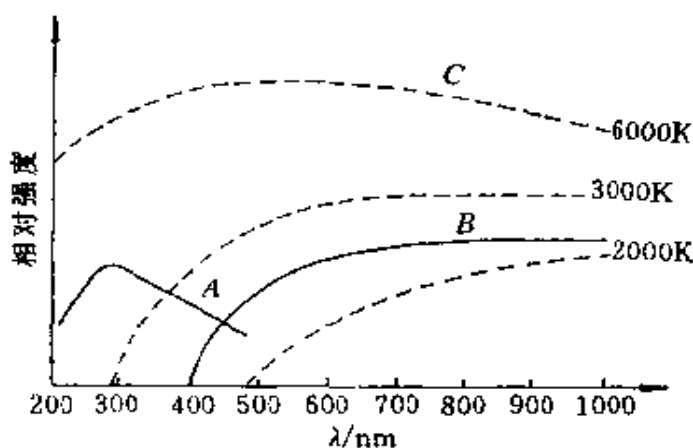


图 7-1 光源能量分布

A—氢灯; B—钨灯; C—不同温度下的黑体辐射

压,电流强度约为 $0.25\sim 1\text{A}$ 。能斯脱灯具有负电阻温度系数。冷却时,阻值很高,加上直流后尚不能起辉,只有当光源被两边的铂金丝电极预热到 1700°C 以上才能起辉发亮。能斯脱灯的成像宽度与缝宽相适应,能量可全部被利用。但它机械性能较差,易弯易脆。封在冷却水套内的能斯脱灯,其稳定性可达到 0.1% ,一般为 $1\%\sim 2\%$ 以内,寿命约为 $200\sim 300\text{h}$ 。

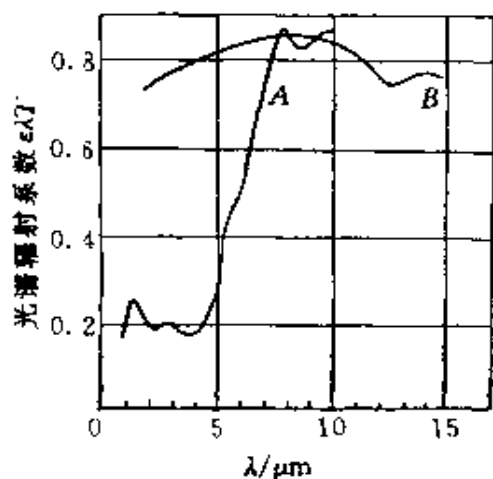


图 7-2 红外辐射光源

A—能斯脱; B—硅碳棒

硅碳棒也是一个圆柱细棒,直径为 $6\sim 8\text{mm}$,长度为 $5\sim 10\text{cm}$ 。在真空中其工作温度可达 2000K ,一般情况约为 1400K 。由于它比能斯脱粗,所以在照明狭缝时光能损失较大。但在机构性能和光能量的稳定性方面,都大大优于能斯脱。

另外,灼热的金属丝(如镍铬丝)也可以作为红外光源,但不理想,通常用于低值仪器中。高压汞灯在远红外区也是一种常

用的光源，以熔石英为灯壳，受热后发出大量的热辐射。

光源系统中的反射镜的作用是把光源发出的光线集中在单色器的入缝上，使整个狭缝照明均匀并充满单色器的孔径。对照明系统为单光束的仪器，只要求光源反射镜引入一个高通量的光束即可，对光源的成像质量要求不高。图 7-3 为二种单光束照明系统光路图。两个系统有一个共同点，即改变照明时光源不动。在图 7-3 (a) 中是移动平面反射镜 M_2 ，使由光源 H 照明改为光源 W 照明。在图 7-3 (b) 中，改变照明时只需转动球面镜 M 即可实现。 F 是为了消除杂散光的滤光片组，根据不同的光谱区可选用不同透过率曲线的滤光片。在光栅分光光度计中，滤光片主要是消除光栅光谱级次的重叠。

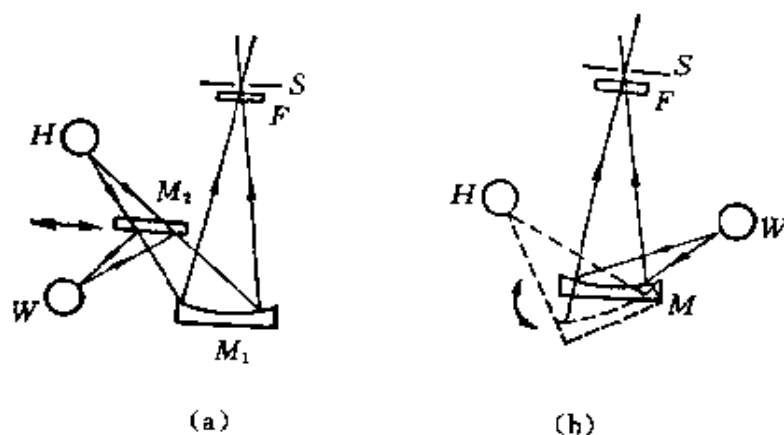


图 7-3 两种单光束光源系统

在双光束照明系统的分光光度计中，光源系统并不直接照明单色仪的狭缝，如图 7-4 所示。光度系统处于单色器和光源之间，而在光度系统中，有一个梳形减光楔，光源必须首先成像在减光楔上。减光楔通过光度系统要求清晰地成像在单色器的入缝上。

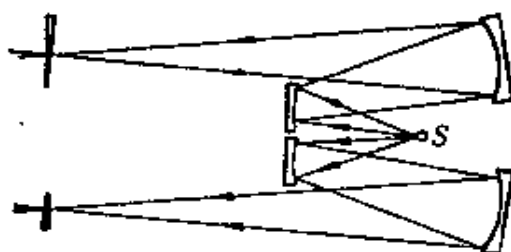


图 7-4 双光束光源系统

当减光楔上的光源像和狭缝上的减光楔的像带有彗差时，会使减光楔的锯齿像拖长，带来光度误差，在光学设计时，必须考虑彗差的补偿。

二、单色器系统

单色器是各类分光光度计的核心组成部分，仪器的主要光学特性和工作特性基本上由单色器决定。根据工作光谱范围、色散率、分辨率等性能指标的要求，可分别选用棱镜或光栅分光的单色器，双联单色器，也可采用滤色片分光的单色器等。

三、光度系统

紫外可见和近红外分光光度计的光度系统分为单光束和双光束两种。单光束的光度系统简单，如图 7-5 所示。在采用比较法测量样品的光谱透过率或反射率时，一种方法是在整个工作波段测定完标准后，再测样品，得出的结果进行比较；另一种方法是在待测的每一波长处标准和样品依次快速地替换，分别进行测量，进行比较。

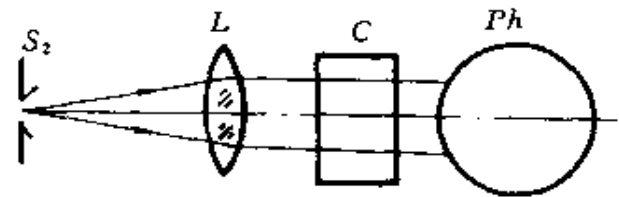


图 7-5 单光束的光度系统

单光路的第一种测量方法，由于两次测量标准及样品的时间间隔长，光源的不稳定，波长的重复性、接收系统的不稳定等因素，都会直接影响测量结果。第二种测量方法，虽能严格保持标准和样品完全相同的照明及测试条件，但却使样品和标准不断地处于运动状态，因此采用较少。现代的自动分光光度计多采用双光束法来实现比较测量。

图 7-6 所示是在紫外-可见和近红外分光光度计中常用的双光束光度系统。

对双光束光度系统的最基本要求是保持光路对称。即两光路

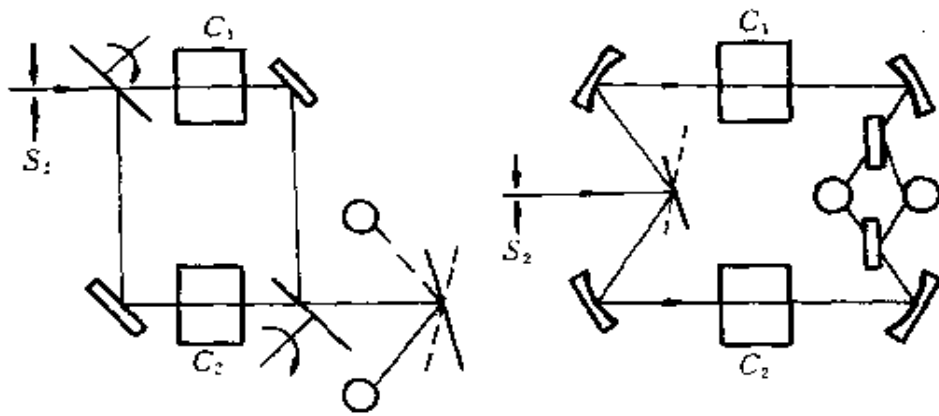


图 7-6 紫外—可见和近红外分光光度计中常用的双光束光度系统

中的反射次数和相应的反射角、透射次数和相应透射面的曲率以及射入接收器的角度和照射面积等，尽量要求做到对称，并且光路应尽量缩短，光学零件也应尽量减少。

红外分光光度计中光学系统的基本要求与紫外—可见分光光度计相同。但在光学平衡法测定中，应用减光器 W_1 改变参考光束的强度来实现零点平衡。为了校正仪器的 100% 透过率，在样品光路中设有减光器 W_2 。图 7-7 为红外分光光度计的光度系统图。

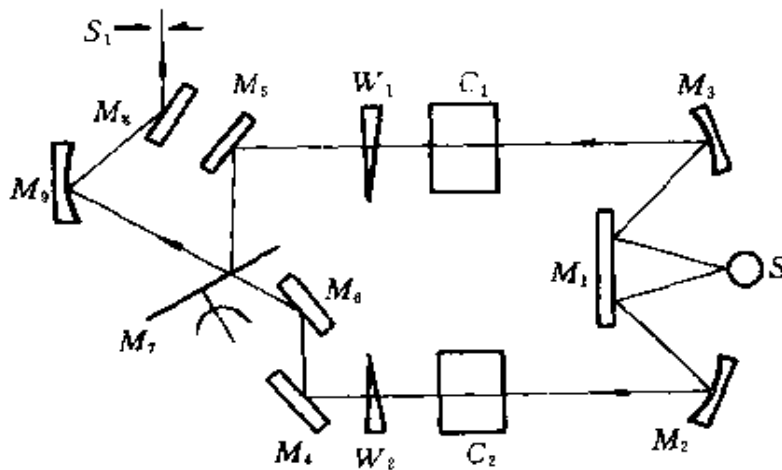


图 7-7 对称式红外分光光度计光度系统

在红外分光光度计中，光度系统往往布置在单色器前面。这是因为红外接收器是一个热辐射接收器，如果光度系统放在单色

器出缝后面，则接收器接收的热量不仅是单色器出射的波长，而且包括光学系统中所有光学元件的热辐射，这时，接收器接收到的热辐射将大大超过真实讯号。当光度系统放在单色器前面时，只有通过光度系统的调制光才能被接收器接收，即接收器所反应的讯号，仅与样品和标准有关。

在紫外分光光度计中，光度系统常安排在单色器出缝后面，以防止样品受到过强的紫外线照射而产生荧光或其它光化学反应等。同时由于紫外接收器常采用对试样本身或光学系统的红外辐射不敏感的光电倍增管，故不会因此而产生测量误差。

四、接收放大系统

接收部分的光学系统要求能把单色器出射的光束全部会聚到接收器的靶面上，使光信号全部转换成电信号。由于光电倍增管的接收面积大，因此对光学系统的像质要求不高，采用一般的聚光镜即可。对于红外接收器，例如热电偶接收器，因其响应与接收面积的平方根成反比，为了提高响应率必须采用很小的接收面积（如宽为 0.2mm，长为 2mm）。对于这样小的面积，要求光线能很好会聚。如果用一块凹面反射镜把出射狭缝的缩小像投射到接收面上，缩小比例约为 1:10，这就要求反射镜十分靠近接收器并在较大的离轴位置上，才能避免遮住入射光。此时，必然会产生像散，使光线散焦超过接收面积，使光能量受到损失。为改善这一情况，可采用椭圆面反射镜来减小像差，或将接收器放在反射镜的光轴上，如图 7-8 (a) 与 (b) 所示。也可用反射镜和透射镜结合的方法，如图 7-8 (c) 所示。有些热电偶在接收窗上装的透镜窗就起这个作用。

在分光光度计中常用的辐射接收器按其探测机理不同可分为光电接收器及热电接收器二种。

光电倍增管是利用外光电效应与多级二次发射体相结合而制成的光电器件。前者作为电子产生的元件，后者作为电子放大元

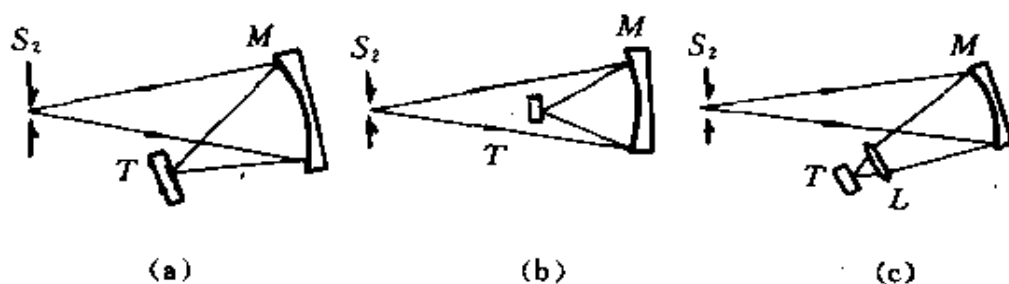


图 7-8 红外接收器的光学系统

件，其积分灵敏度远远超过充气光电管，而且它又与真空光电管一样有很好的线性关系，是紫外和可见区的极灵敏的探测元件，目前应用很广。表 7-1 所列是部分国产光电倍增管性能参数。

表 7-1 部分国产光电倍增管性能参数

型号	级数	阴极材料	光谱范围 /nm	峰值 波长 /nm	阴极 灵敏度/ ($\mu\text{A}/\text{lm}$)	阳极 灵敏度/ (A/lm)	暗电流 / nA	上升 时间 / ns
GDB-100	9	K-Cs-Sb	190~650	400	65	30	7	2
GDB-110	9	K-Cs-Sb	170~650	300	65	30	1	2
GDB-153	9	Ga-As-Cs	190~950	400	250	10	0.4	2.2
GDB-159	9	Na-KCs-Sb	190~850	400	80	100	50	2.5
GDB-203	10	Na-KCs-Sb	310~850	450	100	10	2	2.7
GDB-223	10	K-Cs-Sb	300~670	400	80	30	1	3.2
GDB-239	11	Ag-O-Cs	300~1190	770	30	1	200	5
GDB-404	9	Na-K-Cs-Sb	310~850	450	150	10	0.5	15
GDB-441	11	Ag-O-Rb-Cs	300~1150	770	30	10	80	14
GDB-413	11	K-Cs-Sb	300~670	400	70	100	10	15
GDB-423	11	Sb-Na-K-Cs	300~850	420	60	10	30	12

室温下的光敏电阻结构简单、体积小。但是它的光谱灵敏范围很窄，选择性较强。在分光光度计中，只有在 $0.7\sim 3.5\mu\text{m}$ 的波段内是采用硫化铅光敏电阻。表7-2列出了几种光敏电阻的光谱灵敏度。

表 7-2 光敏电阻的光谱灵敏度

材 料	最大波长位置 $/\mu\text{m}$	长波边界 $/\mu\text{m}$	温 度
CdS	0.52~0.6	1	室温
TiS	0.5 和 1.05	1.4	室温
BiS	0.7	1.2	室温
PbS	2.1~2.7	3.5~4	室温
CdSe	0.77	1.2	室温
PbSe	2.3 和 3.4	5.5	室温
PbSb	4~4.5	5	室温
IbSb	6	8	室温
Ge 掺 Au	5	10	65K
Ge - Si 掺 Au	7~8	15~16	50K

光电池是利用半导体材料受外界辐照时形成电势差的大小与入射通量的强弱成一定比例来进行光电检测的。光电池的积分灵敏度比光电管大100多倍，主要用于可见光谱区和近红外光谱区。几种光电池的光谱灵敏度如图7-9所示。

将热能直接或间接转变成电能的接收器称为热电接收器。在光谱仪器中应用最广

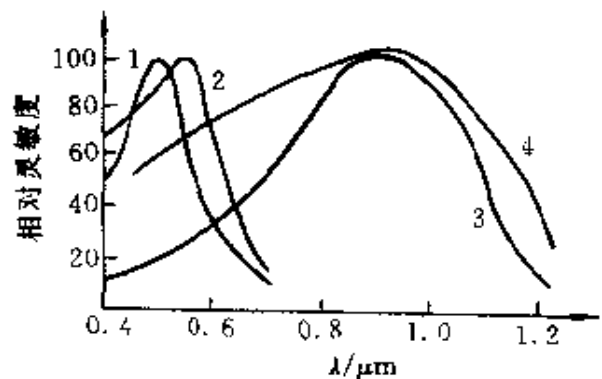


图 7-9 光电池的光谱灵敏度
1— Cu_2O ；2— Se ；3— Ti_2S_2 ；4— Ag_2S

泛的热电接收器有真空热电偶、高莱探测器和热释电探测器等。表 7-3、表 7-4 与表 7-5 分别列出了几种红外探测器的主要性能及工作参数。

样品和标准的光度信号进行双光束的比较法测量时，光电信号处理方式分为光学零位平衡法和电学比例记录法两大类。

表 7-3 几种红外探测器的主要性能

红外探测器 类型	灵敏度/ (V/W)	时间常数 /s	接收面积 /mm ²
真空热电偶	2	3×10^{-2}	2×0.2
测热辐射计	3700	2×10^{-2}	1×1
高莱池	2×10^5	1.5×10^{-2}	7
热释电探测器	3×10^3	4×10^{-2}	5

1. 光学零位平衡法测量

图 7-10 所示为一种红外分光光度计光学零位平衡法测量原理图。

从光源 S 发出的红外光辐射被两块相同的反射镜 M_1 和 M_2 分成对称的两束光束，经 M_3 和 M_4 聚焦于两个试样池 C_1 和 C_2 的中心。由于放在 C_1 和 C_2 中的待测试样和参考试样具有不同的光吸收特性，两束透射光的强度不同，因而最终通过滤光片 F 到达探测器热电偶 B_0 上的光能量不同，热电偶输出的交变光电信号与两束光的强度差别相应。信号经电子系统放大、检波、滤波、伺服放大后，变成伺服电动机的驱动信号，由它带动参考光束中的光楔 W 移动。光楔上具有若干条楔形通光缝隙，其通光面积随其与光束的相对位置变化而变化。因此，光楔在参考光束中作垂直光轴方向移动时，透过光楔的光能量随之变化。若光楔在伺服电动机带动下移动到某一瞬间位置、透过光楔的参考光束强度正好与待测试样吸收后的测定光束强度相等，即两光束强度差等于零

表 7-4 红外(量子)探测器的功率参数和工作参数

材 料	类 型	探测器 工作温度 T_a/K	方块电阻 R_D/Ω	时间常数 $\tau/\mu s$	探测率 D^* (500K) $/cm \cdot W^{-1} \cdot Hz^{1/2}$	波长范围 $\lambda_0/\mu m$	探测率 D^* (λ_0) ^④ $/cm \cdot W^{-1} Hz^{1/2}$
Si	PV ^②	295	10^6	0.5	5×10^6	0.6~1	2×10^{13}
Ge	PV	295	2×10^5	0.1	8×10^7	0.9~1.7	5×10^{11}
PbS	PC ^①	295	10^4	200~800	8×10^8	1.2~2.8	1.5×10^{11}
InAs	PV	77	5×10^5	0.5	1.2×10^{10}	1.8~3.8	7×10^{11}
PbSe	PC	195	(5~20) $\times 10^6$	30~70	8×10^9	2~5.3	4×10^4
InSb	PC	77	(2~10) $\times 10^3$	≈ 6	4×10^{10}	3~5.4	2×10^{11}
InSb	PV	77	$10^4 \sim 10^5$	< 1	4×10^{10}	2~5.4	2×10^{11}
InSb	PEM ^③	1.6	$< 5 \times 10^3$	< 1	5×10^{10}	150~10 000	1×10^{12}
Ge : Hg	PC	27	10^5	< 0.2	2×10^{10}	6~14	5×10^{10}
Ge : Cu	PC	4.2	10^5	0.05	2×10^{10}	15~27	5×10^{10}
Ge : Zn	PC	4.2	2.5×10^5	< 0.01	1.5×10^{10}	7~40	5×10^{10}
Ge : In	PC	4.2	5×10^6	< 0.1	2×10^{10}	10~140	7×10^{10}

① PC—光电探测器(光敏电阻)。② PV—光电二极管, 光电池。③ PEM—光磁探测器。④ λ_0 —峰值波长。

表 7-5 红外(非量子)探测器的功率参数和工作参数

材 料	探测器 工作温度 T_a/K	方块电阻 R_0/Ω	时间常数 $\tau/\mu s$	探测率 $D^*/500K$	波长范围 $\lambda_m(\mu m)$	探测率 D^* (λ_0) $/cm \cdot W^{-1}Hz^{1/2}$
测辐射温差电偶	300	1~10	$10^4 \sim 10^5$	$(3 \sim 12) \times 10^8$	1~45	$(6 \sim 15) \times 10^8$
温差电堆	300	100	$10^3 \sim 10^4$	$(1 \sim 3) \times 10^9$	1~40	$(1 \sim 3) \times 10^9$
热敏电阻测辐射热计	300	$(0.5 \sim 5) \times 10^6$	$10^3 \sim 10^4$	8×10^8	0.2~40	8×10^8
热释电探测器(TGS)	320	6×10^{10}	2×10^3 $\sim 4 \times 10^4$	5×10^8	2~50	2×10^8
热释电探测器(SBN)	343	10^{12}	2×10^2	2×10^9	4~200	4×10^9
液晶探测器	317	-	10^4	2×10^7	$\sim 10 \pm 6$	2×10^7
InSb-测辐射热计	4.2	-	< 1	6×10^9	60~300	6×10^{12}
OEN-探测器	300	-	10^3	2×10^7	3~20	4×10^7
高莱管	-	-	2×10^4	2×10^9	5~1000	8×10^9
超导测辐射热计(CNbN)	16	0.2	5×10^2	6×10^8	1~1000	6×10^8
超导测辐射热计(碳精)	2.1	1.2×10^5	10^4	3×10^{12}	40~800	5×10^{12}
超导测辐射热计(锗)	2.1	1.2×10^4	4×10^2	3×10^{11}	5~2000	8×10^{11}

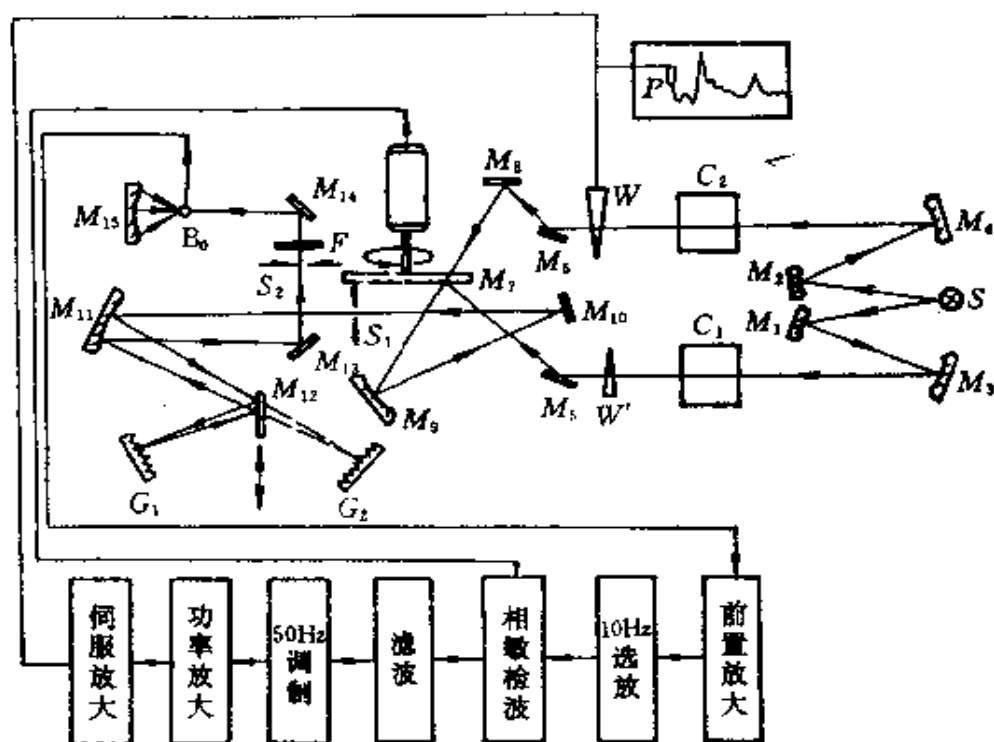


图 7-10 光学零位平衡法测量原理图

时，两光束平衡，热电偶 B_0 的输出也等于零，伺服电动机不再转动，光楔停止移动。仪器中与光楔运动同步的记录笔 P 也随光楔运动，因此记录笔在记录纸纵坐标方向上的移动方向和移动量直接反映了待测试样与参考试样在该工作波长下的吸收率差别，实际上反映了待测试样的透射率大小。放在试样光束中的另一个光楔 W' 是用于调整双光束对称性的，不参与试样光谱的测定过程。仪器工作时，波数扫描电极带动波数凸轮、波数指示器和记录器一起转动。随着记录器的移动形成记录纸上的横坐标—波数轴。波数凸轮转动时通过杠杆推动光栅绕其转轴转动，使不同波数的红外光辐射依次通过单色器出射狭缝投射到探测器 B_0 上。仪器的机械传动系统保证了光楔—记录笔、波数凸轮—光栅和波数指示器—记录器相互之间严格的同步运动。最终在记录纸上记录下以波数为横坐标的待测试样的百分透射率（纵坐标）变化曲线—待测试样的红外吸收光谱图。

双光束光学零位平衡式分光光度计可自动记录样品的吸收光谱曲线,自动消除光源发射不稳定性、探测器灵敏度变化、电子放大系统零点漂移和增益系数波动等因素对检测结果的影响,提高测试精度和测试数据的再现性。但是,由于光楔移动具有一定的惯性和滞后性,造成系统的响应速度不可能很高,对变化极快的光电信号有滞后和畸变。该方法的另一缺点是当样品吸收很强、试样光束透射率很低,则光楔移动必须使参考光束透射量也减得很小才能达到光学零位平衡,此时探测器放大系统处于极低信号电平工作状态,信噪比极差,因此光学零位平衡系统测定高吸收试样时测定精度低、数据可靠性差。

2. 电学比例记录法测量

电学比例记录法测量仪器中,不用减光楔控制参考光束的强度去达到双光束的强度平衡,而是分别地直接测出试样光束和参考光束的强度,然后经过电子学系统处理,求得两者的比率,记录待测试样相对于参考试样的吸收率变化曲线。

为把试样信号与参考信号分离开,不同的仪器采用不同的方法:有的采用两个转速不同的调制盘(斩光器)分别置于试样和参考光束中,使两束光形成的光电信号受到不同频率的调制,然后由电子系统进行鉴频检出;也有些仪器只采用一个调制盘,但采用同步信号线路,根据两个光束相应的同步开关信号分时解调出试样信号和参考信号,然后再作比例记录。

如图7-11所示,装在调制盘一侧的同步信号发生器(电灯泡、调制盘上的小孔、光敏二极管组成)可给出相应的同步开关信号。透过参考池和试样池的光束由探测器(在短于700nm的波长区采用光电倍增管B、波长大于700nm时改用PbS光敏电阻)变成相应的参考信号R和试样信号S。馈送到前置放大器的两种信号经放大后分别经过100%控制电位器和100%线补偿单元输送到试样放大解调线路和参考放大解调线路。这两个放大解调线路同时还接收同步信号发生器一方波发生器送来的位相相反的同

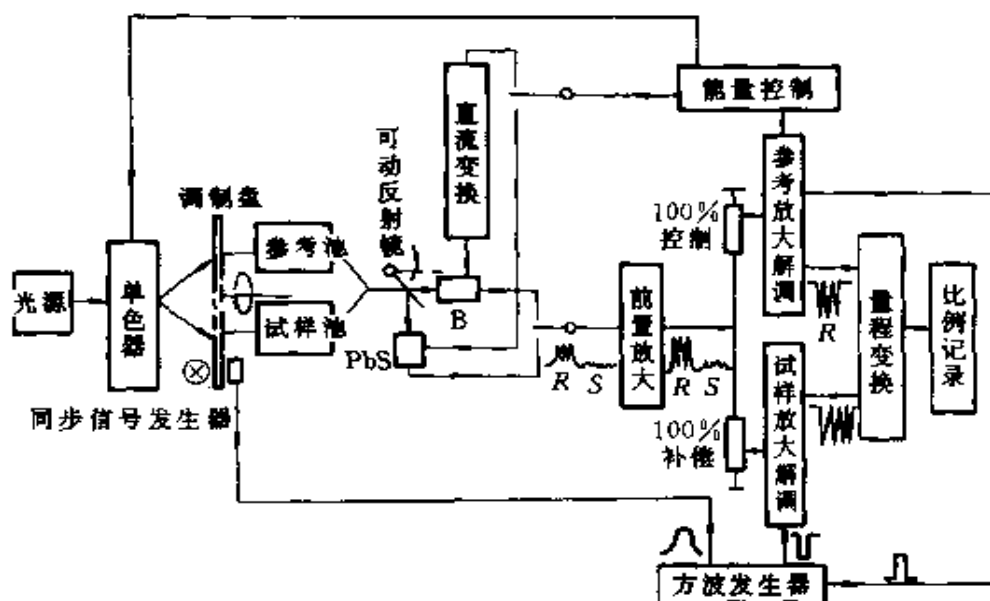


图 7-11 电学比例记录法测量原理图

步方波信号，使试样放大解调线路的输出只包含试样光束强度变化信号、参考放大解调线路的输出只包含参考光束强度变化信号。两个已被分离的信号经量程变换线路后送到比例记录系统进行运算和记录，就可在记录纸上获得被测试样的透射率（或吸光度）曲线。在这种电学比例记录系统中，为保证测定精度，必须使参考光束的信号强度保持恒定，即当光源发射率、单色器光谱透射率、探测器光谱响应灵敏度以及外电源电压、温度、压力、湿度发生随机变化时，参考光束信号强度应恒定不变。所以，仪器中必须设置 100% 能量控制系统，把参考放大解调线路输出信号的变化随时与标准直流信号加以比较，比较结果（即参考光束信号的变化值）同时馈送到直流变换单元和狭缝伺服单元，并据此自动改变光电倍增管的工作负高压值或硫化铅光敏电阻的偏置电压值，并且拖动狭缝伺服电动机、自动改变狭缝宽度，最终使参考放大解调信号强度随时能保持恒定。

电学比例记录式双光束系统电子学系统复杂，需要高增益低噪声放大器件和稳定性高的电路设计。随着电子技术的发展，该

种测量方法将成为新型仪器的发展方向。

五、计算机技术在分光光度计中的应用

现代的分光光度计是光、机、电、算相结合的测试设备。计算机已成为分光光度计的重要组成部分，它的主要作用包括自动控制、数据处理和数据检索等。

1. 计算机使仪器实现自动控制

①仪器自我诊断、故障原因、部位的判断和指示：仪器开机后，可以在1~2min内自动地按专门的程序逐项检查各部分的工作状态，并把检测所得的各项工作状态参数与内存的正常参数值进行对比。当发现某项参数或仪器某部分有不正常现象时，即自动停止搜索程序，同时发出故障警报，直至操作者或维修人员排除故障后，转入正常工作状态。

②实现分析测试过程的自动控制：这一过程包括仪器工作方式、控制自动进样系统、自动更换适用的分析试剂，自动稀释样品，自动冲洗试样池，自动监测、补偿和平衡会影响测定结果的环境条件（如温度、湿度、气压等）的波动，自动启动或关闭相关的附属设备（如空气压缩机）或外围设备（如记录仪）。

③实现最优化控制：自动地按预先内存的最佳数学模型，实现对仪器的最优化控制，确定最适当的工作参数（如狭缝宽度、波长、扫描速度、记录笔响应速度、记录纸走纸速度），自动寻找谱线峰值波长位置，自动修正偏差值。

2. 数据处理

(1)对仪器刚测得的光谱数据，相对于上一次测得的数据或预先存贮在计算机内的标准光谱数据、参考试样光谱数据、基线校正数据等进行数学运算。

(2)计算机系统可对测量的光谱曲线进行一阶、二阶或更高阶的微分运算，从而获得导数光谱。

(3)对复杂试样或在外界干扰严重的情况下进行光谱测定

时，信噪比很差，计算机可控制光谱仪器在需要的波长范围内进行重复扫描，多次获取重复信号，然后累加平均处理，从而在相当大程度上消除随机性的噪声信号，提高分析灵敏度和测试精度。在不能或不希望进行重复扫描光谱的情况下，可对一次扫描光谱数据按一定的数学方法进行平滑处理。

④自动寻找吸收（或发射）峰，扫描完成后，计算机内存中就已存下所有光谱曲线极值点数据。

⑤大量数据的快速运算和交流。

⑥记忆、存贮参考试样光谱数据、标准试样光谱数据或分析测定过程确定的工作曲线数据。

⑦自动完成基线校正工作。

3. 光谱检索和光谱数据站

(1) 光谱检索

把待测的未知试样放在仪器上进行光谱扫描后，计算机系统即自动按照一定的程序对所获得的试样光谱数据进行运算、整理、分析，找出若干特征信号数据，与库存的各种已知物光谱数据快速地逐一进行对比、检索，根据检索结果能很快判断出该试样是什么物质或混合物，或是给出该物质可能的结构、配方等。

(2) 数据站

建立设备数据站，具有数据处理、增强微弱信号、校正倾斜基线、抑制噪声影响、谱图检索及自动定量定时分析等功能。

§ 7.2 分光光度计的基本性能

分光光度计的基本性能指标主要有以下各项：波长准确度及波长重现性、分辨率、光度准确度、光度线性及 100% 线平直度、杂散辐射的强度及系统的信噪比等。

一、波长准确度及波长重现性

波长准确度(或波长精度):是指仪器波长指示器上所指示的波长值与仪器此时输出的实际波长值之间的符合程度。可用二者之差(即波长误差)来衡量其准确性。

波长重现性:在对同一个吸收带或发射线进行多次测量时,峰值波长测定结果的一致程度称为波长重复性。通常取测定数据中的最大值与最小值之差作为重复性误差。

波长误差来源于色散元件传动机构的运动误差、波长度盘的刻划误差、记录纸的印刷误差或安放误差、狭缝中心偏移和装调误差等。而波长重复性则取决于上述各机构中间隙的稳定性。

分光光度计中波长误差对光度测定精度影响很大,因为任何分光光度计定量分析工作是依靠在一定波长下测量吸收值来完成的。根据化学分析测定的实践,一般波长相对误差 $\Delta\lambda/\lambda$ 在 0.1%~0.2% 时是可以允许的,因此普通分光光度计如能在全波段范围内达到 0.5nm 的波长精度,即可满足化学分析的要求。

为了检查或标定分光光度计的波长精度情况,通常可采用具有已精确测定有准确波长(波数)值的发射线或吸收峰的基准物质。在紫外至可见区,最方便的波长基准是低压汞灯的发射线或钛玻璃或苯蒸汽的吸收线。

表 7-6 列出了低压汞灯可发射的光谱线,表 7-7 列出了氧化钛玻璃的吸收峰。

在近红外区,可以采用高压汞灯的发射线(如表 7-8 所示)或 1, 2, 4-三氯苯的吸收光谱(如表 7-9 所示)做为基准来测量仪器的波长精度。

在中红外 2~15 μm 区域内,最方便的是采用厚度为 0.03~0.05mm 的聚苯乙烯薄膜的吸收峰(表 7-10),但也可以采用茚(Indene)的吸收光谱。

表 7-6 汞弧灯的谱线波长及获得这些吸收峰的测定条件

编 号	波长/nm	编 号	波长/nm
1	253.65	7	404.66
2	296.73	8	407.78
3	302.15	9	435.84
4	313.16	10	546.07
5	334.15	11	576.96
6	365.01	12	579.07
仪器测定条件	扫描速度:0.25nm/s 狭缝宽度:0.03mm 光谱狭缝宽度:0.10~0.15nm		

表 7-7 氧化钛玻璃的吸收波长

编 号	波长/nm	编 号	波长/nm
1	279.4	7	453.2
2	287.5	8	460.0
3	333.7	9	484.5
4	360.9	10	536.2
5	385.9	11	637.5
6	418.7		
仪器测定条件	扫描速度:1nm/s 狭缝宽度:0.025~0.105mm 光谱狭缝宽度:0.10~0.40nm 样品厚度:2.6mm		

表 7-8 高压汞灯的发射波长

编 号	波长/ μm	编 号	波长/ μm
1	0.6907	7	1.5295
2	1.0140	8	1.6921
3	1.1287	9	1.7073
4	1.3570	10	1.7110
5	1.3673	11	1.9701
6	1.3950	12	2.3253
仪器测定条件	扫描速度: 1nm/s 狭缝宽度: 0.2mm(对 2.3 谱线)0.5mm(对其 它线)		

表 7-9 1,2,4-三氟苯的吸收波长

编 号	波长/ μm	编 号	波长/ μm
1	1.6606	5	2.4374
2	2.1526	6	2.494
3	2.3126	7	2.543
4	2.4030		
仪器测定条件	扫描速度: 2.5nm/s 狭缝宽度: 0.21~1.80mm		

表 7-10 聚苯乙烯薄膜的吸收波长

编 号	波数/cm ⁻¹	波长/μm	编 号	波数/cm ⁻¹	波长/μm
1	3027.1	3.3026	8	1583.1	6.3150
2	2924.0	3.4190	9	1181.4	8.4622
3	2850.7	3.5070	10	1154.3	8.6609
4	1944.0	5.1426	11	1069.1	9.3511
5	1871.0	5.3433	12	1028.0	9.7250
6	1801.6	5.5491	13	906.7	11.026
7	1601.4	6.2428	14	698.9	14.304
仪器测 量条件	扫描速度:10cm ⁻¹ /min(400~2000cm ⁻¹) 200cm ⁻¹ /min(2000~4000cm ⁻¹) 光谱狭缝宽度:1.7~2.7cm ⁻¹ 样品厚度:0.04mm				

二、分辨率

分光光度计的分辨率是指仪器对于紧密相邻的峰（吸收或发射）可分辨的最小波长间隔，是衡量分光光度计性能的重要指标之一。它是分光光度计质量的综合反映。单色器输出的单色光的光谱纯度、强度以及检测器的光谱灵敏度等是影响仪器分辨率的主要因素。前二者取决于仪器的光学设计，特别是单色器的性能如线色散（线色散的大小是决定分辨率的最主要因素）。

光谱带宽是指检测器检测到的光能量为峰值之半的两点间的波长间隔 $\Delta\lambda$ （或波数间隔 $\Delta\nu$ ）。它是由线色散率倒数与狭缝宽度的乘积、狭缝曲率失配、离焦量及衍射增宽等因素综合效果决定的。光谱带宽越大，则分辨率越差。

分光光度法的定量基础是比耳定律，吸收与浓度成线性关系只能对单色光而言，仪器的单色性差对测量结果产生直接影响。

分光光度计实际分辨率的测试方法很多，基本原理是观测最小可分辨波长（波数）间隔，或以光谱扫描记录法测定某根谱线的半宽度。在实际工作中，还常用不同元素的若干特征谱线组来衡量紫外-可见分光光度计的实际分辨率。例如，观察波长为265nm附近的汞三线（Hg265.20nm、Hg265.39nm、Hg265.51nm）、310nm附近的汞双线（Hg313.18nm、Hg313.16nm）、365nm附近的汞三线（Hg365.02nm、Hg365.48nm、Hg366.29nm）、580nm附近的汞双线（Hg577.0nm、Hg579.0nm）、590nm附近的钠双线（Na589.0nm、Na589.6nm），等等。

在红外分光光度计实际分辨率的检测中，常用0.1mm厚的聚苯乙烯薄片，观测在 3000cm^{-1} 附近分辨其七个吸收峰的情况，或在 1000cm^{-1} 附近能否清晰分辨出100mm程长氨气的以下吸收峰： 992.6cm^{-1} 和 991.7cm^{-1} 、 1074.1cm^{-1} 和 1072.6cm^{-1} ；液态萘在 $500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 范围内有许多清晰、尖锐的吸收峰，所以也常被用于考核红外分光光度计的实际分辨率。

在原子吸收分光光度计中，则常常根据仪器能否清晰地分辨开镍元素在232.0nm附近的三重线组（以其中两个峰的分辨情况—凹陷深度作为尺度）来评价仪器的实际分辨率。

三、光度精度和光度重现性

光度准确度是指仪器在吸收峰值上读出的透射率（或吸光度）与已知真实透射率之间的偏差。该偏差越小，说明读数越准确、可靠，即光度准确度越高。

光度重复性是指同一操作者在一次开机中连续重复测定某一吸收峰值的透射率之差。该差值越小，说明光度重复性越好。

光度线性是指仪器光度测量系统对于照射到接收器上的光辐射功率与系统的测定值（读数）之间符合线性关系的程度。光度线性越好，表示光度准确性越高，也就是表明仪器能按准确的比例反映入射辐射的变化。

为了检定光度准确性，必须有一定的标准样品。自从分光光度计问世以来，已发表了许多测试方法和参考标准，其中有的已成为某些国家的正式标准。特别是美国国家标准局出版的刊物及报告中已先后发表了许多测试方法和参考材料，一类是标准溶液法；另一类是滤光片法。

1. 标准溶液法

(1) 碱性铬酸钾溶液法 美国国家标准局 (National Bureau of Standard) 推荐用分析纯铬酸钾和 0.05N 氢氧化钾溶液检验仪器的光度特性。这种混合溶液在紫外-可见光区各波长处的透射率和吸光度数值已经过反复严格的测定，可作为准确的标准数值。

(2) 酸性重铬酸钾溶液法 用重铬酸钾和 0.1N 硫酸配制成浓度为 0.06006g/L (或其他标准浓度) 的酸性重铬酸钾溶液也可作为紫外-可见光区的标准光度试样。

(3) 硫酸铜溶液法 也是用于近紫外至可见光区的标准光度试样。

2. 标准滤光片法

常用的标准滤光片有灰色玻璃滤光片和有色玻璃滤光片两种。灰色滤光片法由于其透射率-波长曲线变化很小、很平坦，所以这种滤光片 (常称之为中性滤光片) 在不同波长处的吸收度变化很小，对仪器的波长精度、光谱带宽、杂散光波长分布等方面的要求不高，应用很方便。经过严格、准确标定吸光度 (或透射率) 的中性滤光片组 (例如由美国 NBS 标定、出售的) 常常被用作标准光度检测标准，具有准确、稳定、方便等优点。

3. 光度线性检查方法

在分光光度计中测得的光度数据都是一个相对值。它都是相对于 100% 或 0% 而言的，而 100% 和 0% 是自由设定的。因此，如果一个光度系统的响应在 0%~100% 范围内是线性的，我们就可以认为光度读数是正确的。

检查光度线性的方法大致可分为溶液稀释法、试样池厚度法、

中性滤光片法、光叠加法和旋转扇形板法等。

(1) 溶液稀释法

采用适当的标准溶液，按一定间隔（比例）稀释成许多份不同浓度的测试液，在选定的波长处逐份进行测定，获得一系列吸光度（或透射率）值，根据浓度-吸光度（或透射率）关系曲线上的线性范围，可找到仪器的线性工作范围。

(2) 改变试样池厚度法

利用厚度可变的精密变厚试样池，采用改变试样层厚度（改变吸收光程长度）的方法获得一系列测定值，也可求得仪器线性工作范围。由于这方法是对同一波长而不同厚度的测试液进行测定的，因此不会引入多次稀释而不可避免的稀释误差。

(3) 中性滤光片法

利用多片中性滤光片逐片测定和分次、分别迭加测定的方法，来判定仪器的光度线性。此方法不但可以求出仪器的光度线性范围，而且可求得在不同光度值下仪器的线性偏差值，在实际分析工作中可用这些偏差值对仪器测定值进行修正。

(4) 光叠加法

前述检查分光光度计光度准确度和光度线性的一些方法中，其测定结果有的与制备技术有关，有的与传递基准有关。因此，严格说来，这些方法是不够严密的。

采用光叠加法可以避免仪器之间的传递误差，也与样品的制备技术无关，并可用于整个光度范围。它是一种以物理原理为基础的测定方法。

如果仪器试样室中光束截面上的照度均匀，可采用带有二个位于不同位置的小孔的专用孔规进行光度线性检查。分别挡住一个孔、两个孔或使两孔都通光，可获得相当于50%、0%和100%的透射率读数。如果仪器线性好，则只开A孔或B孔时的读数 $I(A)$ 、 $I(B)$ 之和应等于两孔都开时的读数 $I(A+B)$ 。若 $I(A) + I(B) \neq I(A+B)$ ，就表明仪器线性不佳。采用改变光源

强度、改变狭缝宽度、插入中性滤光片等方法，可有目的、定量的改变光束截面上的照度，从而可获得不同光度范围下的仪器线性偏差值。

(5) 旋转扇形板法

旋转扇形板法最适用于红外分光光度计的光度线性检验。它既不受波段范围的限制又不要求均匀的光束截面。

分别将不同透射率的扇形板放在样品光束中，用电机带动，切光频率大于 200 次/秒即可。将各点所测得的透射率与真实值比较，并且求出各点的线性偏差。在一个圆盘上有四个相同的开口角（是为了提高切光频率），用万能工具显微镜测定开口角度，将四个开口角度取平均值后除以 90° ，即为这块扇形板的真实透射率。假设开口角度的测量精度为 $\pm 1'$ ，则对透射率的影响为 0.01%。这对于检查 0.5% 光度精度的仪器来说是足够了。一套扇形板至少有 9 块，其透射率分别为 10%、20%、30%……90%。

四、杂散光及其检查方法

杂散光可以分成二种形式，一种是杂光波长与测定波长相同。它是由于测定波长因种种原因偏离正常光路，在不通过样品的情况下，就直接射到光电接收器上。引起这种杂光的原因是由于光学、机械零件（包括样品本身）的反射和散射所引起。这种杂光可以通过一个对测定波长不透明的样品来检查。第二种杂光是指测定波长以外的偏离正常光路到达接收器的光线。它通常是由光学系统中的缺陷所引起，如不必要的反射面、光束孔径不匹配、灰尘的散射、光学表面擦痕、光学系统的像差、不均匀色散等都会降低光线的单色性，也就是使杂光增加。仪器光源系统设计不良，机械零部件加工不良，位置错移，仪器内壁防眩黑漆脱落等等也是造成杂光的原因。通常我们所指的是第二种杂光。

设 I_s 为测定波长以外的杂散光能量，有用测定波长能量为 I_0 ，测定到的总能量 $I_t = I_0 + I_s$ 。则 $r = I_s / I_t$ 称为杂光强度。

按照比耳定律，在有杂散光时，则

$$\begin{aligned} A &= -\lg \frac{I + rI_0}{I_0 + rI_0} \\ &= -\lg \frac{\frac{I}{I_0} + r}{1 + r} = -\lg(T + r) + \lg(1 + r) \end{aligned}$$

由上式可知，随着试样的吸光度增大，杂散光的影响就愈加严重。

分光光度计杂散光强度的测量，通常采用在规定波长下几乎完全不透明的溶液或滤光片插入仪器，检测仪器给出的透射率值。紫外区可用 NaI 溶液测定波长为 220nm 处的杂散光，在可见区可用各种有色玻璃截止滤光片。

五、100%线的平直性

分光光度计 100%线和 0%线的平直性是仪器重要性能指标之一。在高吸收时，0%对读数的影响较大；在低吸收时，则 100%影响更大些。经研究，如仪器 0%线有一格误差，则在 5%透射率处产生 8%的相对误差，而 100%线有一格误差时，可在 90%透射率处产生 8%的相对误差。

100%线的检查是很方便的。当参考和样品光束皆为空白时，在起始波长处将记录笔调到透光率为 95%~98%的范围内，然后进行全波段扫描，并观察记录下的平衡线的起伏漂动情况。最大漂移量与起始点之差即为 100%线不平直度，通常允差为 1%~2%。

六、噪声

噪声（100%线噪声和 0%线噪声）是信号随时间而无规则变化。噪声测量的方法是在规定波长和规定缝宽下，扫描 100%线和 0%线数分钟，并量取最大的峰—峰之间的值作为绝对噪声水平。但在实际应用中，常用信噪比来描述仪器的性能。信噪比

$$\frac{S}{N} = \frac{I}{\Delta I} = \frac{T}{\Delta T}$$

降低分光光度计噪声的主要途径是设法减小整个接收-放大系统的噪声水平,例如选用灵敏度高、噪声低的探测器、设计低噪声放大器(尤其对直接与探测器耦合的前置放大器,更应对其元件固有噪声和线路噪声、抗干扰能力和电磁屏蔽程度作出仔细的设计)、挑选本身噪声小的电子元器件,等等。从另一角度,如何设法增强有用信号强度也是提高仪器检测信噪比的一个途径,选用更强的光源、光能损失更小的光学系统、挑选灵敏度更高的光电或热电探测器等等,这是现代光谱仪器设计和生产中不断努力的方向。

§ 7.3 典型分光光度计

一、单光束紫外—可见分光光度计

这是一类结构比较简单、使用方便的日常分析用的分光光度计,不但可用于科技研究工作,而且作为现场日常分析广泛用于化工、染料、制药等领域。其设计原理和结构有如下特点:单光束光路;仪器中只有一个色散元件,因此工作波长范围较窄;通常采用直接接收—放大—显示的简单电子系统,用电表显示,目视测读;结构简单,一般不能进行波长自动扫描,不能自动记录测试结果。

751型分光光度计是我国生产的一种单光束紫外—可见—近红外分光光度计。该仪器采用氢灯和钨丝灯光源,30°熔融石英色散棱镜和GD—5, GD—9真空光电管做接收器,用大尺寸检流计(100 μ A 电流表)指零和读数电位计测读数据。

751型分光光度计的主要性能和技术参数为:

波长范围:	200~1000nm
波长精度:	± 0.3 nm (在 237.89nm 处) ± 1.5 nm (在 576.96nm 处)

单色器焦距:	500mm
相对孔径:	1:10
色散系统:	30°自准直棱镜
透射率测定范围:	0%~110%
光密度测定范围:	0~2A
光度测定精度:	±0.5%
杂散光:	<1% (在 200nm 处)
狭缝宽度:	0~2mm (入射、出射狭缝同步、等值开闭)
狭缝宽度格值:	0.005mm/格 (0~0.1mm 内) 0.12mm/格 (0.1~2mm 内)

图 7-12 是 751 型分光光度计的光学系统图。这是一种李特格自准直系统。钨丝灯用于波长为 320~1000nm, 氢灯用于波长为 200~320nm, 按测定需要转动仪器光源部分的手柄, 使光源反射镜 M_1 转动, 分别使钨丝灯或氢灯发出的光束进入单色器。

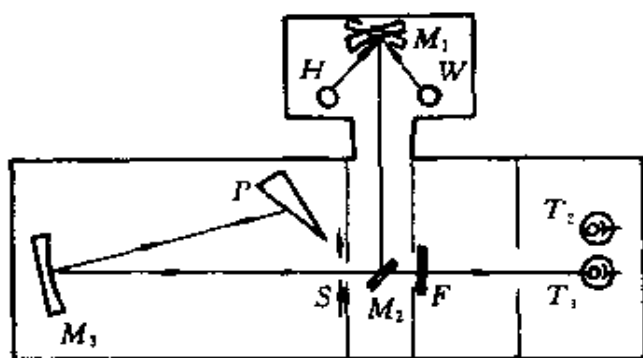


图 7-12 751 型分光光度计光学系统图

该仪器的入射狭缝和出射狭缝装在同一狭缝机构上, 转动缝宽调节手轮, 通过蜗轮蜗杆传动使双面偏心凸轮转动, 迫使安装在平行四边形片簧支架上的两片狭缝刀片反向、等值移动, 从而使狭缝同时等值改变宽度。为了补偿色散棱镜引起的谱线弯曲, 以免造成单色性下降, 狭缝做成弯曲的, 装在准直镜 M_3 的焦面上。

通过入射缝射入的光束经准直镜 M_2 变成平行光束并投射到色散棱镜上。色散后的光线被棱镜背面的镀铝层反射, 再次经色散棱镜后返回 M_3 , 最后被 M_3 聚焦并经出射狭缝射出。通过精密

滚珠轴承和悬挂机构，安装在单色器壳体上的色散棱镜可由波长转轮和杠杆推动棱镜改变工作角度，进行波长扫描。

为了防止杂散光对测定的影响，在出缝后面装有二片滤色片，其透过率峰值波长分别为 365nm 与 580nm。前者用在紫外区以滤除可见杂散光，后者用在可见区以滤去短波长杂散光。

GD—5 和 GD—6 两个真空光电管装在一块拖板上，拉动手柄可使它们分别进入或移出光路，以适应工作波段的需要，光电管受光后产生的微小光电流在高阻值 (2kM) 电阻上形成电压降，通过电位差计测量电路，使这电压与已知电压比较。测定时放入试样，转动读数电位器，使放大器的输出检流计重新指零后，就可从读数电位器的转角获得光度测定数据。

二、双光束自动记录紫外—可见分光光度计

730 型双光束紫外—可见分光光度计是我国生产的仪器，它的主要技术性能和参数如下：

工作波长范围：	195~850nm
光谱带宽：	0.2~5nm
分辨率：	0.2nm
波长精度：	±0.75nm
波长重复性：	0.5nm
测光范围：	0~100%T 0~1.999A
光度测定精度：	±0.5%
杂散光：	<1% (在 200nm)
狭缝宽度：	0.03~1.5mm

图 7-13 是 730 型分光光度计的光学系统图。从光栅单色器射出的单色光被旋转扇形镜 M_{10} 反射或透射而形成前、后两支对称的光束，分别通过试样池 C_1 和参考池 C_2 ，然后又被与 M_{10} 同步的旋转扇形镜 M_{11} 重新合并成同一光路投射到光电倍增管上。这

是双光束分光光度计的典型光路，它是以某个确定的频率（730型仪器中为25周/秒）调制光束，并形成对称的试样光束和参考光束，分别交替通过试样池和参考池。

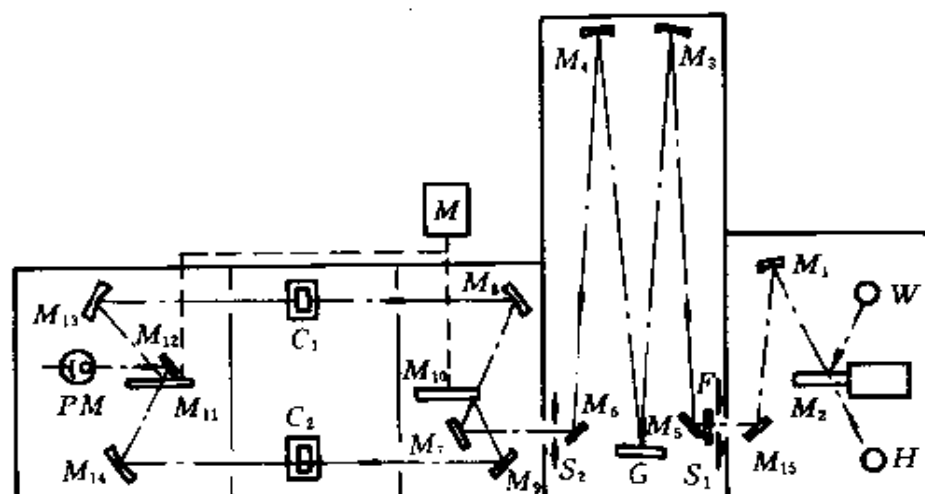


图 7-13 730 型分光光度计的光学系统图

双光束光路中因试样光束与参考光束完全对称，几乎同时工作，所以消除了电源、温度、光源的发射特性及接收器的光谱响应特性的随机变化对测定结果的影响，可直接自动地给出被测试样相对于参考样品的光度数据。

730 型分光光度计设计有两个光源。在 195~400nm 波段用氢灯，在 400~850nm 波段用 6V30W 钨丝灯，通过反射镜 M_2 可以自动切换。

730 型的单色器为切尔尼—特纳平面光栅装置。在单色器部分；除光栅、准直镜及反射镜外，还装有宽度可从 0.03~1.5mm 连续可变的同步出射与入射狭缝、线性波长扫描机构、衍射光栅级次滤光片组、波长指示计数器及波长调整机构等。

样品室较大，最大实用光程长度为 100mm，双光束之距 90mm。光束在试样室中的最小截面积为 $2 \times 10\text{mm}^2$ 。

该机由九个独立的电子单元组成两个独立的系统：测量系统—能量控制、解调讯号、主电源、前置电源及样品电路五个部分；

控制系统步进驱动、控制单元及电源三部分。显示部分除数字表直接读出%T、A值处,还可配用LZ—3型X—Y函数记录器或XWT—164型台式记录器,供自动记录用。

表7-11、表7-12分别列出了部分国内外紫外—可见分光光度计技术参数。

三、红外分光光度计

WFD—7G型红外分光光度计是我国生产的分光光度计,它的主要技术性能和参数如下:

工作波数范围:	$4000\sim 650\text{cm}^{-1}$
波数精度:	$\leq 10\text{cm}^{-1}$ ($4000\sim 2000\text{cm}^{-1}$) $\leq 5\text{cm}^{-1}$ ($2000\sim 650\text{cm}^{-1}$)
波数重复性:	$\leq 5\text{cm}^{-1}$ ($4000\sim 2000\text{cm}^{-1}$) $\leq 2.5\text{cm}^{-1}$ ($2000\sim 650\text{cm}^{-1}$)
透射率精度:	$\leq \pm 2\%$
透射率重复性:	$\leq 2\%$
杂散光:	$\leq 2\%$

WFD—7G型红外分光光度计采用双光束零平衡系统,其光学系统工作原理见图7-14。

WFD—7G型的光源室内装有红外能斯脱灯源和两对球面镜组 M_1 、 M_3 和 M_2 、 M_4 。能斯脱灯被白金丝预热到 800°C 时开始导电点燃,发射出强烈的红外辐射,其工作电压为110V,电流为0.4A, M_1 、 M_3 和 M_2 、 M_4 两对球面镜组是完全对称的,它们的作用除了形成对称的两束光外,还分别将光源成像在参考光束的减光楔上和试样光束的100%调节梳上。

WFD—7G型的光度计部分,以10周/秒旋转的半圆周反射镜 M_7 使试样光束和参考光束在空间重新会合成同一方向、而在时间上则分时交替地射入单色仪。通过入射狭缝射入单色器的光,被离轴抛物面反射镜 M_{12} 准直成平行光束投向衍射光栅 G ,色散

表 7-11 部分国产紫外—可见分光光度计技术参数

仪器型号	722 型	724(24W)	751G 型	752 型	753B1 型 (53WB1)
技术指标					
波长范围/nm	330~800	325~850	200~1000	220~800	195~999
波长精确度/nm	±2	±1	±0.3(238nm 处) ±1.5(577nm 处)	±2	±0.5
波长重现性/nm	0.5	0.5	-	0.5	0.5
杂散光	±1%T(360nm 处)	±0.5%T(340nm 处)	±1%T(200nm 处)	±1%T(220nm 处)	±0.5%T(220nm 处)
带宽/nm	6	4	狭缝宽度连续变化	6	2,4,6
检测器	光电管	光电管	红敏 光电管 蓝敏	光电管	光电管
光源	12V/30W 钨卤素灯	12V/30W 钨卤素灯	钨丝灯、氢弧灯	溴钨灯、氙灯	溴钨灯、氙灯
光度精度(%T)	±0.5 ±0.004A(0.5A 处)	±0.5 ±0.004A(0.5A 处)	电位器精度 0.3%	±0.5 ±0.004A(0.5A 处)	±0.4 ±0.004A(0.5A 处)
光度重现性(%T)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
光度范围(%T)	0~100 0~2A	0~100 -0.3~3A	0~110 -0.04~2A	0~100 0~2A	0~100 -0.3~3A
单色器	M-G 型分光系统, 平面光栅	C-T 型分光系统, 平面光栅	自准式分光系统, 石英棱镜	M-G 型分光系统, 平面光栅	C-T 型分光系统, 平面光栅
显示	数字显示 T, A, C	数字显示 T, A, C	指针式、电位器调零式	数字显示 T, A, C	数字显示 T, A, C 微机数据处理
其它	单光束	单光束	单光束	单光束	单光束

续表

仪器型号	710 型	730 型	WFD-10 型	WFZ800-D2	WFZ800-S
技术指标					
波长范围/nm	195~2500	195~850	195~850	220~800	200~800
波长精确度/nm	±0.4(200nm 处) ±2.0(500nm 处) ±9.0(2000nm 处)	±0.75	±0.5	±0.5	±0.5
波长重现性/nm	对应波长精度之半	0.5	0.5	0.5	0.5
杂散光	<1%(220nm 处)	<1%(220nm 处)	<1%(220nm 处)	<1%(220nm 处)	<1%(220nm 处)
带宽/nm	连续变化	缝宽 0.03~1.5		0.5 2	
检测器	光电倍增管 PbS	光电倍增管	光电倍增管	光电倍增管	光电倍增管
光源	钨灯、氩弧灯	钨灯、氩弧灯	钨灯、氩弧灯	钨灯、氩弧灯	钨灯、氩弧灯
光度精度(%T)	±1	±0.75	±0.75	±0.5 ±0.005A(0.4A 处)	±0.5 ±0.005A(0.4A 处)
光度重现性(%T)	1	0.5	0.5	0.5	0.5
光度范围(%T)	0~100	0~100 0~2A	0~100 0~2A	0~100 0~2A	0~100 2~2A
单色器	自准式分光系统, 石英棱镜	C-T 型分光系统, 平面光栅	C-T 型分光系统, 平面光栅	C-T 型分光系统, 平面光栅	C-T 型分光系统, 平面光栅
显示	记录仪自动记录	自动记录、数字显示	自动记录、数字显示	数字显示 T.A.C	自动记录、 数字显示 T.A.C
其它	双光束	双光束	双光束	单光束	双波长双光束

表 7-12 部分国外紫外—可见分光光度计技术参数

仪器型号	UV260	LAMBDA-7	DU-7	PU8800	DMS100
技术指标	日本 Shimadzu	美国 P-E	美国 Beckman	英国 Pye - Unicam	澳大利亚 Varian
波长范围/nm	190~900	190~900	190~800	190~900	190~900
波长精确度/nm	±0.3 自动波长校正	±0.3	-	±0.3	±0.4
波长重现性/nm	0.1	0.1	-	0.1	优于 0.2
杂散光	<0.05%T (340nm 处)	<0.0005% (200nm) <0.0002% (340nm)	<0.02%T (220nm 处)	<0.0005% (220nm)	<0.02% (220nm)
带宽/nm	0.2~5.0 (0.01 步幅)	0.25, 1, 2, 4	60, 120, 300, 600, 1200nm/min	0.1, 0.2, 0.5, 1, 3	0.2~4 (0.1 步幅)
扫描速度	快, 中, 慢, 加速, 四档	7.5, 30, 60, 120, 240, 480nm/min	60, 120, 300, 600, 1200nm/min	0.01~10nm/sec 共 10 档	10, 20, 50, 100, 400nm/min
分辨率/nm	优于 0.15		优于 0.5		0.1
稳定性(A/h)	0.0004	0.0005	0.002	±0.0001	0.0003
检测器	R928 光电倍增管	侧窗式光电倍增管		R446 光电倍增管	R446 光电倍增管
光度精确度	±0.002A (0~0.5A) ±0.004A (0.5~1A) ±0.3% (0~100%T)	±0.004A (1A 处)	±0.005A (1A 处)	±0.0001A (1A 处)	±0.005A (1A 处)
光度重复性	±0.001A (0~0.5A) ±0.002A (0.5~1A) ±0.1%T	0.001A (1A 处)		0.0001A (1A 处)	优于 ±0.002A (1A 处)
单色器	双光栅(凹-平面), C-T 型	双光栅(凹平面), 双光束	光栅, 单光束	全息光栅, 双光束	光栅, 双光束或 单光束模式

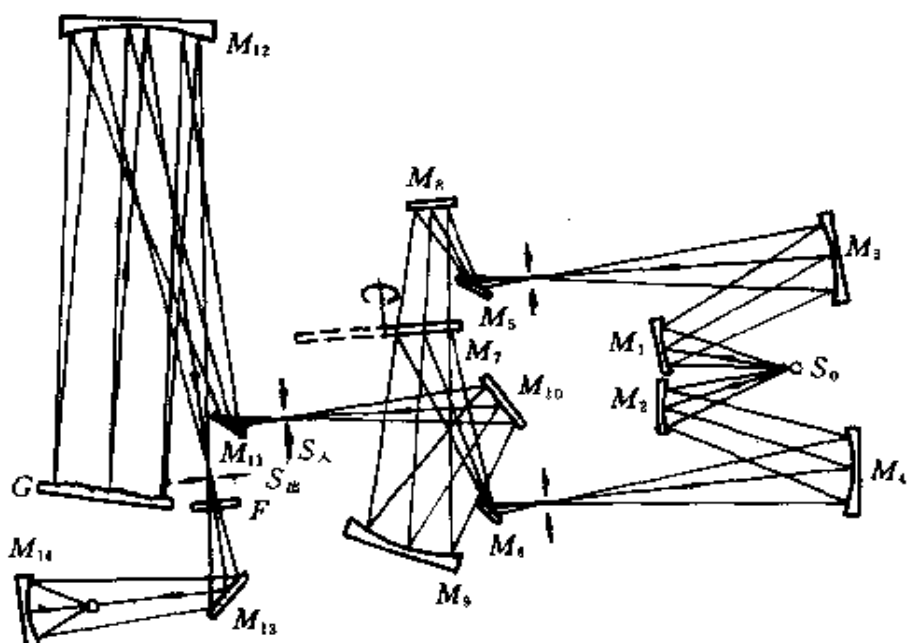


图 7-14 WFD-7G 型红外分光光度计光学系统图

后的光束又经 M_{12} 聚焦通过出射狭缝射出，最后由椭球面反射镜 M_{14} 聚焦到接收器上。WFD-7G 型红外分光光度计的单色器采用了我国研制的双闪耀光栅，其刻划密度为 100 线/mm、刻划面积为 $64 \times 64 \text{mm}^2$ 。这种双闪耀光栅在 $4 \mu\text{m}$ 和 $9 \mu\text{m}$ 处各有一个闪耀峰，因此只要一块光栅就可覆盖 $2.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 的整个工作波段。光栅干涉级次重叠干扰是用三块干涉滤光片组成的滤光片系统消除的。

WFD-7G 型中采用的红外接收器是一种带有 KRS-5 窗口的半导体真空辐射热电偶，其接收有效面积为 $0.4 \times 2 \text{mm}^2$ 、内阻为 $10 \sim 30 \Omega$ 、直流灵敏度约 $30 \mu\text{V}/\mu\text{W}$ 、时间常数约 30ms 左右。由热电偶输出的电信号经前置放大器和选频放大器进行适当的电压放大后，馈入相应的检波级，并由此输出一个带有一定极性的直流脉动电压，再经滤波、直流放大、功率放大后推动伺服电机转动，从而拖动参考光束中的减光楔和联动的记录笔。为了保证电子系统工作的稳定可靠，WFD-7G 型分光光度计设计了狭缝变

倍系统，使不同波长处进入接收器的光能量基本上保持不变。

表 7-13、表 7-14 分别列出了国内外部分红外分光光度计的技术参数。

表 7-13 部分国产红外分光光度计技术参数

仪器型号 技术指标	WFD-14	WFD-13	7400	7650
波数范围/cm ⁻¹	4000~650	5000~300	4000~400	4000~650
波数准确度/cm ⁻¹	(4000~2000) ±5 (2000~650) ±2	(5000~2000) ±4 (2000~300) ±2	(4000~2000) ±8 (2000~400) ±2	(4000~2000) ±6 (2000~650) ±3
波数重现性/cm ⁻¹	(4000~2000) 2.5 (2000~650) ±1	(4000~2000) 2 (2000~300) ±1	(4000~2000) 8 (2000~400) 2	(4000~2000) 6 (2000~650) 3
透过率准确度(%T)	±1(20% ~100%时) 其余±1.5	±1 (1000cm ⁻¹ 处)	±1(20% ~90%处) 其余±1.5	±1(20% ~90%处) 其余±1.5
透过率重现性(%)	1	0.75	1(20% ~90%处) 其余 1.5	1(20% ~90%处) 其余 1.5
I ₀ 线平直度(%T)	±2	±2	4	4
杂散光(%)	<1	<2 (400 ~300cm ⁻¹ 处)	<1	<1
分辨率(cm ⁻¹)		1.5 (1000cm ⁻¹ 处)	3.0 (920cm ⁻¹ 处)	

表 7-14 部分国外红外分光光度计技术参数

仪器型号	781	782	783	983	SP3-100
性能					
波数范围/cm ⁻¹	4000~600	4000~400	4000~200	5000~180	4000~600
波数精确度/cm ⁻¹	(4000~2000)±4 (2000~200)±2			(5000~4000)±3 (4000~2000)±1 (2000~180)±1	(4000~2000)±6 (2000~600)±3
波数重现性/cm ⁻¹	±0.05	±0.05	±0.05	±0.05	(4000~2000)±1 (2000~600)±0.5
纵坐标精度(%T)	±0.2	±0.2	±0.2	±0.1	±0.2
纵坐标重现性(%T)	±0.05	±0.05	±0.05	受噪声水平限制	±0.2
分辨率/cm ⁻¹	5.5,4,3,1.2 (1000以下)	5.5,4,3,1.2 (1000以下)	5.5,4,3,1.2 (1000以下)	10,7,5,3,2,1,0.5	3000处 5.6 1000处 2.8
I ₀ 线平直度(%T)	±0.5, 在 300cm ⁻¹ 以下 ±1.5			优于 ±0.5	±1.5
杂散光(%T)	(400~420)0.5 (420~280)1 (280~250)2 (250~200)3			(5000~2000)0.1 (2000~1000)0.2 (1000~750)0.3 (750~400)0.4	<0.3
特点	比例记录式, 双光束, 微机控制, 带红外数据站, 可纵横坐标扩展, 以 1~99 次扫描			400~180 <1%T 比例记录式, 双光束微机控制, 带红外数据站	比例记录式, 双光束微机控制, 带红外数据站

续表

性能 \ 仪器型号	SP3-300 派伊-尤尼 肯公司	250MX 贝克曼公司	260-50 日立制作所	IR440 岛津制作所	A-302 日本分光
波数范围/cm ⁻¹	4000~200	4000~250	4000~250	5000~300	5000~330
波数精确度/cm ⁻¹	(4000~2000) ±4 (2000~200) ±2	(4000~2000) ±5 (2000~600) ±3	(4000~2000) ±5 (2000~250) ±2	(5000~2000) ±5 (2000~300) ±2	(5000~2000) ±5 (2000~330) ±2
波数重现性/cm ⁻¹	(4000~2000) ±0.4 (2000~200) ±0.2	(4000~2000) ±2 (2000~600) ±1	全宽以下	(5000~2000) ±0.5 (2000~300) ±0.2	±1
纵坐标精度(%T)	±0.2	±0.2	±0.5	±1	±1
纵坐标重现性(%T)	±0.05	±0.2	0.5	±0.5	±0.3
分辨率/cm ⁻¹	3000处 7.3 1000处 3.5	3000处 5 1000处 3	3000处 1.5	1355处 2	1300处 0.4
<i>f</i> ₀ 线平直度(%T)	±1.5 ±2 (600~200)				
杂散光(%T)	4000~430 <0.3 430~200 <1	(4000~650) 1% (650~600) 3%			
特点	比例记录式, 双光束 微机控制, 带红外数据站	比例记录式, 双光束 微机控制	光学零位法, 微机控制	光学零位法, 微机控制	光学零位法, 微机控制

四、双波长紫外—可见分光光度计

双波长分光光度计的基本原理是：同一光源发出的光分成两束分别进入两个单色器，单色器射出波长分别为 λ_1 和 λ_2 的两束单色光，由调制器调制，使 λ_1 和 λ_2 交替通过参考样品和被测样品，然后进入接收器。光电接收器及其后的电子系统记录两光束的光强度之差，显示出透过率、吸光度或吸光度差。

双波长分光光度计的主要特点是：可作整个工作波段内的全

光谱测定和差光谱测定；作两个不同波长的吸收差及其随时间的变化测定；无须把混合物分离开，可作相对定量测定；由于散射光强度是与波长的四次方成反比，所以选择两个毗邻波长照射样品，则二者由样品混浊所引起的散射光可以认为是相等的，因此可以自动扣除散射的影响，取得可靠的结果。

图 7-15 是一种双波长紫外—可见分光光度计的光学系统简图。照明系统由工作在紫外区的氙灯和工作在可见区的钨丝灯及摆动反射镜组成。入射光线通过入射狭缝后由反射镜分裂成两束对称光束，分别进入两个单色器。由平面光栅、准直物镜及成像物镜组成的两个 C-T 型单色器结构相同、对称分布。从两个单色器中射出的单色光 λ_1 与 λ_2 经反射镜系统和调制盘后，交替地射入试样光路和参考光路中的试样池 S_1 和参考池 R_1 。图中 S_1 是测混浊样品时的试样池位置， S_2 是测荧光样品时的试样池位置。

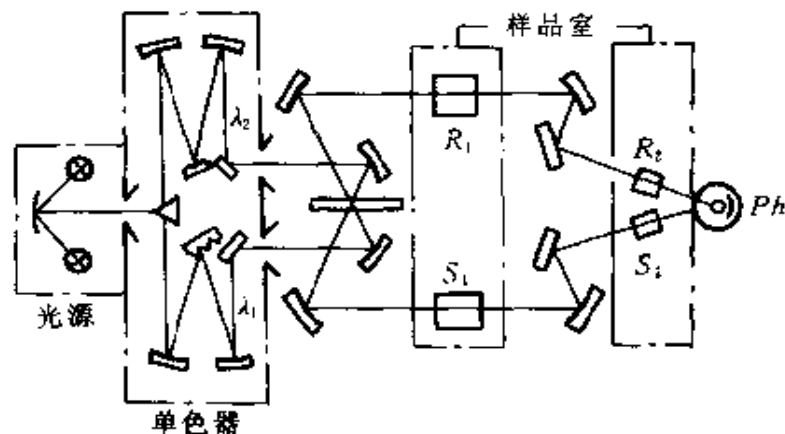


图 7-15 双波长紫外—可见分光光度计光学系统图

双波长测光方式是测定一个样品在两种不同波长下的吸收差，这样可将背景吸收扣除，也不需要作为基准的参考溶液和参考池。这就从根本上消除了由此而引入的误差源，同时对外电源电压和环境条件要求也较低，因此可提高仪器的灵敏度，信噪比和测量精度。

由于双波长分光光度计具有上述独特的优点，所以可用来解

决许多经典分光光度法所不能进行的测定工作。目前已广泛用于牛奶、生物细胞、污水等高浊度样品的测定、混合物的直接定量测定，微小吸光度的测定，二种现象的同时测定、双波长薄层色谱扫描和导数光谱的测定。

图 7-15 所示双波长分光光度计中设有挡光器，当用挡光器将第二个单色器的出射光 λ_2 挡住，使其不能进入后面的光度系统时，该分光光度计即工作在单波长状态，其功能如同普通紫外—可见双光束分光光度计。

表 7-15 列出了部分国内外双波长分光光度计的主要性能参数。

五、测色分光光度计

CIE (国际照明委员会) 标准色度系统的建立，为人们客观地测量物体的颜色奠定了基础，可以通过对物体颜色三刺激值的测量来确定颜色，将人眼从颜色测量中解放出来。由 CIE 标准色度系统可知，三刺激值的计算公式为

$$\left. \begin{aligned} X &= k \int_{\lambda} \Phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= k \int_{\lambda} \Phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= k \int_{\lambda} \Phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \right\} \quad (7-1)$$

式中求积分的范围在 380~780nm 的可见光波段。

实际计算中用求和近似积分

$$\left. \begin{aligned} X &= k \sum_{\lambda} \Phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= k \sum_{\lambda} \Phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= k \sum_{\lambda} \Phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \right\} \quad (7-2)$$

式中 $\Phi(\lambda)$ 称为颜色刺激函数，即进入人眼产生颜色感觉的光能

表 7-15 部分国内外双波长分光光度计性能参数

型号(厂商) 性能	WFZ800-S 国产	UV-300 (日)岛津	156 (日)日立	356 (日)日立	5056 (日)日立	DW-2 (美)Aminco
工作波段/nm	200~800	195~800	200~900	185~850	190~900	200~825
波长精度/nm	±0.5	±0.4	±0.5	±0.5	±0.4	±0.4
波长重复性/nm	±0.3	±0.2	±0.1	±0.25	±0.2	±0.2
测光范围	T:0%~10%、 0~100% A:0~1.0~2 ΔA:±0.5、+0.05	T:0%~100% A:0~2.0~3 ΔA:±0.5、±0.05	T:0%~100% A:0~2 C:0~2000	T:0~100.0~50、 0~10.0~20 A:0~1.0~0.3、 0~0.1.0~0.03、 0~0.01	T:0%~100% A:0~3.0~0.1、 0~0.01	T:0~100.0~50、 0~25.0~10、 0~5.0~2.5、 0~1 A:0~1.0~2、 0~0.5.0~0.2、 0~0.1.0~0.05、 0~0.02.0~0.01、 0~0.005
测光精度	±0.005 (在 0.4A 处)	±0.005 (在 0.4A 处)		<0.01(0~1A) <0.003(0~0.3A) <0.002(0~0.1A)		
光源	氘灯、溴钨灯	氘灯、碘钨灯	氘灯、碘钨灯	氘灯、碘钨灯、 手动换	氘灯、碘钨灯	氘灯、碘钨灯、 手动换灯

续表

性能	型号(厂商)	WFZ800—S 国产	UV-300 (日)岛津	156 (日)日立	356 (日)日立	556 (日)日立	DW-2 (美)Aminco
单色器	型式	Czerny-Turner	C-T	C-T	C-T	C-T	C-T
	光栅	1200线/mm 40×40mm ²	1200线/mm 30×30mm ²	30×30mm ²	600线/mm	600线/mm	600线/mm
	焦距/mm	420	350	~200	~400		
	狭缝/mm	0.1、0.2、0.5、1、2	光谱带宽 0.25 0.5、1、2、5mm	光谱带宽 1、 2、8mm	宽度 0.05~3mm 可调	光谱带宽 0~10nm 连续可调	光谱带宽 0~7nm 可调
	接收器	端窗式光电倍增管	端窗式光电倍增管	光电倍增管	光电倍增管	光电倍增管	端窗式光电倍增管
	记录方式	外接 X-Y 记录器	外接 X-Y 记录器	四位数字表	条状纸记录器	X-Y 记录器, 四位数字表	X-Y 记录器
	扫描速度 nm/min	9.375、18.75、 37.5、75、150、 300、600	9.375、18.75、 37.5、75、150、 300、600、1200	不扫描、手动	10、60、120、 240、480 回扫:480	30、60、120、 240、150、300、 600、1200 回扫:240、120	正、回扫:6、12、 30、60、120、 300、600、1200
	标尺放大	波长:×1, ×2、×4, ×8、×16、×32 光度:×1、×2、 ×5、×10、×20、 ×50、×100	波长:×1、 ×2、×4、 ×8、×16、×32 光度:×1、×2、 ×5、×10、×20、 ×50、×100	光度:0~0.01	记录器有×2、 ×5、×10	波长:1/20、 1/10、1/4、 1/2、2.5、5、10、 25、50、100 光度:记录器扩展	波长:二档

续表

型号(厂商) 性能	WFZ800—S 国产	UV—300 (日)岛津	156 (日)日立	356 (日)日立	556 (日)日立	DW—2 (美)Aminco
调制频率 Hz	150	250	200	75	200	250、1000
滤光片	7片、自动切换	7片、自动切换		3片、自动切换	自动切换	手动放入
重复扫描装置	内装	内装			内装	在记录器上
试样室	二个	二个	一个 (二个池位置)	二个	一个(二个池位置)	一个(二个池位置)
微分光谱	电子微分光谱附件	电子微分光谱附件		双单色器机械 —阶微分	机械—阶微分 电子二阶微分	机械—阶微分
100%线性	±1%(全域)	±1%				

量。

被测物体为自发光体时， $\Phi(\lambda)$ 为发光物体辐射的相对光谱功率分布。可由分光辐射计等仪器来测量得到。

被测物体是非自发光物体时，透明体或不透明体的颜色刺激函数 $\Phi(\lambda)$ 分别为

$$\Phi(\lambda) = \tau(\lambda) \cdot S(\lambda) \quad (7-3)$$

$$\Phi(\lambda) = \beta(\lambda) \cdot S(\lambda) \quad (7-4)$$

$$\Phi(\lambda) = \rho(\lambda) \cdot S(\lambda) \quad (7-5)$$

式中 $\tau(\lambda)$ 为物体的光谱透射比； $\beta(\lambda)$ 为物体的光谱辐亮度因素； $\rho(\lambda)$ 为物体的光谱反射比； $S(\lambda)$ 为照明光源的相对光谱功率分布。

采用测色分光光度计测量出透明材料的光谱透射比 $\tau(\lambda)$ 或非透明材料的光谱辐亮度因数 $\beta(\lambda)$ 、光谱反射比 $\rho(\lambda)$ ，即可利用 (7-2) 式求出在 CIE 规定的某种标准照明体 $S(\lambda)$ 下被测物体的三刺激值，进而计算出物体各种颜色参数。根据被测物体的具体应用情况，可以采用不同的标准照明体，例如物体是在日光下观察时可用照明体 D_{65} 或 C ，而在灯光下观察时可用照明体 A 。

测色分光光度计与普通分光光度计的主要区别在于进行颜色测量时，光源照明和探测器收集光能必须满足一定的几何条件，否则会造成测量结果的差异。

国际照明委员会 (CIE) 规定的几何条件如下：

在透射样品测量中，一般采用对样品表面垂直方向照明，透射方向探测。照明光束的光轴与样品表面法线的夹角不超过 10° ，照明光束中任一光线与光轴的夹角不应超过 5° ，此几何条件不适合于漫透射物体色。

在反射样品 (不透明物体) 测量中，CIE1931 年正式推荐四种测色的标准照明和观察条件：

垂直/45° (缩写：0/45)。样品被一束光照明，照明光束的光轴和样品表面的法线间的夹角不应超过 10° 。在与样品表面法线

成 $45^\circ \pm 5^\circ$ 的方向观测。照明光束的任一光线和其轴之间的夹角不超过 5° 。观测光束也应遵守同样的限制。[如图 7-16(a)]。

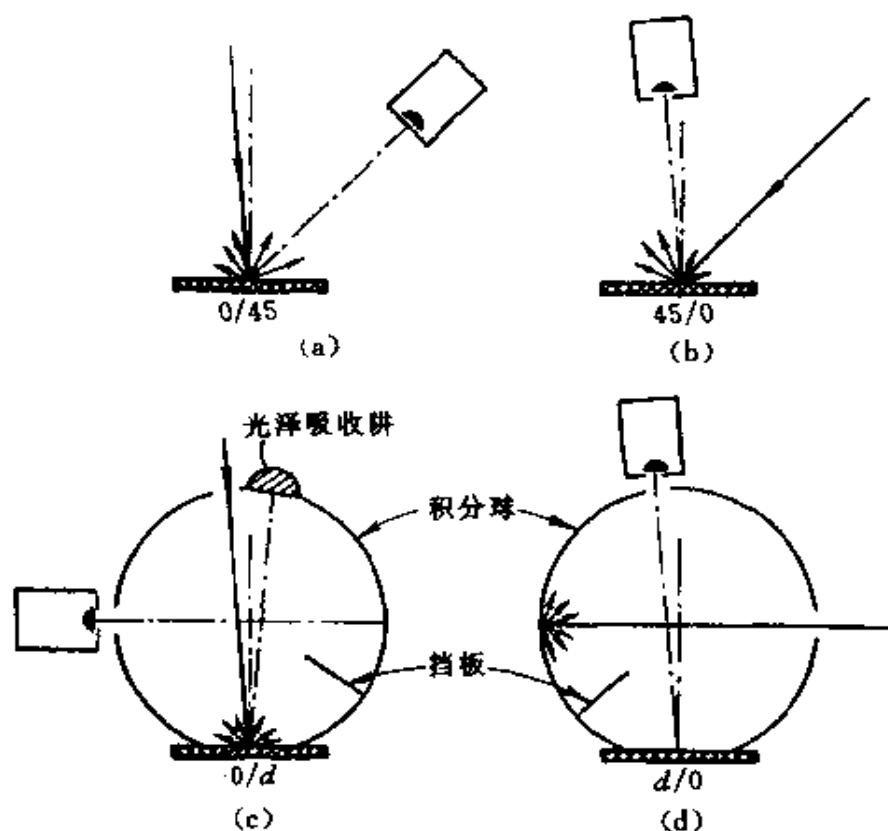


图 7-16 标准照明和观察条件示意图

45°/垂直 (缩写: 45/0)。样品可以被一束或多束光照明, 照明光束的轴线与样品表面的法线成 $45^\circ \pm 5^\circ$ 。观测方向和样品的法线之间的夹角不应超过 10° 。照明光束的任一光线和其轴之间的夹角不应超过 5° 。观测光束也应遵守同样的限制条件。[如图 7-16(b)]。

垂直/漫射 (缩写: 0/d)。样品被一束光照明, 照明光束的光轴和样品法线之间的夹角不超过 10° 。漫反射通量借助于积分球来收集, 镜面反射通量被吸收阱吸收。照明光束的任一光线和其轴之间的夹角不超过 5° 。积分球的大小可以随意, 但其开孔的总面积不应超过积分球内反射总面积的 10%。一般认为测色标准型积分球的内径是 200mm。[如图 7-16(c)]。

漫射/垂直(缩写: $d/0$)。用积分球漫射照明样品。样品的法线和观测光束轴之间的夹角不应超过 10° 。积分球可以任意大小,但其开孔的总面积不能超过积分球内反射总面积的 10%。观测光束的任一光线和其轴之间的夹角不应超过 5° 。[如图 7-16(d)]。

一些带有漫反射和镜面反射混合反射的样品,其镜面反射的影响可用光泽吸收阱来削减。照明光束和观测方向不应完全在样品的法线方向上,以避免照明器或探测器与样品之间的相互反射。根据 CIE 规定的 $0/45$, $45/0$, $d/0$ 三种条件下测得的光谱反射因数称为光谱辐亮度因数,分别记为 $\beta_{0/45}$, $\beta_{45/0}$, $\beta_{d/0}$ 。在 $0/d$ 条件下测得的光谱反射因数称为光谱反射比 ρ 。关于照明观察几何条件, CIE 又在制定新的草案,预计会作一些修改。我国已制定了国家标准 (GB3978—83),与 CIE1931 规定略有不同,设计仪器时可查阅。

反射测量中采用 $45/0$ (或 $0/45$) 条件更符合于目视观察样品的条件,它比积分球法更有效地将镜面反射部分排除在外。所以它最常用于彩色图像的测量和彩色复制品的评价中。虽然此条件比积分球更接近于目视观察条件,但更好的近似值是这两种情况的某种加权和,因为虽然大多数观察条件是由有方向性的光源组成,但环境光则表现为漫射照明,在许多情况下它在总照明中可能是相当重要的。积分球照明或积分球探测的主要优点是这种测量几乎与样品表面结构无关。这一点对许多纺织品和纸张的测量特别有用,因为它们的毛面和光面有显著的差别。积分球几何条件可用作测量样品的漫反射或全反射(包括漫反射或镜面反射)特性。镜面反射部分可以包括在内,只要不加光泽吸收阱去消除样品的第一次表面反射即可,此时测得的是全反射量。用光泽吸收阱去消除样品的镜面反射则测得的是漫反射量。透射样品也能用有积分球的几何条件测量,同样可测得漫透射量或全透射量(包括正透射量和漫透射量)。

分光测色仪器设计时必须按照上述规定的几何条件来安排光

路，可以选择其中一种或多种条件。仪器测试的数据也应说明是在何种条件下测量的结果。

测色分光光度计可由普通分光光度计将光度系统改造而成。

现代由于固体探测元件的发展，出现了一种在极短时间内同时测得各波长上样品的光谱特性的仪器，图 7-17 是 Macbeth MS-2000 型快速测色分光光度计光学系统图。

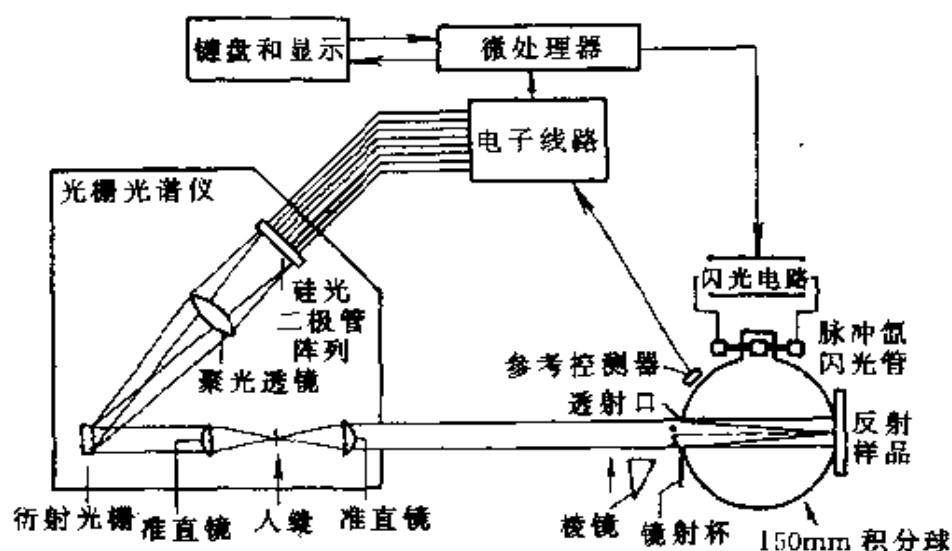


图 7-17 快速测色分光光度计光学系统图

光源是脉冲氙闪光灯，加光学滤色器模拟 CIE 标准照明体 D_{65} 。MS-2000 型用积分球漫射方式照明样品，近于垂直方向探测，即 $d/0$ 条件。每一次测量，闪光灯点火四次，在两次脉冲时间内进行样品测量，在另外两次脉冲时间内进行对标准的测量，本仪器中积分球球壁作为仪器的内部标准，要测量球壁时只要将图中所示的棱镜推入光路中即可。固定的衍射光栅将观测光束色散成光谱带。在光谱带上放置一系列由 17 个硅光二极管组成的探测器阵列。各个硅光二极管分别对应于不同的波长。波长范围为 380nm 至 700nm，每个硅光二极管接受到的谱带宽为 16nm。闪光灯每次点火时，17 个硅光二极管同时产生信号，信号的幅值对应于各波长谱带的光强度。因此一次闪光就能测得样品各波长的光

谱特性。此类仪器测量速度快，因此对那些需要快速测量的场所非常适合，此类仪器也可应用于生产过程的顔色质量控制中。

表 7-16 列出了国内外部分快速测色分光光度计性能参数。

六、荧光分光光度计

许多物质（尤其是有机化合物）在光照下会发射荧光。使用荧光分光光度计研究试样在何种波长光辐照下能发射荧光及所发射荧光的波长、强度等情况，可直接获得有关试样物质成份、结构、物质间相互反应等方面的信息。

荧光分光光度计光学系统有两个基本相同的单色器（激发和发射单色器），检测器从与入射光垂直方向检测，灵敏度高。有的荧光分光光度计有罗丹明量子计数器监控，可补偿光源波动的影响。图 7-18 是一种荧光分光光度计的光学系统图。

由光源发出的光被聚光镜会聚后进入单色器 E_x 的入射狭缝 S_1 ，通过自动波长扫描机构由出射狭缝 S_2 输出不同波长的单色光照射到试样池 C 上。在单色光束的照射下，样品池中的试样发出的荧光进入单色器 E_M 的入射狭缝 S_3 ，通过自动波长扫描由出射狭缝 S_4 射出单色光并完成光度测定。

把发射单色器 E_M 固定在某个波长位置，而让激发单色器 E_x 进行波长扫描，则由探测器输出的信号可获知试样在不同波长激发光照射下的荧光发射情况，获得试样的激发光谱，并可找出该试样在何种波长激发光照射下具有最高的荧光发射效率，也可得知该试样在一定波长范围激发光照射下的荧光发射率变化曲线。反之，若使单色器 E_x 固定在某个波长（例如最佳激发波长），而让单色器 E_M 进行波长扫描，则输出信号是反映试样发射的荧光本身的光谱组成信息，即荧光发射光谱。从每种物质的特征荧光发射光谱，可直接了解物质结构信息，从混合物试样的荧光光谱的组成和强度分布，则可直接了解该复杂混合物质的成分及其定

表 7-16 國內外部分快速測色分光光度計性能參數

型 号 性 能	SP-1000	DATACOLOR 3890	ICS	Hunter ULTRSCAN	MIL TON colongraph Sphere	MACBETH Color eye	COLOR EYE 3000	COLOR EYE 7000	J&R
几何条件	d/8°	d/8°	d/8°	d/8°	d/6.5°	d/8°	d/5°	d/8°	d/8°
波长范围 /nm	380 -780	400 -700	360 -740	375 -750	390 -700	360 -740	360 -720	360 -750	330 -730
测试孔径/mm	φ24	φ34	φ25	1"	φ20	1"	1"	1"	φ30
通道数	256	16	16	76	32/16	16	40	40	400
光度范围	0%-200%	0%-200%	0%-200%	0%-150%	0%-200%	0%-200%	0%-200%	0%-200%	-
波长精度	0.2nm	-	0.2nm	0.5nm	0.1nm	0.2nm	0.2nm	0.1nm	0.25nm
重复性	0.02	-	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	-
ΔE(RMS)					L*a*b*		标准	标准	
杂散光	0.3%	-	-	-	-	-	-	-	-
光度线性	0.6%	0.5%	-	-	-	-	-	-	-
积分球直径	150mm	150mm	6"	6"	7"	6"	6"	6"	4"

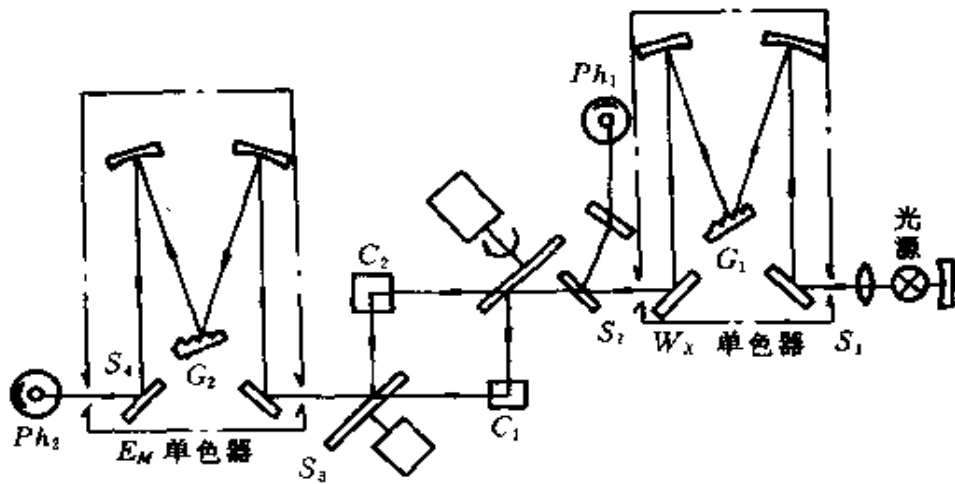


图 7-18 荧光分光光度计的光学系统

量信息。

表 7-17、表 7-18 分别列出了部分国内外荧光分光光度计技术参数。

七、原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计的工作原理是：光源（空心阴极灯）辐射出待测元素的共振谱线，通过待测样品的蒸气云时，被待测样品的元素的基态原子吸收，再经单色器分光，取出原子吸收强度信息，从而测出待测样品中元素基态原子的浓度等参数。

图 7-19 是一种双光束原子吸收分光光度计的光学系统。

为了使待分析物质变成中性原子态，原子吸收分光光度计中必须设有原子化器 A，如图 7-19 所示，它是通过加热（火焰或无火焰方式）使物质分子分解成游离态中性原子的系统。原子吸收分光光度计中所用的光源必须是特制的空心阴极元素灯 HCL (Hollow Cathode Lamp)。分析不同元素时，必须选用与其相应的空心阴极元素灯，以提供该元素最灵敏共振谱线的光辐射。

调制盘 U 使来自空心阴极灯的光束变成两束交替、分时进入仪器的参考光束 R 和试样光束 S。调制盘上带有若干个通光孔；可

表 7-17 部分国产荧光分光光度计技术参数

仪器型号	910	WFD-9	930(光度计)	WFD-16	WFY-271
技术指标					
波长范围/nm	$E_x: 200 \sim 750$ $E_m: 220 \sim 800$	$E_x: 220 \sim 750$ $E_m: 220 \sim 750$	330~750	$E_x: ① 365 \sim 700$ (滤光片) $E_m: ② 310 \sim 750$ (单色器)	$E_x: 200 \sim 750$ $E_m: 200 \sim 800$
波长精确度/nm	± 0.5	± 0.5		± 1	± 0.5
光源	200W 氙灯	150W 氙灯	12V50W 卤钨灯		125W 高压汞灯
单色器	光栅 C-T 型	光栅 C-T 型	插入式滤光片	E_x : 滤光片 E_m : 光栅	滤光片
灵敏度或检测极限	水的喇曼峰信噪比 $S/N \geq 50 \pm 1$ 5×10^{-11} 硫酸奎宁	5×10^{-7} 硫酸奎宁	1×10^{-8} 硫酸奎宁 (溶剂 0.1NH ₂ SO ₄)	优于 10^{-9}	1×10^{-11} g/mL 硫酸奎宁 (0.1NH ₂ SO ₄)
带宽/nm	0.5~20	0~20		5, 10, 20	0~20
其它	双光束	单光束	单光束	单光束	双光束
	① E_x —激发单色器或激发滤光片; ② E_m —发射单色器或发射滤光片。				

表 7-18 部分国外荧光分光光度计技术参数

仪器型号		LS-5 型 美国 P-E 公司	850 型 日本 Hitachi 公司	RF540 型 日本 Shimadzu 公司	FLUOROLOG2-111C 型 原联邦德国 SPX 公司
技术指标	波长范围 /nm	230~720 250~800	200~930 200~930	200~700 200~700	185~1000
	激发波长 E_x 发射波长 E_m				
	波长精确度/nm	±2	±0.2	±2	±0.5
	波长重现性	±1nm			
	单色器	Monk-Gillieson 型 F/3	C-T 型 Ex 双光栅	凹面全息光栅 F/2.8	C-T 型 F/4
	光源	8.3W 脉冲氙灯	150W 氙灯	150W 氙灯	150W 氙灯
	扫描速度 (nm/min)	30, 60, 120, 240, 480 五档	1~480	极快, 快速, 中速, 慢速, 调试五档	
	带宽/nm	E_x : 2.5, 5, 10, 15 E_m : 2.5, 5, 10, 20	0.15~20 可调	E_x : 2.5, 5, 10, 20 E_m : 2.5, 5, 10, 20, 30, 40	0.8, 1.6, 4.1, 8.2, 16.5
	灵敏度或检测极限	水的 Raman 峰信噪比 >70:1 测试条件: E_x : 350nm E_m : 397nm 带宽: 10nm		0.1NH ₂ SO ₄ 溶液的 Raman 光谱信噪比 >100:1 测试条件: E_x : 350nm E_m : 397nm 带宽: 10nm	水的 Raman 峰值信噪 比=150:1 测试条件: E_x : 350nm 带宽: 4.1nm 积分: 0.5s

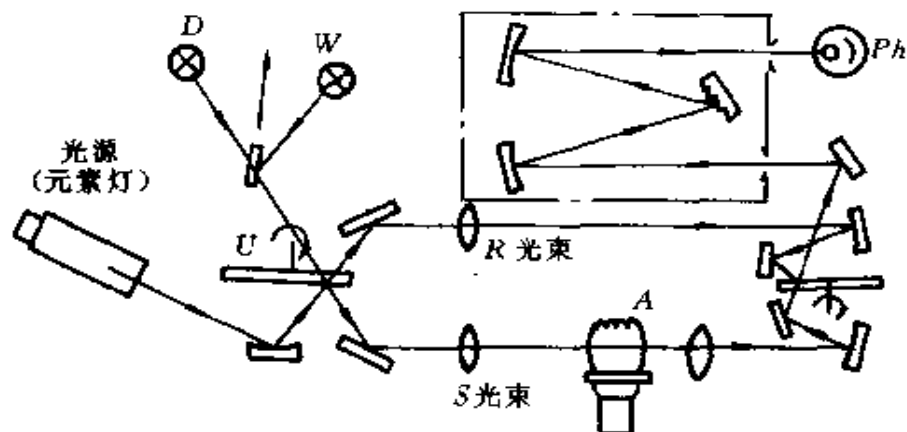


图 7-19 双光束原子吸收分光光度计光学系统图

让光束通过形成 R 光束；调制盘另一面与光孔对称布置有若干个小反射镜，使光束反射至平面镜而形成试样光束 S 。

被分析试样一般制成液态，用压缩空气通过喷雾器以微小气溶胶状态吹入原子化器 A ，并在可燃性气体点燃的火焰中分解形成游离态中性原子，当试样光束 S 穿过火焰时就会产生原子吸收。在无火焰原子化器中，使用石墨管通电加热的方式使置于其中的液态或固态试样原子化，需要配备有专用石墨炉电源和适当的原子化程度控制装置。

由于在测定时不可避免有残余分子或其他元素原子等因素造成的背景吸收，在双光束原子吸收分光光度计中通常都设计有背景校正系统；钨灯 W （在可见光区工作）和氘灯 D （充有氢同位素氘的气体放电灯、其光辐射短波区强度较大，用于紫外区）发出的光，也通过调制盘 U 交替、分时地进入仪器（与空心阴极灯光束的光路行径完全重合），作为背景校正光源。因这两种灯的辐射光频率与待测原子共振谱线频率不同，原子不会吸收，只有引起背景的背景分子或其他原子的吸收，形成背景吸收值，所以可消除掉背景吸收对待测元素原子吸收值的干扰。

双光束原子吸收分光光度计可自动消除光源辐射强度漂移和其他外加因素随机变化的影响，使仪器的工作基线稳定、提高信

表 7-19 部分国产原子吸收分光光度计技术参数

仪器型号	WF5	WFX-1	SAS727	WFX-1	WYX-402	3200	WFX-2	WF2
技术指标								
波长范围/nm	190~860	190~860	190~900	190~860	190~860	190~860	190~860	190~900
波长精确度/nm	±0.5	±0.5		±0.5	±0.5	±0.5		±0.5
波长重复性/nm	0.3	0.3		0.3	0.3	0.2		0.3
单色器	C-T型 $f=400\text{mm}$ 光栅 1200线/mm $\lambda_b=250\text{nm}$	C-T型 $f=400\text{mm}$ 光栅 1200线/mm $\lambda_b=250\text{nm}$	C-T型 $f=280\text{mm}$ 光栅 1200线/mm $\lambda_b=250\text{nm}$	Ebert型 $f=400\text{mm}$ 光栅 1200线/mm $\lambda_b=250\text{nm}$	Ebert型 光栅 1200线/mm	光栅 1200线/mm	C-T型 $f=400\text{mm}$ 光栅 1200线/mm	C-T型 光栅 1200线/mm $\lambda_b=250\text{nm}$
分辨率	$\lambda=232\text{nm}$ 处 分开 Ni 三线	$\lambda=323\text{nm}$ 处 分型 Ni 三线		0.2 带宽0.4nm 1.2	$\lambda=323\text{nm}$ 处 分开 Ni 三线	$\lambda=323\text{nm}$ 处 分开 Ni 三线 带宽0.2nm	缝宽为 0.1mm时, 带宽0.2nm	$\lambda=323\text{nm}$ 处 分开 Ni 三线
检测光束	单光束	单光束	单光束	单光束	单光束		双光束	
精密度	<1% (Zn, My, K)							标准偏差系数 $S \leq 1\%$
标尺扩展	$\times 1 \sim \times 10$	$\times \frac{1}{10} \sim \times 30$	$\times \frac{1}{10} \sim \times 10$		$\times 1 \sim \times 10$		$\times 1 \sim \times 20$	$\times 1 \sim \times 5$ 连续可调

表 7-20 部分国外原子吸收分光光度计技术参数

仪器型号	5000 型 美国 P-E 公司	3030 型 美国 P-E 公司	A-1475 澳大利亚 Varian 公司	PU-9000 英国 Pye-Unicam 公司	AA646 日本岛津制作所
技术指标					
波长范围/nm	190~900	190~870	185~900	190~855	190~900
光路类别	时空式双光束系统	时空式双光束系统	双光束全反射光学系统	测量单光束, 系统双光束基线	单光束透射反射镜组合系统
单色器	C-T 型二块闪耀光栅 (210 和 580nm 闪耀) $f=408\text{mm}$	Littrow 型一块双闪耀光栅 (236 和 597nm 闪耀) $f=267\text{mm}$	C-T 型一块闪耀光栅 (250nm 闪耀) $f=254\text{mm}$	C-T 型温度补偿、全息光栅	C-T 型一块闪耀光栅 (250nm 闪耀) $F/8$
逆线色散/nm/mm	紫外 0.65 可见 1.3	1.6	3.2		
标尺扩展倍数	0.01~100× 连续可调	0.01~99.99× 连续可调	100×	0.001~1000× 可选择	0.01~100×
显示内容与特点	显示带正负号和小数点六位数字 0~2A (吸光) 9999 (浓度) 波长在位数显	300mm 屏幕显示终端, 读出吸光度, 浓度或发射强度线性 0~2A (吸光) 9999 (浓度)	四位有效数带小数点, 0~1.5A (吸光) 9999 (浓度) 三位数字计数器	数字显示, 打印机, CRT, 0~2A (吸光)	波长显示三位计数器

噪比，从而可提高检测度，降低可检测浓度极限值。

表 7-19、表 7-20 分别列出了部分国内外原子吸收分光光度计技术参数。

八、激光喇曼分光光度计

物体受到光照射时能发出散射光，其中包括波长与入射光相同的瑞利散射光和波长与入射光不同的喇曼散射光。利用喇曼光谱仪可从试样的喇曼光谱获得有关试样组成、分子结构、表面状态等方面的重要信息。

喇曼散射光强度很弱，只有瑞利散射光强度的千分之一以下。由于激光的单色性好和亮度大，不但可在极短时间内高分辨率地观测和记录微弱的喇曼光谱，而且可以获得背景极好的谱线，能精确测定靠近激发线的喇曼谱线。同时激光又是一种很好的线偏振光，有利于对偏振的精确测量，可以对水溶液或生物体，甚至封装在玻璃安瓿内的样品作精确分析。即使是微克量级的样品，也能激发很强的喇曼散射，提供红外吸收光谱分析所不能或难以获得的信息。

图 7-20 是一种激光喇曼分光光度计光学系统图。其光学系统已由双联光栅单色仪发展成为三联光栅单色仪；记录系统都配有直流放大和光子计数等检测系统；带有计算机作信息处理和程序自动控制。在激光光源方面，目前大多采用氦氖激光器和氩离子激光器。此外还可选用氩离子激光器、氩克离子激光器和氮镉激光器等，输出不同波长，以适应不同样品测试的需要。由于激光喇曼分光光度计的使用波段广、分辨率高、杂散

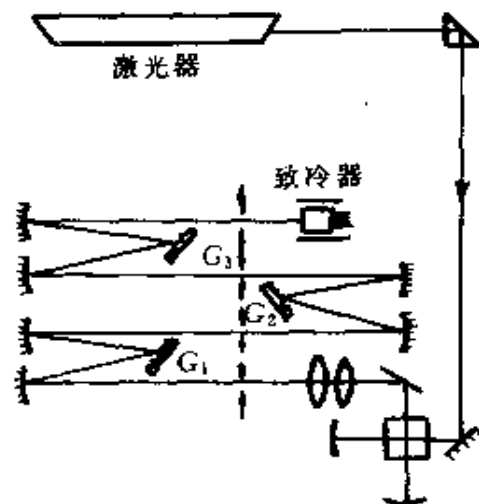


图 7-20 激光喇曼分光光度计光学系统图

表 7-21 部分国外激光喇曼分光光度计性能参数

型号	波长范围 $/\text{cm}^{-1}$	分辨率 $/\text{cm}^{-1}$	波长精度 $/\text{cm}^{-1}$	波长重复性 $/\text{cm}^{-1}$	激光光源	光栅/ (线/mm)	焦距 /mm	杂散光
Cary82(美)	11800~25000	0.25	± 0.3	0.1		1800(三块)	300	5×10^{-10}
Cary83(美)	16500~20500	2	± 4	2	Ar ⁺ (100 毫瓦)	1200	400	
700(美)	125~4000	1	± 1	0.2	He-Ne	1180(二块)	400	5×10^{-8}
AR-300(法)	11000~25000	1	± 2	1	He-Ne(15 毫瓦)	1800	300	10^{-13}
LRT-800(法)	11000~25000	0.25	± 0.3	0.1		1800(三块)	800	10^{-13}
PHO(法)	11000~25000	0.25	± 1	1		1800	800	10^{-11}
RL3G(法)	0~4000 埃	0.25	± 1	1	He-Ne(5 毫瓦) Ar ⁺ (200 毫瓦)	1200 (三块)	400	
500(英)		1.5			任何激光器	1180	500	10^{-10}
JRS-SIB(日)	25000~10000	1	± 1	0.3		1200	500	10^{-10}
JRS-01B(日)	2000~8500 埃	0.1	± 1	0.3	He-Ne(50 毫瓦) Ar ⁺ (2 瓦)	1200	750	
JRS-400B(日)	22700~11000	0.6				1800	425	10^{-9}
R-300(日)	12000~22700	1	± 1	0.5		1800	400	
DM-700(德)	11000~20500	0.2	± 2	0.3		1200	500	5×10^{-8}

光低、波数精度高和再现性好，因此已广泛用于有机化学、生物化学、石油化工以及环境污染的分析，已成为一类重要的分光光度计。

表 7 - 21 列出了国外部分激光喇曼分光光度计性能参数。

第八章 干涉调制光谱仪

随着科学技术的发展,对光谱分辨技术和光谱仪器提出了更高的要求。传统的具有入射(出射)狭缝、色散系统的经典“色散型”光谱仪已不能完全适应更高分辨率、快速、遥测、更高灵敏度及极高检测信噪比的要求。近二十年来出现了各种突破“色散”概念的新型光谱仪。

§ 8.1 傅里叶变换光谱仪

由于有机化学、无机化学、固体物理、宇宙航行、气象和大气污染研究的需要,从1970年以来基于干涉调制分光原理的傅里叶分光光度计有了很大发展。这种仪器具有较高的分辨率和极快的扫描速度,并且能对弱信号和微量样品进行测定,因此这种仪器的发展将为分光光度法开辟新的领域。

傅里叶变换光谱仪采用双光束干涉原理,使相干光束间的相位差连续变化,同步地记录下中央条纹的光强变化曲线—干涉图,然后对其进行傅里叶变换而获得光谱图。与色散型光谱仪器及法布里-珀罗干涉光谱仪都不同,傅里叶变换光谱仪不是使不同波长的光谱组元在空间分解开来、在不同的空间位置获得不同波长的光谱信息,而是利用频率调制方法,使不同波长的光受到不同频率调制,然后通过傅里叶积分变换进行解调而获取不同波长的光谱信息。

一、傅里叶变换光谱仪的基本原理

傅里叶变换光谱仪一般由光源、干涉仪、接收器及计算系统和输出系统组成。目前大都是用迈克尔逊干涉仪来实现干涉调频

的。图 8-1 是迈克尔逊调频式傅里叶变换光谱仪的原理图。

由光源 S 发出的辐射，经聚光镜 O 聚光后照明入射孔，由准直镜 O_1 变成平行光束投射到分光板 P_1 上。分光板 P_1 将入射光束分为强度相等的两束相干光：一束透过分光板 P_1 射向可移动平面反射镜 M_1 ，并被 M_1 反射后回到分光板 P_1 上；另一束反射光透过补偿板 P_2 后射向平面反射镜 M_2 ，并被 M_2 反射

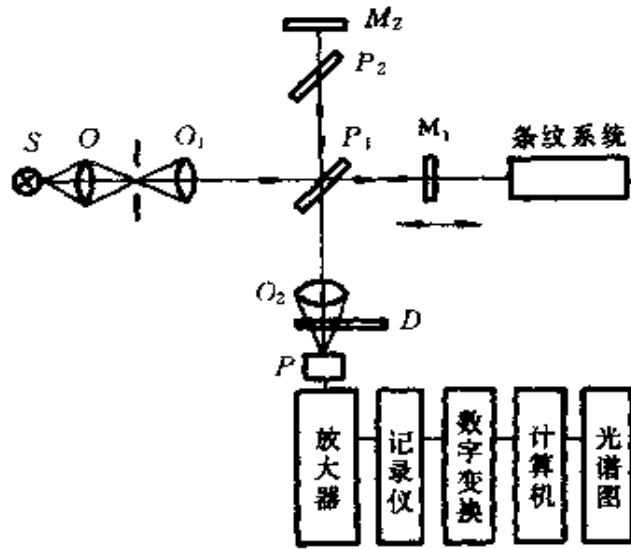


图 8-1 迈克尔逊干涉调频傅里叶变换光谱仪原理图

后到分光板 P_1 上，两束光再次相遇并发生干涉。当平面反射镜 M_1 移动时，则两光束的光程差发生变化。聚光镜 O_2 把干涉仪射出的光束经调制盘 D 调制后，射入接收器 P ，经变化的干涉图光强度的电信号，再经放大器放大后送入记录仪，记录干涉图函数和条纹系统中的光程差变化，然后送入计算机系统，经计算机运算后输出光谱图。

设波数为 $\bar{\nu}$ 的两束单色光发生干涉，并形成干涉图像强度分布为 $I(x)$ ，其中 x 为光程差，则可得

$$I(x) = E(\bar{\nu})(1 + \cos 2\pi\bar{\nu}x) \quad (8-1)$$

式中 $E(\bar{\nu})$ 为波数 $\bar{\nu}$ 的光谱强度分布。

若光源发出的并射入干涉仪的光束的波数 $(\bar{\nu}, \bar{\nu} + d\bar{\nu})$ 时，所获得的干涉图像分布为

$$I(x) = \int_{\bar{\nu}}^{\bar{\nu} + d\bar{\nu}} E(\bar{\nu})(1 + \cos 2\pi\bar{\nu}x) d\bar{\nu}$$

因此，总的通量为

$$I(x) = \int_0^{\infty} E(\bar{\nu}) d\bar{\nu} + \int_0^{\infty} E(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}x d\bar{\nu} \quad (8-2)$$

上式右边第一项是和光程差及其改变无关的项。当光程差为零时，即 $x=0$ ，则

$$I(0) = 2 \int_0^{\infty} E(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (8-3)$$

当光程差为 D 时，则

$$I(D) = 1/2 I(0) + \int_0^{\infty} E(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}D d\bar{\nu} \quad (8-4)$$

由于接收器记录系统只是记录干涉图像的可变部分，所以实际所得的干涉图函数为

$$I(x) = \int_0^{\infty} E(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}x d\bar{\nu} \quad (8-5)$$

由于傅里叶变换是可逆的，所以由干涉图函数 $I(x)$ 可以算出光源的光谱强度分布为

$$E(\bar{\nu}) = \int_0^{\infty} I(x) \cos 2\pi\bar{\nu}x dx \quad (8-6)$$

连续改变干涉仪的光程差，利用光电元件可以记录干涉仪中射出的可变光辐射通量，得出“干涉图函数”。对干涉图作傅里叶余弦变换，就可得到任何波数的辐射光强度。

式(8-5)中 $I(x)$ 称为干涉图函数，这一函数是光源的光谱强度分布 $E(\bar{\nu})$ 的傅里叶余弦变换。干涉图函数随光程差而变的曲线，即 $I(x)-x$ 的曲线，称为干涉图。图 8-2 例举了三种光谱图与对应的干涉图。

式(8-5)说明：在光程差 x 随时间作匀速(V)变化时，单色光的干涉图是一个振幅决定于光源辐射强度 $E(\bar{\nu})$ 和角频率(ω)决定于 $2\pi\bar{\nu}V$ 的余弦曲线；由数个不同波长的单色光组成的复合光的干涉图，是相应的数个具有不同振幅和不同角频率的余弦曲线的总和；任意复合光的干涉图，就是它所包含的各光谱元对应的许多具有不同振幅和频率的余弦曲线的总和。显然，在匀速改变光程差 x 时，不同光谱元具有不同频率的干涉图的函数，所以称这个过程为干涉调制。

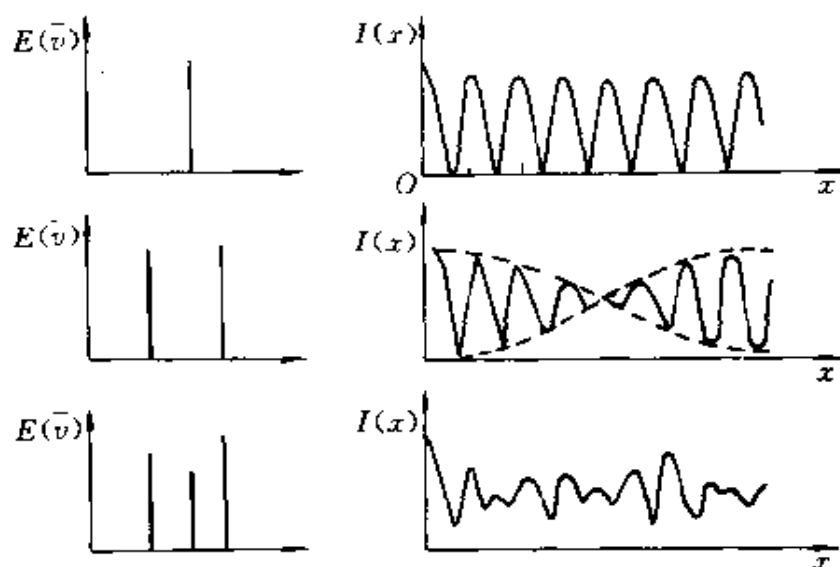


图 8-2 一条、二条和三条窄线的光谱图和干涉图

二、傅里叶变换光谱仪的分辨本领

根据傅里叶变换以获得光谱的基本方程式(8-6)可知,对光程差的积分是无限的,而实际上所能达到的光程差总是有限的。因此,傅里叶变换得到的光谱与实际的光谱相比产生了偏离。它的分辨本领取决于仪器对理想单色光所产生的干涉图函数的傅里叶变换图形。如果干涉装置所能达到的最大光程差为 $\pm x_m$,则对理想单色光 $E(\bar{\nu})$ 的干涉图进行变换后,得出的图形可近似地用下式表示

$$A(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0) = \frac{\sin[2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)x_m]}{2\pi(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)x_m} \quad (8-7)$$

$A(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)$ 称为仪器函数,如图8-3中的曲线a所示。其中靠近中央的两个零值在

$$\bar{\nu} - \bar{\nu}_0 = \pm \frac{1}{2x_m}$$

其半强度宽度 $\delta\bar{\nu}$ 为

$$\delta\bar{\nu} = \bar{\nu} - \bar{\nu}_0 = \frac{1}{2x_m} \quad (8-8)$$

如果按照瑞利判据，相邻两谱线之一的中央极大的中心正好与另一谱线的第一极小重合时，认为此两谱线刚刚能被分辨开，则傅里叶变换光谱仪的分辨率即最小刚可被分辨的两谱线的波数差应为

$$\delta\bar{\nu} = \frac{1}{2x_m} \quad (8-9)$$

式(8-9)表明，傅里叶变换光谱仪的分辨率与两干涉光束间的最大光程差 x_m 成反比，因此动镜移动的距离越大， $\delta\bar{\nu}$ 越小，即分辨率越高。

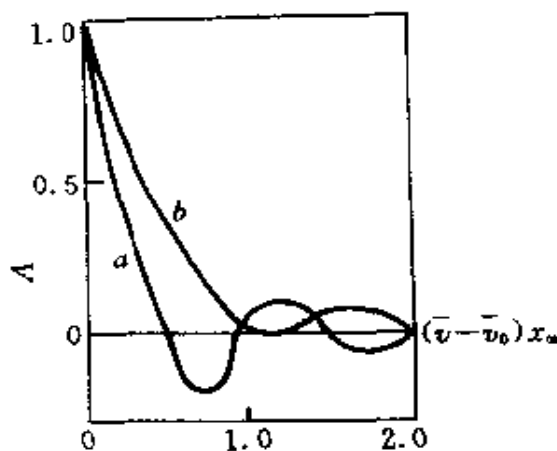


图 8-3 傅里叶变换光谱仪的仪器函数
(a) — 变趾前；(b) — 变趾后

但是，上述情况是在输入光束为理想的准直光束条件下的结论，这要求光源应为理想的点光源。在实际仪器中，光源总有一定的尺寸，即不是点光源而是扩展光源，对仪器张有一定大小的立体角 Ω 。使用单色扩展光源时，波数为 $\bar{\nu}_0$ 的单色谱线经干涉仪后变成一个矩形的窄光谱带，其波数扩展范围为

$$\delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \frac{\Omega}{2\pi} \quad (8-10)$$

这个波数扩展值决定了傅里叶变换光谱仪可能达到的极限分辨率。因此，在实际仪器中，不可能无限增加最大光程差 x 而达到任意高的分辨率。

现在的傅里叶变换光谱仪已达到 $0.1 \sim 0.005 \text{cm}^{-1}$ 的分辨率水平。

三、傅里叶变换光谱仪的特点

与带狭缝的色散型光谱仪相比，傅里叶变换光谱仪主要有下述优点。

1. 多路优点 (或称 Fellgett 优点)

英国天文物理学家费尔杰特首先认识到,在取得光谱信息上,干涉仪与扫描单色仪相比,具有多路优点。

若在一定时间 T 内测定一个波段宽度为 $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$ 的光谱区间,仪器最小可分辨波数差(分辨率)为 $\delta\bar{\nu}$,则整个光谱区间可被分成 $N = \frac{\Delta\bar{\nu}}{\delta\bar{\nu}}$ 个光谱元。

采用传统的狭缝—色散型光谱仪器(例如分光光度计)时,只能让光谱元一个接一个地依次通过狭缝逐次予以测定;在任何一个瞬间只能测定一个光谱元,来自光源的其他光谱元的能量全被阻截在狭缝之外。测定每一个光谱元所需的时间为 $\Delta T = T/N$ (T 为测定总时间, N 为需测定的光谱元数目)。

相反,在傅里叶变换光谱仪中,所有光谱元的能量是同时通过仪器、同时被接收而形成干涉图的;每一个光谱元都受到全部时间的测定,比传统的狭缝色散型仪器长 N 倍。这是形成傅里叶变换光谱仪的多通道优点的物理机理。

如果探测器输出信号中的噪声是随机性的,而且与信号本身强弱无关(大多数热电式红外辐射探测器如热电偶、热释电器件等都具有这种噪声特性),则接收系统的信噪比是与每个光谱元的测定时间的平方根成正比的。因此,在传统光谱仪器中,信噪比正比于 $\sqrt{T/N}$;而在傅里叶变换光谱仪中,信噪比正比于 \sqrt{T} 。这样,如在相同的时间 T 内测定一个光谱区间,傅里叶变换光谱仪的信噪比就可比传统光谱仪器高 \sqrt{N} 倍。

2. 辐射通量大的优点 (或称 Jacquinot 优点)

法国物理学家杰基诺特首先认识到,若保持相同的分辨率,干涉仪与色散型分光计相比,具有辐射通量大的优点,后来就称为杰基诺特优点。

常规的分光计由于受到狭缝的限制,因此接收器所接收到的辐射能量是非常有限的。例如,在 $4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$ 范围内,当分辨

率为 8cm^{-1} 时,任一时刻达到接收器上的能量仅为 0.2%,若分辨率提高到 1cm^{-1} 时,达到接收器上的能量仅有 0.03% 左右了。因此,常规分光计测定光谱时,光能的利用率是极低的。

傅里叶变换光谱仪没有狭缝的限制,辐射通量只与干涉仪平面镜大小有关,因此在同样分辨率的情况下,其辐射通量比色散型仪器大得多,从而使接收器接收到的信号与信噪比增大,因此有很高的灵敏度,有利于弱光谱的测量工作。有的仪器可分析 10^{-9} 克数量级的微量样品,比一般分光计提高 100~1000 倍。

3. 波数示数精度高 (或称 Connes 优点)

法国物理学家康内斯首先将激光参比干涉仪引入了迈克尔逊干涉仪,用激光干涉条纹准确测定光程差,从而使傅里叶变换光谱仪比常规分光计测定的波数更为准确,后来称为康内斯优点。波数示数精度可达到 0.01cm^{-1} 。

4. 杂散光低

由于动镜以 V 速度移动,使波数为 $\bar{\nu}$ 的红外线被 $\omega=2\pi\bar{\nu}V$ 的频率所调制,同频率调制波其他来源的可能性很小。所以,某一波数的光的强度通过杂散光的方式叠加到另一波数光的强度上的可能性很小。一般情况下,杂散光都低于 0.01~0.03%,几乎看不到它对光谱的影响。

除上述几点外,红外傅里叶变换光谱仪有很宽的光谱范围,用一台仪器即可研究 $10000\sim 10\text{cm}^{-1}$ 范围内的光谱。而现代光栅红外分光光度计的长波极限约 200cm^{-1} 。

四、傅里叶变换红外分光光度计

用于测定物质红外吸收光谱的傅里叶变换红外分光光度计的主要组成部分有:光源、聚光镜、可变光阑、准直系统、迈克尔逊干涉仪、试样室和聚光系统、探测器和电子系统、计算机系统等。

图 8-4 是一台双光束傅里叶变换红外分光光度计的光学原

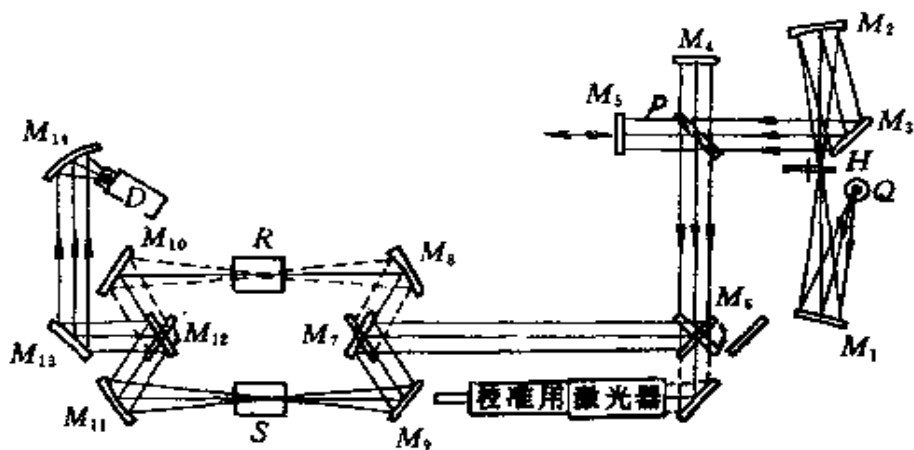


图 8-4 傅里叶变换红外分光光度计光学系统图

理图。来自光源 Q 的光辐射，经聚光镜 M_1 反射成像在光栏 H 上，再经准直镜 M_2 和反射镜 M_3 进入迈克尔逊干涉仪。平行光束经分光板 P 后分成二束，透过分光板的光束射到反射镜 M_5 上，从分光板反射的光束射到反射镜 M_4 上，然后这两束光按原路返回，又在分光板 P 处会合，并由反射镜 M_6 反射到可动的反射镜 M_7 上，经过 M_9 和 M_{11} 两反射镜后到达可动的反射镜 M_{12} ，然后通过反射镜 M_{13} 和聚光镜 M_{14} 会聚于接收器 D 上。

在迈克尔逊干涉仪中，分束器是极重要的器件。理想的分束器就是平面度极好的平行透明平板，材料的光学均匀性良好，因此不会因表面或内在的缺陷而使光束产生附加的波面变形。分束器一个表面镀有半透半反膜，其透射系数和反射系数应 $T=R=50\%$ 。为使透射光与反射光的光程相等而加设的补偿平板（不镀膜），应该具有分束器平板一样的光学质量。

实际制成的分束器不会完全理想，尤其是其 T 和 R 值不会恒定不变，且总是与光波长有关的函数。分束器的相对效率为

$$\eta = 4RT$$

分束器一般都用高折射率材料制成。一般是将 Ge 、 Si 、 Fe_2O_3 等物质在石英、 CaF_2 、 KBr 、 CsI 等光学晶体材料基板上蒸镀成一定厚度的膜层，在中、远红外区常用的 Mylar（聚乙烯对苯二甲酸

酯) 薄膜是不用其他基板、直接紧绷在支架上的。

在迈克尔逊干涉调制系统中, 要使干涉仪一臂的平面反射镜沿光线行进方向(垂直镜面)前后移动, 从而使两臂具有不同的光程, 通过光程差的变化实现干涉调制。傅里叶变换光谱仪中干涉仪动镜的驱动有两种不同的类型: 连续移动式和步进(静止积分)移动式。其中连续移动方式有时也称之为快速扫描方式。

快速扫描驱动时, 动镜以一恒定的速度 V 移动, 光程差 $x = 2Vt$ 是时间的函数, 探测器输出信号也是时间的函数, 波数为 $\bar{\nu}$ 的谱线强度被变化成频率为 $f = 2V\bar{\nu}$ 的低频电信号。现有的傅里叶变换光谱仪器中, 大多采用空气静压浮动导轨系统支承反射镜座, 并用锯齿波形电流驱动线圈作为驱动动力源。在动镜工作反射面的背面, 还制作一个小面积的反射镜面, 它与另加的一个小定镜构成一个监控干涉仪, 用一束白光和一束 He—Ne 激光输入这个小干涉仪。利用 He—Ne 激光波长为 632.8nm 的高度单色性光束产生的余弦波干涉图作为主干涉仪光程差的定标基准; 以激光干涉信号的每个过零点作为触发主干涉仪干涉图的采样脉冲信号, 可保证采样步长(间隔)的高准确性, 从而保证整台仪器具有极高的波数精度。此外, He—Ne 激光干涉图的频率是与动镜移动速度成比例的, 因此激光干涉信号还可用作动镜移动速度稳定系统的伺服控制信号。

与 He—Ne 激光平行射入小干涉仪的白光光束, 可形成一个极短窄的干涉峰, 在离开零点后急速衰减。因此, 可以用这白光干涉尖峰作为主干涉仪光程差零点的标定基准。

傅里叶变换红外分光光度计中使用的红外辐射探测器要求灵敏度高、噪声小。按工作波数范围不同, 常用的红外辐射探测器有高莱池、真空热电偶、PbS、InSb、HgCdTe 等。

对于快速扫描傅里叶变换分光光度计, 真空热电偶、高莱池等在红外分光光度计上常用的红外探测器的响应速度不够, 不能使用。在波数范围为 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ 的中红外、近红外区域, 可采

表 8-1 若干种傅里叶变换光谱仪的性能参数

型号(厂商)	FTS-40 美国 Digilab	5DXB 美国 Nicolet	740 美国 Nicolet	1720 美国 Perkin- Elmer	1760 美国 Perkin- Elmer	AQS-20 美国 Analect	SIRIUS100 美国 Matison	DA3,30 加拿大 Romen	IFS45 西德 Bruker	FTIR-4300 日本岛津
波数范围 /cm ⁻¹	4000~400	4800~400	15250~50	7200~370	7200~370	4400~450	4800~400	45000~5	4800~400	4600~400
波数精度 /cm ⁻¹	优于 0.01	0.01					0.01	<±0.01	0.01	±0.01
分辨率 /cm ⁻¹	2.0	2.0	0.3	0.5~64	0.5~64	2,4,8	0.12	0.0026	2	0.5,1, 2,4,8, 16,32
光度精度	0.1%(0.2 ~99.7%)	0.1%					0.1%	光度重现 性 0.25%	0.1%	
干涉系统	60°干涉仪, 空气浮动 导轨	90°干涉仪, 空气浮动 导轨	90°干涉仪, 空气浮动导 轨,计算机 控制自动 调整	密封光学系 统,伺服调 整干涉仪 (电磁驱动)	密封光学 系统,自动 调整干涉仪 (电磁驱动)	Transept 光楔调制 干涉仪, 自动调整	90°干涉仪 (立方角 反射镜)	自动调整 干涉仪	90°干涉仪, 空气浮 动导轨	90°干涉仪 单色束/双 光束选择空 气浮动导轨
光源	陶瓷	高强空冷 光源	碳化硅、 卤钨灯	陶瓷	陶瓷		水冷碳 化硅	汞灯、陶瓷、 石英灯		碳化硅

续表

型号(厂商)	FTS-40 美国 Digilab	5DXB 美国 Nicolet	740 美国 Nicolet	1720 美国 Perkin- Elmer	1760 美国 Perkin- Elmer	AQS-20 美国 Analect	SIRIUS100 美国 Matison	DA3,30 加拿大 Bomen	IFS45 西德 Bruker	FTIR-4300 日本岛津
分束器	Ge+KBr	Ge+KBr	Ge+KBr (7400~400) Ge+CaI (4800~250) 专利晶体 (650~50) 石英 (15250 ~3800)	Ge+KBr	Ge+KBr	Ge+KBr	Ge+KBr	Mylar膜, KBr,KCl, CaF ₂ ,紫 外石英+ 电介质膜	Ge+KBr	Ge+KBr
探测器	DTGS	DTGS	DTGS, MCT, InSb, PbSe,Si	DTGS, MCT	DTGS, MCT	TGS, MCT	双MCT (液氮冷 却),DTGS	MCT, DTGS, InSb,Si,Ge 测热辐射计	DTGS	TGS
试样室光功率 mW	110						135			
试样室尺寸 /mm							558.8 ×279.4	560×280 ×240	285×240 ×160	195×450 ×19
扫描速率		1次/s	20次/s		5档可变	1次/s 或1次/3s	16档可变	16档可变		2档

续表

型号(厂商)	FTS-40 美国 Digilab	5DXB 美国 Nicolet	740 美国 Nicolet	1720 美国 Perkin - Elmer	1760 美国 Perkin - Elmer	AQS - 20 美国 Analect	SIRIUS100 美国 Matlison	DA3, 30 加拿大 Bomen	IFS45 西德 Bruker	FTIR - 4300 日本 岛津
项目	计算机系统									
	MC6800, RAM - 1Mbit 硬盘1个, Iclris 软件和 Search - 32, Quant - 32, 绘图仪, 打印机	Nicolet 1280 微 处理器, 1Mbit 磁 盘 彩色 CRT, 双笔数字 绘图仪	Nicolet 660 微型 计算机, 1.28Mbit (RAM), NICOS 实 时多任务 操作软件	MC68020, 32 位, 1Mbit (RAM) 多 色绘图仪, 热敏打印 机、双磁盘	MC68020, 32 位, 7700 型专 业计算机, Iclris 软件, 多色绘图 仪, 热敏 打印机	三个微处 理器(阵列、 中央、显示) 10Mbit 硬盘, 1.2Mbit 软盘, 256K (RAM), QUIP 化学 分析定量软 件, 56 色 CRT	STARLAB 数据系统 (三个 MC 68000), 32 位, UNIX 操作 系统软件, 彩色 CRT	RSX - 11Mbit 多任务操作 系统, 高速 矢量微处 理器, DEC11 /73Y YTSM, 33.2CM (13 英寸) 8 色 CRT	ASPECT 1000 微型 计算机, 256K, 24 位, 扩展 FTIR 操作系 统件, 彩 色 CRT, 4 色绘 图仪	内装数据 处系统, 1Mbit 磁 盘 30.48cm (12 英寸) 彩色 CRT 绘图打印
功能扩展	GC - FTIR, 显微 FTIR	GC - FTIR, 显微 FTIR, PAS - FTIR, ATR	GC - FTIR, 显微 FTIR, PAS - FTIR 附加件可 进行双光 束测定	GC - FTIR, 显微 FTIR, RAS - FTIR, 附加件可 进行双光 束测量	GC - FTIR, 显微 FTIR	GC - FTIR, PAS - FTIR, 显微 FTIR 等				

用 TGS(硫酸三甘酞, Triglycine Sulfate)热释电器件作为探测器;对于更长波长的红外区,则常采用 PbS、InSb 或三元合金探测器 HgCdTe 等。但 PbS、InSb 之类光电效应探测器的输出信号和噪声强度都与入射光子数成比例,因而采用这类探测器时 Fellgett 优点将消失掉。为此,在采用这类探测器的仪器中必须加用适当的滤光片,把非工作波段的光都滤去,以减少到探测器上的光子数,降低噪声。

傅里叶分光光度计具有分辨率高、灵敏度高、光通量大、杂散光低、波数示数精度高及扫描快速等优点,在化学、固体物理、宇航、气象和大气污染等的研究中得到了越来越广泛的应用。但这类仪器制造精度要求很高,生产较困难,并需配备一个容量较大的计算机,因此价格较贵。

表 8-1 列出了若干种傅里叶变换光谱仪的性能参数。

§ 8.2 阿达玛变换光谱仪

阿达玛(Hadamard)变换光谱仪是一种利用阿达玛循环矩阵对入射光进行调制的新型光谱仪器,也即是增加了阿达玛变换信息处理系统的光栅光谱仪。其光学系统如图 8-5 所示。

用编码模板代替入射狭缝或出射狭缝,或它们二者。编码模板由一些对辐射能量不透的和全透的缝条组成。紧挨着编码模板的前面有一块透射框板,编码模板相对于这块框板依次步进,每次步进一个缝条间隔。对于一个模板位置,检测器接收较多的光谱成分,并输出一个信号。当分析 N 个未知光谱成分时,则需要 N 个不同

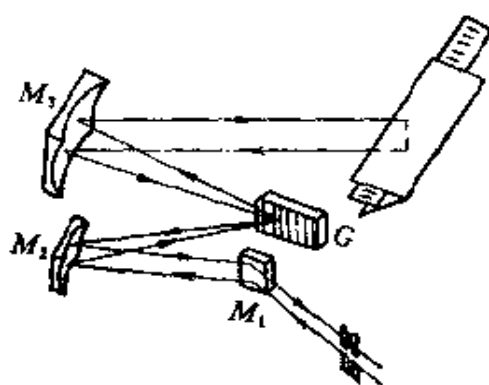


图 8-5 阿达玛变换光谱仪光学原理图

一个缝条间隔。对于一个模板位置,检测器接收较多的光谱成分,并输出一个信号。当分析 N 个未知光谱成分时,则需要 N 个不同

的、相互独立的调制板，检测器输出 N 个信号，电子计算机将这 N 个信号进行数字处理，得出每个光谱成分的辐强度值。

单编码调制光谱仪

用编码模板代替一个狭缝，可得到一维光谱线。设有 N 个光谱成分，使用 N 个模板进行 N 次测量，每个模板上有 N 条缝。缝的透射(+1)、不透(0)或反射(-1)的性质由模板矩阵决定。

双编码调制光谱仪

入射狭缝和出射狭缝都用编码模板代替。用一个二维模板代替入射狭缝，同时用一个一维模板代替出射狭缝的光谱仪可以得到景物的二维图像。

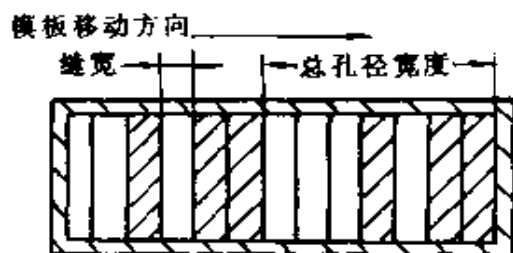


图 8-6 编码模板示意图

编码模板是一系列狭缝。它是按阿达玛矩阵的要求进行排列

的，使某些狭缝做成通光的，而有些狭缝不通光，如图 8-6 所示。若编码模板有 N 条缝，那末被测的光谱被隔成 N 个通道，对于第 j 个通道的平均能量，在选定积分时间内，可用 φ_j 表示。测量过程

是通过 M 块模板观察光谱，通过第 i 块模板的能量为 $\sum_{j=1}^N \omega_{ij} \varphi_j$ 。在信号中还要叠加随机的光电接收器噪音 ν_i ，而产生一个测量值为

$$x_i = \sum_{j=1}^N \omega_{ij} \varphi_j, \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (8-11)$$

的值，而计算机完成下式计算

$$\varphi_j = f_j(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (8-12)$$

由于循环编码模板是按阿达玛矩阵原理设计的，所以上式的计算实际上只包含加法与减法，相对于通光和档光分别为 1 和 0 两个值，计算十分简单。

阿达玛光谱仪是单通道的。它具有只有一个接收器同时接收 M 个光谱元的多通道优点，而且可以有选择地接收有用的光谱信

息。由于多通道接收，所以具有光强大、信噪比高的优点。特别适合于微弱信号的测量。例如把它用于大气污染监测时，只需一台 $2\sim 7\mu\text{m}$ 波段的仪器，就几乎能对全部有害物质进行测量。

阿达玛变换光谱仪另一优点是：利用二维入射、出射阿达玛模板进行双调制，则可获得分析对象上每一点的光谱组成信息，形成该物体的彩色图像。

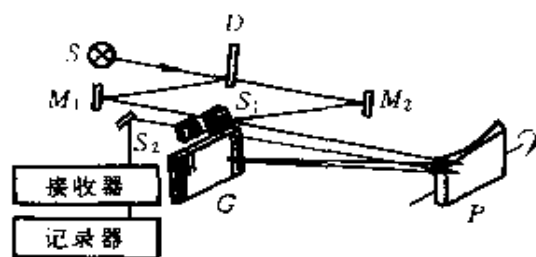
§ 8.3 栅栏调制光谱仪

栅栏调制光谱仪是用特制的栅栏代替光谱仪的入射狭缝和出射狭缝，并应用干涉图形变迹原理，使处于光谱仪中心位置的光束全部通过出射栅栏，在出射栅栏后可获得某确定波长的光束强度。转动色散元件可以对光谱实现顺序扫描。

栅栏调制光谱仪一般可分为单光束栅栏分光计与双光束栅栏分光计两种。

单光束栅栏分光计

单光束栅栏分光计的光学系统原理图如图 8-7 所示。由光源 S 发出的光束射到圆形调制盘 D 上，交替通过或被反射，经球面反射镜 M_1 聚焦于入射栅栏 S_1 上。通过栅栏明带的光束



经离轴抛物面镜 P 反射后，变成平行光束入射到光栅 G 上，经光栅色散后的光束再经离轴抛物面镜 P 聚焦于出射栅栏 S_2 上，入射栅栏像与出射栅栏像重合。由于 D 的转动，入射栅栏像与出射栅栏像交替地重合和互补。抛物面反射镜 P 可绕水平轴缓慢地振动，使入射栅栏像相对于出射栅栏缓慢振动，实现图像变换。

双光束栅栏分光计

双光束栅栏分光计的光学系统原理图如图 8-8 所示。由光源

S 发出的光分成两路：试样光路和参考光路。试样光路中的光束经

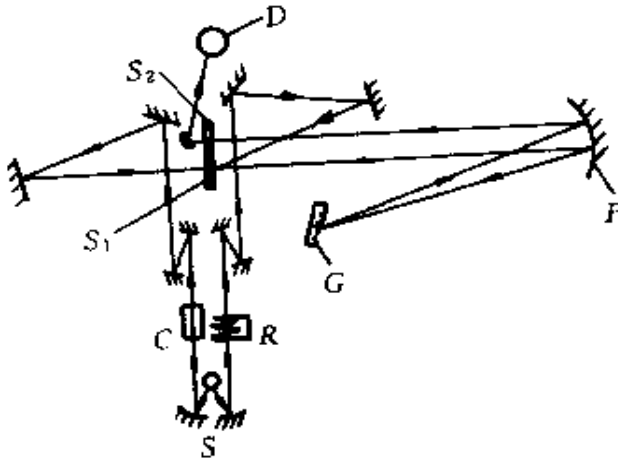


图 8-8 双光束栅栏分光计原理图

试样 C 和四块反射镜反射后通过入射栅栏 S_1 射入离轴抛物面镜 P ，经离轴抛物面镜 P 准直后变为平行光束射入衍射光栅 G ，衍射光束经 P 聚焦于出射栅栏 S_2 上，入射栅栏像与出射栅栏像重合。参比光束光路中有光楔 R ，可以改变入射光的强度。参比光束经入射栅栏

暗带反射，再经离轴抛物面镜 P 准直后变为平行光束射入衍射光栅 G ，衍射光束经 P 聚焦于出射栅栏 S_2 处，入射栅栏像与出射栅栏互补。经出射栅栏 S_2 射出的光束由接收器 D 接收。

图 8-9 给出了两种形式的栅栏图。

根据傅里叶变换原理，狭缝可视为一系列正弦滤波器产生作用的代数和。对于宽度为 a_1 的狭缝，这些正弦滤波器有从 0 到 $1/a_1$ 之间的全部空间频率。如果采用两个等距离和等数量的狭缝板位于光谱仪的入射口和出射口，则光谱扫描同样可以获得给出的空间频率（0 到 $1/a_1$ ）的光谱分布曲线。

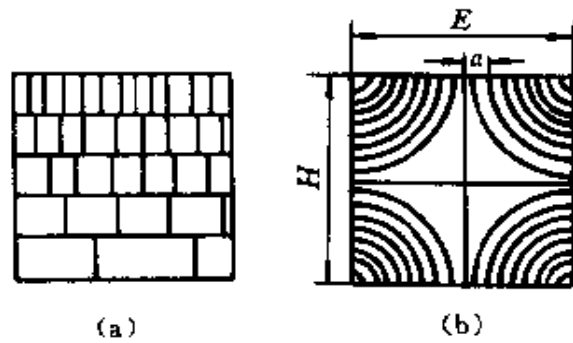


图 8-9 栅栏图

入射栅栏和出射栅栏有三种不同安置方法。

一种安装方法是使入射栅栏通过光谱仪成像后与出射栅栏重合，即明带与明带重合，暗带与暗带重合；

另一种安置方法是使入射栅栏通过光谱仪成像后与出射栅栏互补，即明带与暗带、暗带与明带相重合；

第三种安置方法是即采用相重合的栅栏又采用互补栅栏。

栅栏分光计仪器函数分别与图 8-10(a)中 1、2、3 相对应。若入射栅栏相对于出射栅栏对称于水平轴振动，可实现图像变迹，并相应地获取图 8-10(b)中的三种仪器函数。

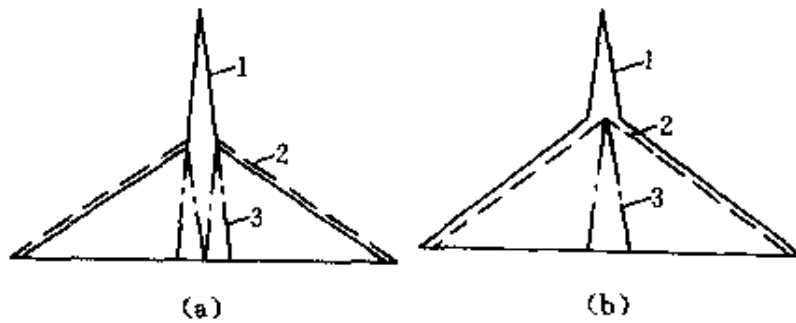


图 8-10 栅栏分光计的仪器函数

栅栏调制光谱仪取消了狭缝，使进入仪器的光能量增大。设狭缝宽度为 a_1 ，高为 b ，栅栏为正方形，边长为 H ，用栅栏代替经典光谱仪的入射狭缝和出射狭缝，则照度增加的倍率 L 为

$$L = H/2a_1$$

另外，栅栏调制光谱仪的色散率接近色散系统理论分辨率，且测量精度高，特别适用于红外光谱区的分析工作。

第九章 多光谱成像遥感仪器

多光谱遥感技术是 60 年代发展起来的一种先进遥感技术。所谓多光谱遥感（或称多波段遥感）是指利用多通道传感器，把地面上物体辐射的电磁波分割成若干个较窄的谱段带（或波谱）进行同步扫描，取得同一地物的不同波段的影像特征，从而获取大量的信息。多光谱遥感技术的特点是每一个波段并不是单一波长，而是具有一定宽度的波段。地面物体辐射的电磁波包括反射与发射两部分，前者大约为 $0.3\sim 3.5\mu\text{m}$ ，为紫外至短波红外波段，后者为 $3.5\sim 15\mu\text{m}$ ，为中红外至热红外波段。

多光谱遥感技术不但可以获得丰富的信息特征，而且还可以进行多种影像增强手段，在军事侦察、气象预测、地球资源考察等各领域具有广泛的应用价值。

本章仅对遥感中常用的多光谱扫描仪与近几年来发展起来的成像光谱仪进行分析。

§ 9.1 多光谱扫描仪

70 年代随着空间技术的迅速发展，航天遥感技术也随之有了重大发展。据不完全统计，从 1957 年到 1977 年的二十年间，先后发射了 2041 个航天飞行器。1964 年美国宇航局 (NASA) 开始地球资源卫星的计划工作，1967 年开始资源卫星的研制。1972 年和 1975 年相继发射了两颗地球资源卫星，获得了大量的卫星图像资料，从而使航天遥感技术进入到一个新的阶段，即试验应用阶段。1978 年第 3 号地球资源卫星改名为陆地卫星 (Landsat)。

1970 年我国成功地发射了第一颗人造地球卫星之后，标志着我国进入了航天遥感的新时代。1975 年 7 月我国发射了返回式遥

感卫星，1985年又发射了国土卫星。这些卫星为我国经济建设提供了大量的图像数据资料。我国研制的资源一号卫星即将发射，标志着我国多光谱遥感技术有了重大发展。

一、多光谱扫描仪的工作原理

1. 摆扫式多光谱扫描仪

多光谱扫描仪是对地表的辐射分光后进行观测的机械扫描型辐射计。它是把搭载扫描仪的飞行平台的移动与利用旋转镜或摆动镜对平台移动的直角方向进行扫描结合起来，从而得到二维信息的遥感器，是由采光、分光、扫描、探测元件、参照信号等部分组成。这种扫描方式又称为摆扫式多光谱扫描仪。

这种机械扫描辐射计所搭载的平台有极轨卫星及飞机。极轨卫星上用的典型仪器有：陆地卫星 Landsat 的 MSS (multi spectral scanner)、TM (thematic mapper) 及气象卫星 NOAA 的 AVHRR (advanced very high resolution radiometer)。用于机载的典型仪器有戴达拉斯公司的 MSS。

图 9-1 为多光谱扫描仪的原理图，图 9-2 表示出了多光谱扫描仪采集数据的原理。

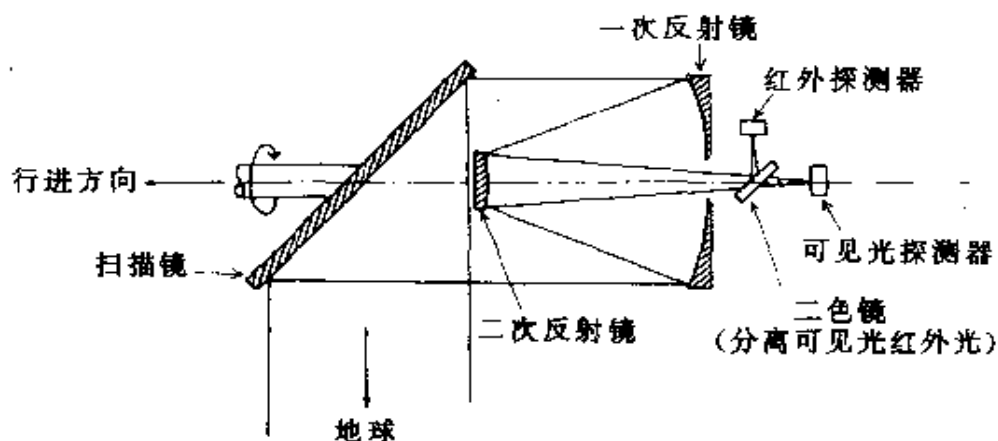


图 9-1 摆扫式多光谱扫描仪原理图

多光谱扫描仪的主要光学系统为了避免色像差的影响，一般采用牛顿式、卡塞格林式、里奇-克莱琴式等反射望远镜方式构成。分光系统一般采用分色镜（用于可见光和近红外区的分离）、衍射光栅、棱镜、滤光片等组成。扫描单元采用反射镜的旋转及摆动对与卫星或飞机的进行方向成直角的方向进行扫描。

多光谱扫描仪的探测单元用光电转换元件把通过分光单元的辐射转换成电信号。在紫外区、可见光区使用光电倍增管，在可见光及近红外区使用硅光电二极

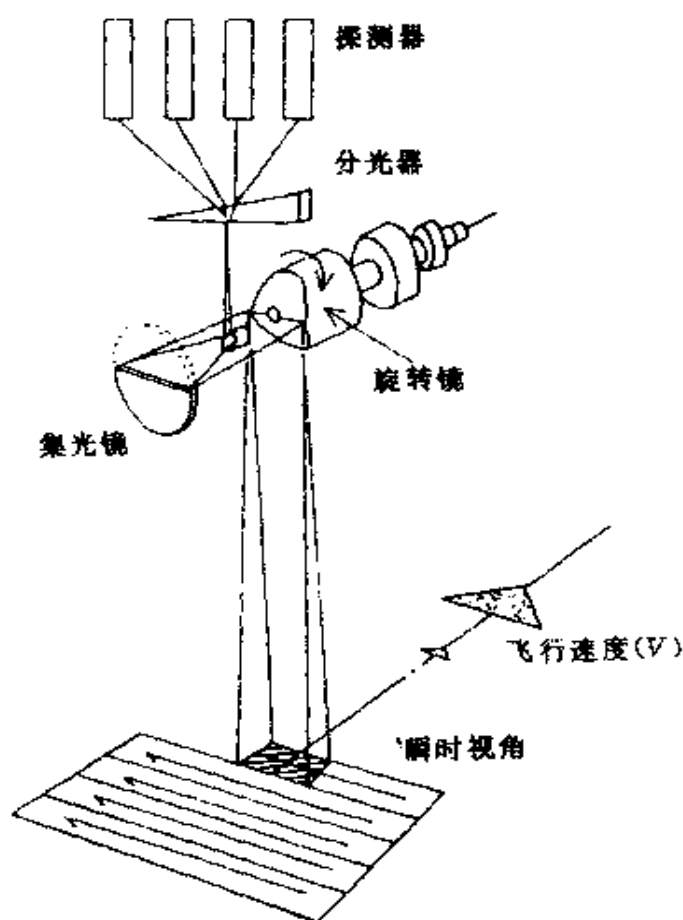


图 9-2 摆扫多光谱扫描仪数据采集原理

管，在中红外区使用冷却的铟锑 (InSb)、铟砷 (InAs)，在热红外区使用热电元件及致冷的碲镉汞 (HgCdTe) 等元件。

多光谱扫描仪在空间轨道上工作时间较长(一般 2~3 年)，由于各种辐射等因素的影响，所获得的电信号会受到探测元件光谱灵敏度变化的影响，为此将辐射强度及温度一定的辐射源及热源装入扫描仪本体，使其作为扫描信号的一部分而同时获取，由此可经常校正所获得的电信号，维持测量精度。一般可采用黑体或太阳辐射来进行定标。这是遥感用光谱仪器的一个特点。

这种机械扫描型辐射计与推扫式扫描仪相比，具有能取得较宽的观测幅度，采光部分的视角小，波长的位置偏差小，分辨率

高等特点。但是，由于光电转换单元的探测元件的积分时间不能取得很长，所以在信噪比上劣于像面扫描方式的推扫式扫描仪。

2. 推扫式多光谱扫描仪

图 9-3 所示是推扫式多光谱扫描仪的工作原理图。它是使用将固体光电转换元件排成一排的线性阵列传感器做为光电接收器。

使用推扫式扫描仪获取图像，需要将探测器搭载于飞行平台上，通过和探测器成正交方向的移动而得到目标物的二维信息。光机扫描仪是利用旋转镜扫描，是一个像元一个像元地进行采光，而推扫式扫描仪是通过光学系统一次获得一条线的图像，然后由多个固体光电转换元件进行电扫描。

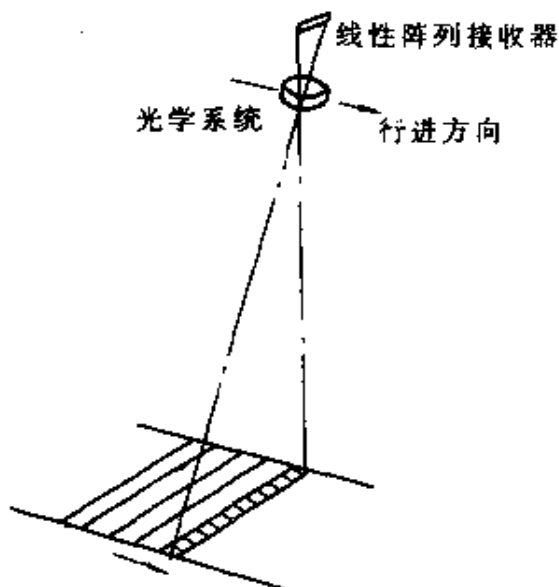


图 9-3 推扫式多光谱

人造卫星搭载的推扫式扫描仪由于没有光机扫描那样的机械运动部分，所以结构上可靠性高，但由于使用了多个感光元件把光同时转换成电信号，所以当感光元件之间存在灵敏度差异时，往往产生带状噪声。

线性阵列传感器多使用电荷耦合器件 CCD (charge coupled device)，它被用于 SPOT 的 HRV，MOS-1 的 MESSR，JERS-1 的 OPS 等。例如，MOS-1 上搭载的扫描仪，其每个元件的大小为 $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$ ，把它排成一行共有 2048 元。最近，一行上排列约 5000~10000 个元件的探测器也研制出来了。

二、典型多光谱扫描仪

1. 陆地卫星多光谱扫描仪 (MSS)

陆地卫星 1、2、3、4、5 号，都携带了一套多光谱扫描仪，简

称 MSS, 其光学系统如图 9-4 所示。该系统由扫描镜、聚光系统、成像板、光学滤光器及探测器等组成。工作时扫描反射镜以 15.2 次/s 的频率摆动, 摆幅为 $\pm 2.89^\circ$, 扫描横过卫星运动轨迹方向, 向下张开形成 11.5° 的视场角, 在 915km 的轨道高度上构成对应的地面宽度 185km 的扫描带。

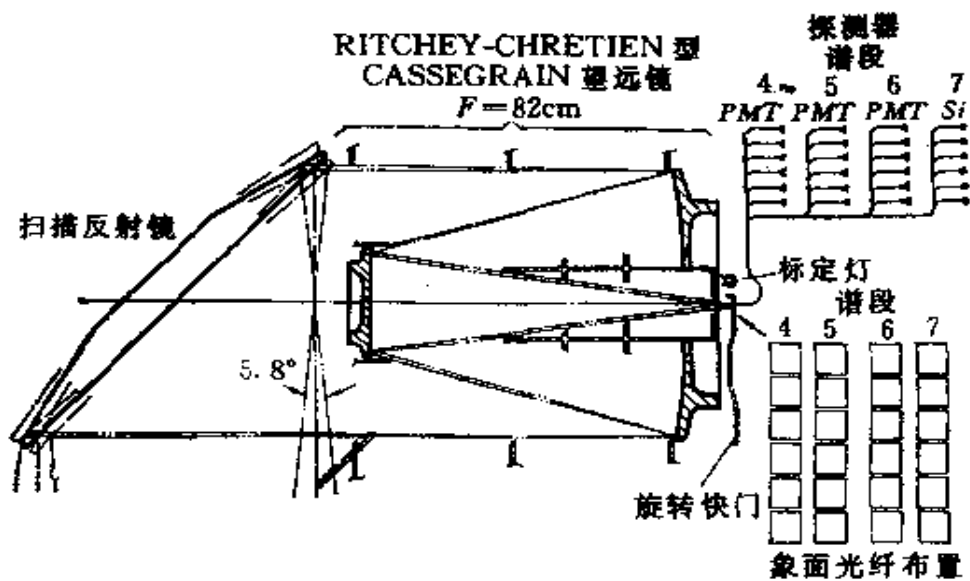


图 9-4 陆地卫星 MSS 光学系统示意图

MSS 所采用的波段为:

MSS ₄ :	0.5~0.6 μ m
MSS ₅ :	0.6~0.7 μ m
MSS ₆ :	0.7~0.8 μ m
MSS ₇ :	0.8~1.1 μ m
空间分辨率:	80m
波带宽度:	100~300nm
照射带宽:	185km
数据传输率:	15.06Mb/s

表 9-1 列出了 MSS 的最大、最小辐射亮度。

表 9-1 MSS 的辐射宽度

波段	Landsat - 2	Landsat - 3	Landsat - 4	Landsat - 5	波段宽度
4	0.08/2.63	0.04/2.50	0.04/2.38	0.04/2.38	0.1 μ m
5	0.06/1.76	0.03/2.00	0.04/1.64	0.04/1.64	0.1 μ m
6	0.06/1.52	0.03/1.65	0.05/1.42	0.05/1.42	0.1 μ m
7	0.11/3.91	0.03/4.50	0.12/3.49	0.12/3.49	0.3 μ m

Landsat 是美国于 1972 年在世界上第 1 次发射的真正的地球观测卫星，由于它的出色的观测能力推动了卫星遥感的飞跃发展。

Landsat-4、5、6 号采用飞行高度为 705km，轨道倾角为 98 度的太阳同步准回归轨道，通过赤道时刻为地方平均时上午 9:39。它用 16 天时间对整个地球观测一遍，第 17 天返回到同一地点的上空（17 日回归）。

MSS 的数据是以景为单元构成的，1 景约相当地面上 185 \times 170km² 的面积。各景的位置根据卫星轨道所确定的轨道号和由中心纬度所确定的行号进行确定。这一系统称 WRS (world reference system)。数据通常用 CCT 提供给用户，在 CCT 上，每个数据单位（称为像元）是把与遥感器的分辨率几乎相同的地面面积上的反射亮度强度记录到每个波段上，各波段强度用 8 比特的数值来表示。如果是系统校正过的数据，那么根据下式，可以把数据值 (V) 变换成绝对辐射亮度 R (mW/cm²·sr)：

$$R = V(R_{\max} - R_{\min})/D_{\max} + R_{\min}$$

式中 R_{\max} 、 R_{\min} 分别为探测器的最大及最小辐射亮度， D_{\max} 对于 MSS 为 127。要注意的是，凡是在卫星上的观测值，由于大气的影晌，它与地面上的观测值是不一致的。

Landsat 的数据现在被世界上 15 个地点的地面站所接收，主要应用于陆地的资源探查，环境监测。

2. 可见光红外光旋转式扫描辐射仪 (VISSR)

VISSR (Visible Infrared Spin Scan Radio meter) 可见光红外光旋转式扫描辐射仪是日本 GMS 卫星计划装载的遥感仪器。其主要技术参数为

望远镜：卡塞格伦型光学系统

1 次反射镜直径：406mm

2 次反射镜直径：115mm

实效焦点距离：2910mm

扫描镜平面：654.3×420.6mm (椭圆)。

扫描镜材料：铍

光谱范围：可见光 500~750nm，红外光 10.5~12.5 μ m

探测器：可见光 PMT，红外光 HgCdTe

探测器数：可见光 8，红外光 2

瞬时视场角：可见光 35×31 μ rad，红外光 140×140 μ rad

星下点分辨率：可见光 1.25km，红外光 5km

扫描线数：可见光 10000，红外光 2500

比特数：可见光 6 比特，红外光 8 比特

采样间隔：可见光 0.024mrad，红外光 0.048mrad

噪声特性：可见光 S/N \geq 50 (反射率 100%)

红外光 NE Δ T \leq 0.5k (300k 的目标)

测量范围：可见光 0%~95% (反射率)

红外光 +30 $^{\circ}$ C~-80 $^{\circ}$ C (亮度温度)

帧时间：25min

跟踪时间：2.5min

扫描角精度： \pm 1.81 μ rad

尺寸：650mm×790mm×1520mm

重量：71kg

消耗功率：24W

静止气象卫星 GMS 的保存数据分别如表 9-2 及表 9-3 所示。

表 9-2 VISSR 图像数据 CCT (a)

名称	期间	内容	处理范围	分辨率	频率	
VISSR 图像	红外	1989/1	包含宇宙空间的图像	全球	FULL	1 小时
	可见光	1989/1	包含宇宙空间的图像	全球	FULL	1 小时
ISCCP	B1	1983/7	红外区 1 个像元是从 VISSR 图像的 2 行 × 6 个像元中采样得到的, 可见光是红外的 IFOV 的平均值	全球	约 10km	3 小时
	B2	1988/4	红外区 1 个像元是从 B1 数据的 3 行 × 3 个像元中采样得到的, 可见光与红外区相同	全球	约 30km	
基本直方图	红外	1980/1	一个区段内的像元数为数个(图像边缘)~约 90 个(星下点)	60N~60S 80E~160W	经纬度 0.25 度	3 小时
	可见光	1987/3	一个区段内的像元数为约 30 个(图像边缘)~约 700 个(星下点)			
注: ISCCP 是指按 ISCCP(International Satellite Cloud Climatology Project, 国际卫星气候计划)的格式处理的数据。						

3. 红外多光谱扫描仪 (IR-MSS)

IR-MSS 红外多光谱扫描仪是中国资源卫星一号的主要成像传感器之一。该系统包括如下部件: 主体结构、电子单元、星载校准系统及辐射致冷系统。

主体结构部分包括: 扫描镜、主光学部件、中继光学部件、焦平面总成、扫描线校正器、扫描角监视器、探测器及相应的前置放大器。其主要技术参数为

表 9-3 VISSR 图像的提取数据 CCT (b)

名称	期间	内容	处理范围	分辨率	频率
卫星风	1987/3	数据量, 下层风约 400 点, 上层风约 300 点, 上层风计算 → 半自动法	50N~50S 90E~170W		6 小时
海面水温	1987/3	晴天亮度温度的提取 → 1 天 8 次经纬度 0.25 度, 大气校正 → 辐射传递模型	59.5N~57.5S 80.5E~ 160.5W	经纬度 1 度	旬、半月
云量	1987/3	由基本云图的网络数据做成	59.5N~59.5S 80.5E~ 160.5W	经纬度 1 度	3 小时、日、半月、月
OLR	1987/3	用红外图像的统计量和回归法计算出的长波长辐射量	60N~60S 80E~ 160W	经纬度 2.5 度	3 小时、半月、月、3 个月
基本云图 网格点	1987/3	可见光、红外的统计量, 各层云量、云顶高度、晴天辐射量、卫星及太阳天顶角、太阳方位角、其它	60N~60S 80E~160W	经纬度 2.5 度	3 小时
全球降水 气候计划	1988/1	编辑了部分波长辐射量的半月值的统计量	40N~40S 90E~170W	经纬度 2.5 度	半月

光谱范围: 0.5~12.5 μ m

波段数: 4

空间分辨率: 78m, 156m

波带宽度: 200~2100nm

视场: 8.78°

照射带宽: 120km

中国资源卫星 1 号是在中国已有卫星技术的基础上与巴西之间的国际合作项目, 计划 1999 年发射。

表 9-4 部分地球观测传感器(星载部分)

传感器	卫星/计划	波段数	光谱范围 /nm	空间分辨率 (水平/垂直 m)	波段宽 /nm	视场 (度)	瞬时视场	照射带宽 /km	数据传输率	用途
AAATSR 先进的 沿轨扫描辐射仪	ERS-2 (欧空局)	8	1.6, 3.7, 11.0, 12.0, 0.65, 0.85, 1.27, 1.6 μ m	1000 \times 1000 500 \times 500/无					1Mb/s	海面温度 陆地应用
ASTER 高级 空间热辐射 热反射探测器	EOS (美国)	14	500~990 1600~2500 8000~12000	15, 30, 90/无			43 μ rad 128 μ rad 21 μ rad	60 星下	8.3Mb/s	陆地表面, 水和云
AVHRR 甚高 分辨率辐射仪	NOAA-11 (美国)	5	580~12400	1100 星下点/无	100~ 1000		1.4mrad	3000		云盖,海面 温度,植被, 气溶胶
AVNIR 可 见近红外辐射仪	ADEOS (日本)	5	420~890	16(多光谱) 8(全色)/无	80~ 130	5.7	20~ 100 μ rad	80	60Mb/s	陆地,沿 海观测
CCD 电荷耦合 器件相机	CBERS (中国 /巴西)	5	450~890	195/无	60~ 220	8.32		120		高分辨率 制图
CERES 云和地球 辐射能量系统	EOS (美国)	3	300~12000	21km 星下点/无		士78	14mrad		10kb/s	地球辐射 平衡

续表

传感器	卫星/计划	波段数	光谱范围 /nm	空间分辨率 (水平/垂直 m)	波段宽 /nm	视场 (度)	瞬时视场	照射带宽 /km	数据传输率	用途
SAGE II 平流层气溶 和气体实验三型	EOS (美国)	9	290~1550	无/ 1000~2000		±185 (方位角) 13~31 (高度角)	<0.5km (垂直)		100kb/s	气溶胶, 云, O ₃ 等, 对流层温 度压力等
SCARAB 辐射 收支扫描仪	POEM/ ENVISAT-1 (欧空局)	4	200~50000	60km/无	200	100	48×48 mrad		1kb/s	全球辐射 收支测量
SeaWiFS 海洋 宽视场传感器	SeaStar (美国, NASA)	8	402~885	1120/无	20~ 40		1.5835mrad	1502, 2802		海洋生物, 生态测量
SR 扫描 辐射仪	FY-2 (中国)	3	550~12500	1.43, 5.73 km/无			40, 160μrad			气象
SROM 海洋监测 光谱辐射仪	ALMAZ-B (中国/ 俄罗斯)	11	405~12500	600 星下点/无	17~ 1000			2200		海洋叶绿素 生物生产率
TES 对流层 发射光谱仪	EOS (美国)	4	2300~15400	无/2.3km		+45~ -71(纵) ±45(横)		33 (垂直)	<122mb/s	全球大气 成分

续表

传感器	卫星/计划	波段数	光谱范围 /nm	空间分辨率 (水平/垂直 m)	波段宽 /nm	视场 (度)	瞬时视场	照射带宽 /km	数据传输率	用途
TM 专题 制图仪	Landsat - 4.5 (美国)	7	450~12500	30(120)/无	700~ 2100			185	84.9Mb/s	土地利用, 农林业,水资源, 制图等
VIRS 可见光红 外光扫描仪	TRMM (美国, 日本)	5	0.63, 1.6, 3.75 10.8, 12 μ m	2km/无				720		云辐射
VISSR 可见光 红外光旋转式 扫描辐射仪	GMS (日本)	2	500~750 10500~12500	1.25~5km /无						地球制图, 云覆盖
VISSR 可见光红外 光自旋辐射仪	METE - OSAT (欧空局)	3	500~12500	2.5 \times 25km 5 \times 5km/无		18	0.065, 0.14 mrad			地球, 大气观测
WFI 宽视场成像仪	CBERS (中国/ 巴西)	2	630~890	260/无	60~ 120	60		856	1.35Mb/s	低分辨率 制图
WFI 宽视场 成像仪	SSRI (巴西)	2	630~690 770~870	212/无	60~ 100		0.331mrad		1.35Mb/s	植被地表 观测

续表

传感器	卫星/计划	波段数	光谱范围 /nm	空间分辨率 (水平/垂直 m)	波段宽 /nm	视场 (度)	瞬时视场	照射带宽 /km	数据传输率	用途
MSUS 多光谱中 等分辨率扫描仪	OKEAN-0 (乌克兰/ 俄罗斯)	2	600~900	370/无				1100		云监测, 海面温度
OCTS 海洋色温 扫描仪	ADEUS (日本)	12	402~12500	700/无	20~ 1100	±40	0.85mrad	1400	3.0Mb/s	海洋颜色, 生产率 海-气交换
ODUS 臭氧动态 紫外线光谱仪	EOS (美国)	10	306~410	10×10km /无		16(纵) 120(横)	1.6°× 1.6°		50Kb/s	全球臭氧 总量观测
ISTOK-1 红外光谱辐 射仪系统	PRIRODA-1 (俄罗斯)	64	400~16000	750~3000 /无	25~ 125				10Kb/s	大气辐射
LISS-III 线性成 像自动扫描 传感器 III 型	IRS-1C /ID(印度)	4	520~1750	235/无				142	42.45Mb/s	陆地和水 资源管理
MISR 多角度 成像光谱辐射计	EOS (美国)	4	443,555, 670,865	275,550, 1100/无		±60 ±15		360	3.3Mb/s	大气特征

续表

传感器	卫星/计划	波段数	光谱范围 /nm	空间分辨率 (水平/垂直 m)	波段宽 /nm	视场 (度)	瞬时视场	照射带宽 /km	数据传输率	用途
MODIS 中等分辨率成像光谱扫描仪	EOS (美国)	36	400~14500	250,500 100/无			250,500 1000m	2300,110 (±55°)	6.2Mb/s	地球物理过程,大气、海洋、陆地
MSS 多光谱扫描仪	Landsat -45 (美国)	4	500~1100	79/无	100~ 300			185	15.06Mb/s	土地利用, 农林业, 水资源, 制图等
MSU-E 光学多光谱扫描仪	ALMAZ-IB (俄罗斯)	3	500~900	10/无		±25		24		
MSU-E 多光谱扫描仪	PRIMODA-1 (俄罗斯)	3	500~900	20/无	100			27		
MSU-M 多光谱低分辨率扫描仪	OKEAN-0 (乌克兰/俄罗斯)	4	500~1100	1×1.7 /无	100~ 300			1900		云监测 海面温度
EOS-Color, EOS 海洋颜色仪	EOS (美国)	8	402~885	1100~4500 /无	20~ 40	45~ 58.3	1.12km	1502~ 2800		海洋颜色
EOSP 地球观测扫描偏振计	EOS (美国)	12	410~2250	1000 星下/无		±65	14.2mrad	±65	44Kb/s	太阳辐射 制图气溶胶

续表

传感器	卫星/计划	波段数	光谱范围 /nm	空间分辨率 (水平/垂直 m)	波段宽 /nm	视场 (度)	瞬时视场 μ rad	照射带宽 /km	数据传输率	用途
ETM+增强型 专题制图仪	EOS (美国)	8	500~2350	15,30, 60/无	60~ 2080		42.6~85.2	185		陆地表面 特征等
GOME 全球 臭氧监测设备	ERS-2 (欧空局)	4	240~790	40×40 40×320 /无					40Kb/s	O ₃ 及其它大 气气体观测
GOMOS 掩星法 全球臭氧监测仪	POEM/ ENVISAT-1 (欧空局)	4	250~952						220Kb/s	平流种类, 气溶胶及 垂直温度分布
HIRIS 高分辨率 成像光谱仪	EOS (美国)	192	400~2450	30/无				24	3Mb/s	生物圈
HIRS/2 高分辨率 红外辐射探测仪	NOAA-11 (美国)	20	690~14950	20.4/无				2240		大气温 湿度
ILAS 改进型临边 大气光谱仪	ADEOS (日本)	3	753~11770	13000 /2000	31~ 5560			10~60 垂直	0.5Mb/s	大气
IR-MSS 红外 多光谱扫描仪	CBERS (中国/ 巴西)	4	500~12500	78,156 /无	200~ 2100	8.78		120		中高分辨率 制图

中国资源卫星 1 号将用中国的长征 4 号火箭发射。这种火箭可将 2000kg 的载荷发射到 750km 高的轨道上。卫星上的有效载荷包括：三台成像传感器；一台数据收集系统 DCS；一台检测空间高能辐射的空间环境监测仪 (SEM)；一台实验性高密度磁带机 (HDDR)。三台成像传感器为：广角成像仪 (WFI)，高分辨率 CCD 相机 (CCD)，红外多光谱扫描仪 (IR-MSS)，其中 WFI 是巴西研制的产品。

表 9-4 列出了部分现在和将来航天遥感器的名称及主要技术参数。

§ 9.2 色散型成像光谱仪

光电技术中的两个重要领域—成像技术和光谱技术，各自的发展和应用已经相当成熟。成像器获取目标的影像信息，追求高清晰度并研究其空间特性；光谱仪则把景物的辐射分离成不同波长的谱辐射，追求高光谱分辨率，以做到图谱合一，从而对景物进行测量和分析。八十年代遥感仪器最重要的发展之一就是成像光谱仪的兴起。

成像光谱仪能够在连续光谱段上对同一地物同时成像，能从这一图像上的任一像元获取物体的光谱特性。成像光谱数据可以在空间配准和光谱配准两个方面对目标进行分析和识别，它在找矿、农业、水体、环境等定量研究中表现出巨大的潜力。目前，具有实用功能的成像光谱仪及其应用主要集中在航空遥感领域。

成像光谱仪从原理上分为两大类：色散型成像光谱仪和干涉型成像光谱仪。

一、色散型成像光谱仪的工作原理

摆扫成像光谱仪有两种主要的工作模式，第一种如图 9-5 所示，是利用列阵探测器接收的摆扫方式。这种方式类似于 MSS 的

光机扫描方式，不同的是望远系统成像焦面上安装光阑使像元辐射（光）又通过色散元件分离后聚焦于线列探测器上，这样每个像元同时成像于与线阵探测器数目相等的光谱通道上。

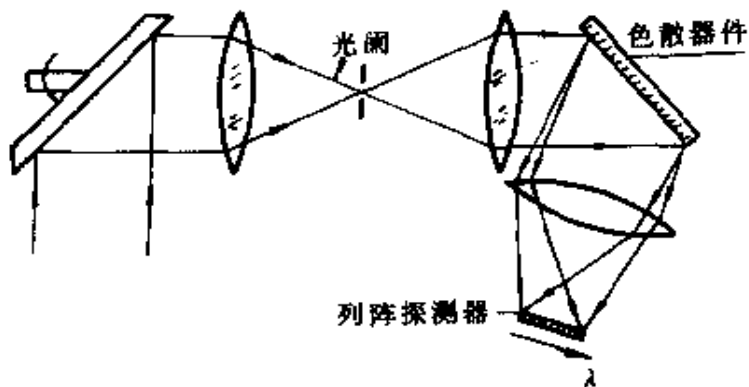


图 9-5 摆扫式成像光谱仪工作原理图

第二种是用面阵探测器推扫方式

工作的，它是由光学成像部分和光谱分光部分组成，前者完成空间成像，后者完成光谱分光。探测器置于光谱仪焦面上，获得的数据具有三维结构，其中沿狭缝方向一维成空间像，垂直于狭缝一维为空间各像元的光谱，数据的另一维由仪器平台飞行方向“推扫”完成。

成像光谱仪的望远镜光学系统可采用折射光学系统、反射光学系统及反射折射光学系统。对于摆扫式成像光谱仪，入射到采光部的光与光轴接近平行，视角较小，适宜采用反射光学系统。反射光学系统在光轴附近的特性较好，可以覆盖较宽的波段。对于推扫式成像光谱仪，采光部分的视角必须取得很大，所以一般适用折射光学系统，但也有采用把它和反射光学系统结合起来的反射折射光学系统。

由于色散型成像光谱仪的光谱取样间隔窄，瞬时视场小，因此落到探测器上的光能量一般都很弱，这就希望通过增加光学口径来提高系统灵敏度，同时航空遥感要求仪器的总视场尽量大，因此光机扫描一般在物方完成。常用扫描方式有四方棱镜、多面转镜、斜 45 度镜、三角镜摆扫、平面摆镜等，如图 9-6 所示。各种扫描方式的特性系数见表 9-5 所示。

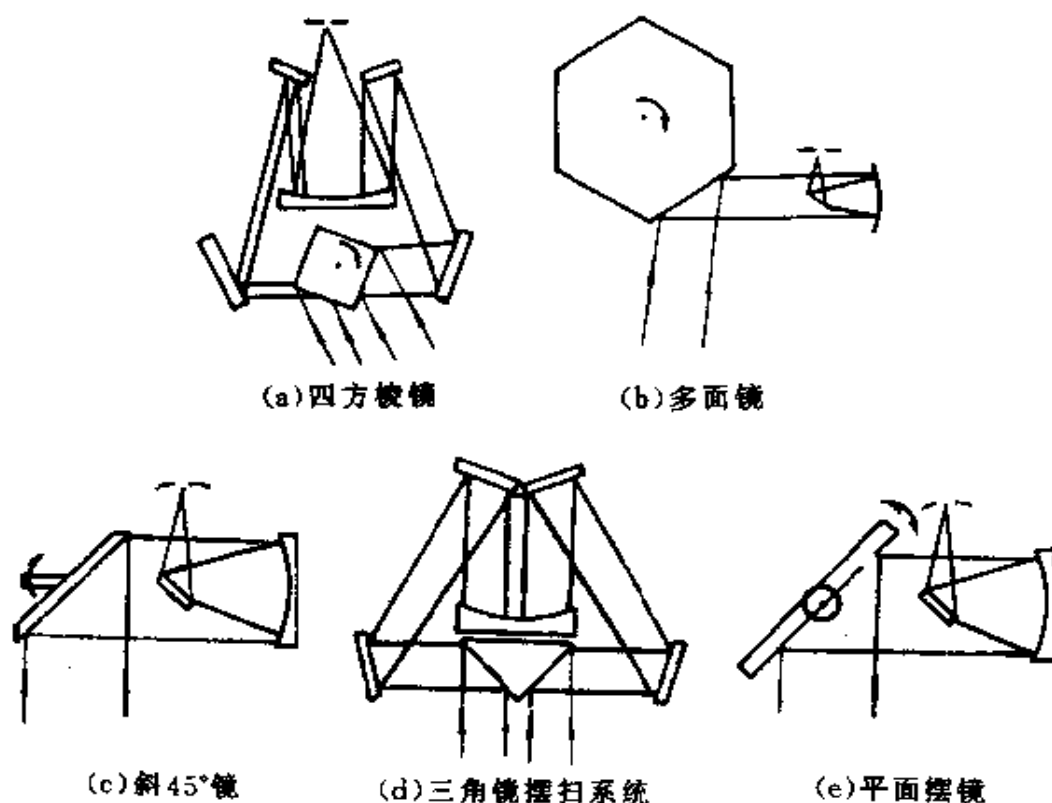


图 9-6 各种摆扫系统的结构

表 9-5 各种扫描方式的特性

扫描方式	总视场 (°)	效率 (%)	口径利用率 (%)	旋转面线度	扫描控制	扫描速率
四方棱镜	>90	50	<50	$<D$	易	高
多面镜	约 $2\pi/n$	50	约 90	$\frac{2\sqrt{2}D}{\sin(\pi/n)}$	一般	高
斜 45 度镜	>90	25	约 90	D	一般	较高
三角镜摆扫系统	约 30	70	<50	$<D$	难	低
平面摆镜	约 10	70	约 90	$\sqrt{2}D$	难	低

注: n 为多镜面数; D 为光学口径的直径

二、色散型成像光谱仪

1. 中等分辨率成像光谱仪

MODIS (Moderate - Resolution Imaging Spectroradiometer) 是 EOS 计划中用于观察全球生物和物理过程的仪器, 每一至二天可完成一次全球观测。该仪器搭载于 EOS - AM(上午轨道)和 PM(下午轨道)系列卫星上, 提供长期观测, 从中可以获得对地球表面和下大气层中全球动力和过程的进一步认识。MODIS 是一个多学科综合的仪器, 可以对大气(云及其相关性质)、海洋(洋面温度和叶绿素)及地表特征(土地覆盖变化、地表温度、植被特性)进行一致的、同步观测。该仪器可望对整个地球系统, 包括陆、洋、气过程间的相互作用的进一步认识作出重大贡献。

MODIS 仍沿用传统的成像辐射计的思想, 由横向扫描镜、光收集器件、一组线性探测器阵列和位于四个焦平面上的光谱干涉滤色镜组成。这种光学设计可为地学应用提供 $0.4 \sim 14.5 \mu\text{m}$ 间的 36 个离散波段的图像, 星下点空间分辨率可为 250m、500m 或 1km, 在 1km 分辨率处的信噪比大于 500 (70° 的太阳天顶角), $0.4 \sim 3 \mu\text{m}$ 间波段的绝对辐射准确度为 5% (2% 相对于太阳), 热红外波段 ($3 \sim 14.5 \mu\text{m}$) 的准确度可达 1% 之内。MODIS 第二天可连续提供地球上任何地方的白天反射图像和白天/昼夜的发射光谱图像。

(1) MODIS 可提供下列全球数据产品

1km 分辨率的昼夜地球表面温度产品。海洋上的绝对准确度为 0.2K, 陆地准确度为 1K。

海色产品: 定义为 415~653 nm 间 5% 之内的海面光谱辐射。经过近红外通道的大气校正, 提取海色产品是可能的。

0.5mg/m 的表层水浓度条件下 50% 内的叶绿素荧光产品。

低于 35% 的叶绿素 a 含量产品。

植被/地表覆盖、状况及生产力产品: 净初级生产力、叶面指数、光合作用有效辐射; 地面覆盖类型及变化检测和识别; 经大气、土壤和方向性影响校正后的植被指数; 雪盖及反射镜。

白天 250m, 夜间 1000m 分辨率的云盖产品。

云特征产品：包括云滴相、光学厚度、云滴大小、云顶气压、发射率等。

气溶胶特性产品：包括光学厚度、颗粒大小、物质传输量等。

火的发生、大小和温度产品。

全球总降水的分布。

卷云覆盖产品。

MODIS 载于 EOS AM 和 PM 卫星上，可以大大提高地球表面的无云遥感监测能力，并且同其它 EOS 传感器有机地相结合。

(2) MODIS 主要技术参数

36 个光谱波段：21 个在 $0.4\sim 3.0\mu\text{m}$ ，15 个在 $3\sim 14.5\mu\text{m}$ ；每一至两天可连续覆盖全球； $2.2\mu\text{m}$ 内的极化灵敏度低于 2%； 70° 太阳天顶角下，信噪比为 838:1 (443nm)、754:1 (531nm) 和 516:1 (869nm)；低于 $3\mu\text{m}$ 的绝对入射辐射精度 5%，高于 $3\mu\text{m}$ 的精度 1%；白天反射、昼夜发射光谱成像。

照射带： $110^\circ (\pm 55^\circ)$ 区为 2300km。

质量：225kg。

任务周期：100%。

功率：平均功率 175W，最大功率 225W。

数据率：6.2Mbps (平均)，1/0.6Mbps (白天)，3.2Mbps (夜间)。

温度控制：辐射器。

工作温度范围： $283\text{K}\pm 12\text{K}$ 。

仪器瞬时视场：250m (2 个波段)，500m (5 个波段)，1000m (29 个波段)。

定向要求 (平台+仪器, 3σ)：控制：3600arcsec；发射后：141arcsec；稳定性：28arcsec/sec；扰动率：1031arcsec/sec (偏航，滚动轴)，47arcsec/sec (俯仰轴)。

尺寸： $95.2\text{cm}\times 158.3\text{cm}\times 133.6\text{cm}$ (装载尺寸)。

(3) MODIS 数据产品列于表 9-6

表 9-6 MODIS 数据产品

产品名称	准确度 (绝对/相对)	时相 分辨率	水平方向 分辨率/覆盖区	垂直方向 分辨率/覆盖区
1 级 A 辐射产品			0.25, 0.5, 1km/全球	
经地理纠正的 1 级 B 辐射产品	5%(1) RMS<NEL	1/天	0.25, 0.5, 1km/全球	无
气溶胶产品		1/天	50km(陆地)全球 5km(海洋)	无/大气
云产品		1~2/天	5, 50km/全球	无/云
表面反射率		1~9/天	1km/陆地	无/地球表面
雪盖产品	10%	1/天	1km/陆地	无/地球表面
地表温度 /发射率产品		1/天, 1/周 1/月	1km/陆地区域	无/地球表面
地面覆盖类型	10%	1/3 月	1km/陆地	无/地球表面
叶绿素 a 浓度	30%~ 60%(1), 50%(1)	1/天, 1/周 1/月	1km 海洋, 区域局地	无/地球表面
水面射出 辐射	0.0015	1/天, 1/周 1/月	1km/局地	无/地球表面
PAR 产品	5%~10%	1/天(白天)	1km/海洋, 全球	无/表层大气层
洋面温度	0.3~0.5K	1/天, 周, 月	1km/海洋, 局地	无/表层
云盖产品		2/天	250m, 1km/全球	无/云

2. 机载成像光谱仪

CIS 机载成像光谱仪是 1986 年以来中国研制的 71 波段成像的光谱仪。图 9-7 为该系统的光学结构。

根据成像光谱仪主要功能参数的要求, 考虑到关键器件实现的可能性, 以及中科院遥感飞机的安装空间, 71 波段成像光谱仪的总体方案选择为线列探测器和光机扫描型成像系统。以 45°转

镜扫描的成像系统完成一维空间扫描,另一维由飞机的飞行完成,主光学系统把地物信号的光能汇集到视场光栏上。为保证各波段像元配准,采用光谱波段共用一个视场光栏的结构,在平行光路中设置分色片,使光谱仪以一定方式组合。光机系统设计为组合式结构,主要为一个光机扫描成像系统和三个光谱仪组件(可见光近红外光谱仪、短波红外光谱仪、热红外光谱仪)四部分组成。光谱仪均采用光栅分光,在色散的谱面上由线列探测器接收不同波段的光信号。探测器转换后的电信号经放大和数据采集系统按规定格式数据记录在高密度数字磁带(HDDT)上。其主要技术参数如下:

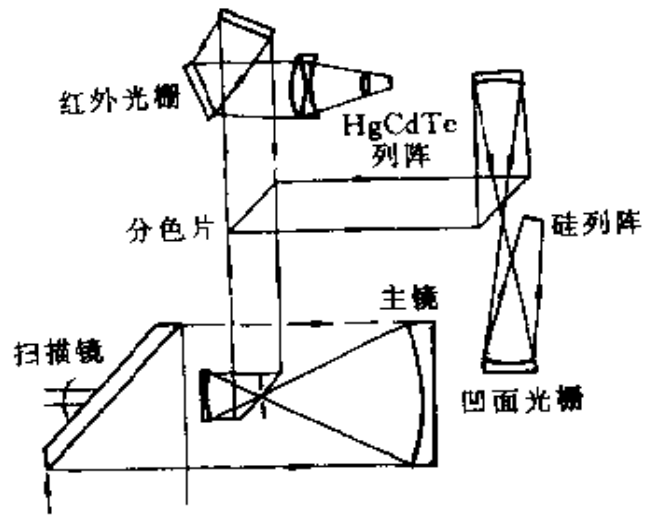


图 9-7 CIS 光学系统图

扫描镜: 椭圆长轴 254.5mm, 短轴 180mm
 主系统: 主镜(抛物面) $f=180\text{mm}$, $D=180\text{mm}$
 准直镜(抛物面) $f=56\text{mm}$, $D=56\text{mm}$
 视场光栏 $\varphi 0.27\text{mm}$ (1.5mrad)、 $\varphi 0.54\text{mm}$ (3mrad)、 $\varphi 0.81\text{mm}$ (4.5mrad)

可见/近红外分光组件:

使用波长: $0.44\sim 1.08\mu\text{m}$, 波段数 32

瞬时视场: 设计值 2.25mrad (实际用作 3mrad)

闪耀光栅: 刻划密度 180 线/mm, 闪耀波长 $0.62\mu\text{m}$
 衍射级次 -1 级, 尺寸 $104\times 114\text{mm}^2$

32 元 Si 探测器: 每单元 ($0.585\text{mm}\times 1.3\text{mm}$), 间距 0.05mm,

总长 20.27mm

短波红外分光组件:

使用波长: $1.2\sim 1.6\mu\text{m}$, 波段数 32

瞬时视场: 设计值 2.25mrad (实际用作 3mrad)

闪耀光栅: 刻划密度 180 线/mm, 闪耀波长 $0.62\mu\text{m}$
 衍射级次 -1 级, 尺寸 $104\times 114\text{mm}^2$

32 元 Si 探测器: 每单元 ($0.585\text{mm}\times 1.3\text{mm}$), 间距 0.05mm,

总长 20.27mm

使用波长：1.5~2.5 μm ，波段数 32

瞬时视场：4.5mrad

闪耀光栅：刻划密度 131.25 线/mm，闪耀波长 1.875 μm

衍射级次-1 级，尺寸 170 \times 182mm²

32 元 PbS 探测器：每单元 (1.0mm \times 1.0mm)，间距 0.2mm

(设计按 0.15mm)，总长 38.20mm

热红外分光组件：

使用波长：8.2~12.2 μm ，波段数 7

瞬时视场：设计值 2.5mrad (实际用作 3mrad)

红外闪耀光栅：刻划密度 20 线/mm，闪耀波长 10.6 μm

衍射级次+1 级，尺寸 76 \times 65mm²

汇聚镜：双分离锗透镜组 $f=56\text{mm}$ ，视场=

4.91°

7 元器件：1~4 元 (0.45mm \times 0.6mm)，5~7 元 (0.9mm \times 0.6mm)

各元间距 0.05mm，总长 4.8mm

波段数：71

光谱取样间隔：20nm (可见/近红外)

30nm (短波红外)

0.4~0.8 μm (热红外)

3mrad (可见/近红外热红外)

4.5mrad (短波红外)

总视场：90°

扫描速率：10 线/秒

光学口径：180mm

行像元数：512

数据编码：12bit

数据率：5.12Mbps

探测器：32 元硅线列

表 9-7 主要的航空成像光谱仪技术参数

传感器	波段数	光谱范围 /nm	波段宽 /nm	瞬时视场 /mrad	视场(°)	主要用途	工作期间
AIS 航空成像光谱仪 AIS-1 (美国)	128	990~2100 1200~2400	9.3	1.91	3.7	地球化学、矿物识别 及变性碳石、植 物受害识别	1982~1985年
	128	800~1800 1200~2400	10.6	2.05	7.3		1986~1987年
AISA 多用途航空成像 光谱仪(芬兰)	286	450~900	1.56~9.36	1	21	水文、地质、农林业	始于1993年
AMSS 航空多光谱扫描仪 (澳大利亚)	32	490~1090	170~240	2.1×3.1	92	矿物勘探、农林业 制图、环境监测	始于1985
	8	2020~2370	430~440				
	6	8500~12000	550~590				
ASAS 先进的固态阵列光谱 辐射仪,改进的 ASAS(美国)	29	455~873	15	0.80	25	测量陆地目标物 二向性辐射值	1987~1991年 始于1992年
	62	400~1060	11.5	0.80	25		
ASTER 模拟仪器(美国)	1	760~850	90	1.0, 2.0 或 5.0	28.8, 65 或 104	云、陆地表面特征测量	始于1991年
	3	3000~5000	600~700				
	20	8000~12000	200				
AVIRIS 航空可见光/红外 光成像光谱仪(美国)	224	380~2500	9.7~12.0	1	30	生态、海洋、地质、雪、 水、云、大气	始于1987年

续表

传感器	波段数	光谱范围 /nm	波段宽 /nm	瞬时视场 /mrad	视场(°)	主要用途	工作期间
CASI 小型机载成像光谱仪 (加拿大)	≥288	430~870	1.8	0.3~2.4	35	生态系统、 陆地表面观测	始于1990年
CIS 中国成像光谱仪(中国)	64	400~1040	10	1.2×3.6	80	陆地表面观测	始于1993年
	24	2000~2480	20	1.2×1.8			
	1	3530~3940	410	1.2×1.2			
	2	10500~12500	1000	1.2×1.2			
CHRISS 小型高分辨率成像 光谱制图仪(美国)	40	430~860	11	0.05	10	石油渗漏、植被识别、 森林调查。环境监测	调试阶段
DAIS-7915 数字式航空 成像光谱仪(美国)	32	400~1010	10~16	3.3, 2.5 或 5.0	64~78	陆地、海洋生态环境 监测、农林业、 地质制图	始于1993年
	8	1500~1788	36				
	32	1970~2450	36				
	1	3000~5000	2000				
	6	8700~12700	600				
HYDICE 高光谱数字图像收 集实验仪(美国)	206	400~2500	7.6~14.9	0.5	8.94	军民两用、农林业、 环境、资源管理等	调试阶段

续表

传感器	波段数	光谱范围 /nm	波段宽 /nm	瞬时视场 /mrad	视场(°)	主要用途	工作期间
DAIS-16115 数字式航空成像光谱仪(美国)	76 32 32 6 12 2	400~1000 1000~1800 2000~2500 3000~5000 8000~12000 400~1000	8 25 16 333 333 立体	3	78	陆地、海洋生态环境 监测、农林业、 地质制图	始于1994年
GER-63 通道扫描仪(美国)	24 4 29 6	400~1000 1500~2000 2000~2500 8000~12500	25 125 17.2 750	2.5, 3.3 或 4.5	90	环境监测、地质研究	始于1986年
ISM 红外成像光谱仪(法国)	64 64	800~1600 1600~3200	12.5 25	3.3×11.7	40 (可选)	地质、云、冰雪、植 被及冠层化学	始于1991年
MAS MODIS 航空模拟 仪器(美国)	50	547~14521	31~517	2.5	85.92	地球物理、大气海洋、 陆地表面	始于1992年
MIVIS 多光谱红外及可见光 光谱仪(美国)	20 8 64 10	433~833 1150~1550 2000~2500 8200~12700	20 50 8 400~500	2.0	70	地质和环境研究	始于1993年

续表

传感器	波段数	光谱范围 /nm	波段宽 /nm	瞬时视场 /mrad	视场(°)	主要用途	工作期间
MUSIC 多光谱红外照相机 (美国)	90 90	2500~7000 6000~14500	25~70 60~1400	0.5	1.3	化学蒸发、光谱特征	始于1989年
ROSIS 反射光学系统 成像光谱仪(德国)	84	430~830 (≤2400)	4~12	0.56	16 (32)	沿海地区叶绿素	始于1993年
SMIFTS 空间可调成像傅里叶 变换光谱仪(美国)	100	1000~5200		0.66	0.7	陆地表面观测	首次测试 1993年
TRWIS TRW 成像 TRWIS—B 光谱仪(美国)TRWIS—I	90 128	450~880 900~1800 或 1500~2500	4.8 12	0.4~2 0.45	5~25 6	自然资源勘探管理, 环境保护	1991年
WIS 模式 WIS 老可见近红外 成像光谱 WIS 新可见近红外 仪(美国)WIS 新短波红外	64 17+67 27+45	400~1030 400~950 950~2500	10.3 12.5,6 30,23	1.36 0.66 1.05	10,15 19.1 19.1	地表观测	测试1992年 1994年 1995年

32 元硫化铅线列

7 元碲镉汞线列

71 波段成像光谱仪原理性样机于 1990 年 11 月在唐山地区进行首次遥感飞行试验,可见光近红外 32 个波段和热红外 7 个波段的分谱图像达到预想的技术要求。短波红外的成像光谱图像信噪比太低,其原因是线列 HgCdTe 探测器的性能未达到实用要求。1991 年经过改进的成像光谱仪以中国科学院高空遥感飞机为平台获得优质数据,并进行遥感分析,试验获得成功。

表 9-7 列出了主要的航空成像光谱仪技术参数。

§ 9.3 干涉型成像光谱仪

随着航天事业的飞速发展,对于成像光谱仪的技术指标如光谱分辨率、空间分辨本领和对弱信号的探测能力等要求越来越高。色散型成像光谱仪的光谱分辨率、空间分辨本领受狭缝宽度的制约,限制了进入系统的能量。近年来出现了干涉成像光谱仪的新概念。至今,这项技术演变成两类,即依靠动镜扫描的时间调制干涉成像光谱仪(Temporarily Modulated Imaging Interferometer 简记 IMII)和依靠探测器阵列扫描的空间调制干涉成像光谱仪(Spatially Modulated Imaging Interferometer 简记 SMII),后者在 90 年代以后引起了人们的高度重视,具有十分重要的研究与应用价值。

一、时间调制干涉成像光谱仪

在干涉成像光谱仪中,使用迈克尔逊干涉方法,通过动镜的移动,产生物面光谱像元的时间序列干涉图。该装置的光学系统如图 9-8 所示。前置望远系统 L_1 将待测物 E 成像在透镜 L_2 的前焦面 S 处。由像面 S 上任一像元向前传播的光谱辐射,经透镜 L_2 后变成平行光束。入射在分束板 BS 上的光线被分成两束,一束经

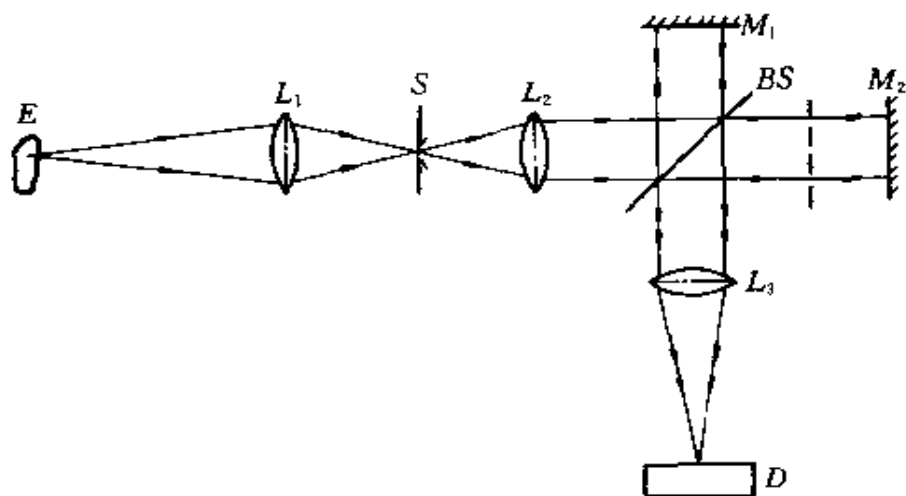


图 9-8 时间调制干涉成像光谱仪光学系统图

分束板反射后照射在静镜 M_1 上，另一束透过分束板照射在动镜 M_2 上。从静镜和动镜反射回来的二平行光束，经分束板和透镜 L_3 会聚后成像在探测器 D 上，形成干涉。通过动镜的移动，产生物面的时序干涉图。对探测器 D 上每一像元得到的时序干涉图进行傅里叶变换，便可得到相应物面 E 光谱像元的光谱图。它们之间的数学关系如 (8-5) 式及 (8-6) 式所示，即

$$I(x) = \int_0^{\infty} E(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} x \, d\bar{\nu}$$

$$E(\bar{\nu}) = \int_0^{\infty} I(x) \cos 2\pi \bar{\nu} x \, dx$$

与色散型成像光谱仪相比，干涉型成像光谱仪具有以下优点：

①高通量。

在色散型的棱镜或光栅光谱仪中，必须有入射狭缝，并且缝的宽度与光谱分辨本领、进入系统的光通量有着互相制约的关系。而在干涉型成像光谱仪中却无此限制。干涉型成像光谱仪中是测量双光束的干涉强度，所以在整个测量过程中，所有光谱元均有贡献。理论分析与计算表明，在具有相同分辨本领前提下，干涉型成像光谱仪比色散型的光能利用率高约 1~2 个数量级。

②多通道。

若测定一张完整的光谱图的总时间为 T ，共有 M 个谱元，则在色散型光谱技术中每个光谱元的测量时间为 T/M 。而在干涉型成像光谱技术中，由于 M 个通道同时被测定，每个光谱元的测定时间均为 T 。由于复原光谱的信噪比与测量时间的平方根成正比，所示干涉成像光谱系统的信噪比要比色散型的好 \sqrt{M} 倍。

时间调制的干涉成像光谱仪有一个精密动镜系统，其动镜和静镜的类型主要分为平面镜及角反射体二种。平面反射镜的优点是对于镜子二维方向的横移无严格要求，但对镜子的倾斜度要求严格。角反射体对镜子的倾斜无严格要求，但对横移非常敏感。由上述可以看出时间调制干涉成像光谱仪有两个缺点：

它需要一套高精度的动镜移动系统，在运动过程中要保持匀速性，并且对晃动或倾斜都有严格的要求，加工及装调困难；

实时性差，对快速变化的光谱进行测量困难；

表 9-8 列出了部分国外遥感用干涉成像光谱仪的性能参数。

二、空间调制干涉成像光谱仪

为了解决时间调制干涉成像光谱仪的缺点，90 年代以来，随着面阵探测器的飞速发展，国际上出现了“空间调制”或“数字阵列扫描”的新概念。在大大降低研制成本的同时，保留了动镜扫描干涉成像光谱仪的主要优点，并且使用的波段更宽、抗振动能力更强、体积小及性能稳定可靠。目前国际上具有代表性的空间调制成像光谱仪主要有：美国佛罗里达工学院的夏威夷大学基于 SAGNAC 干涉仪的空间调制干涉成像光谱仪；美国华盛顿大学基于双折射元件研制的数字阵列扫描干涉仪；苏格兰圣安德斯大学基于 Wollaston 棱镜的空间调制成像光谱仪。

图 9-9 是基于 SAGNAC 干涉仪的空间调制成像光谱仪光学系统图。

该系统由 6 部分组成：前置望远光学系统 L 、变形 SAGNAC

表 9-8 国外遥感用光谱仪的性能表

公司	JPL ^a Honeywell	GSFC/Texas Instruments	UW ^c /SBRC /Bomen	JPL ^e /Honeywell	JAROS ^b /Toshiba	JPL ^e /Honeywell	MSX
干涉仪类型	干涉型 (动镜类型 为角反射体)	干涉型 (动镜类型 为平面镜)	干涉型 (动镜类型 为平面镜)	干涉型 (动镜类型 为猫眼镜)	干涉型 (动镜类型 为平面镜)	干涉型 (动镜类型 为平面镜)	干涉型 (动镜类型 为平面镜)
名称	16T	IRISB	ITS	ATMOS	IMG	I15	SPIRIT I
时间	1962	1969		1985	1996	1965	1995
飞行平台	发现号卫星	NIMBUS 卫星	卫星	航天飞机	航天飞机	卫星	
光谱范围 /cm ⁻¹	660~5000	400~2000	620~2720	625~5000	690~3030	770~1250	357~4000
光谱分辨率 /cm ⁻¹	40	5	0.625	0.01	0.1	1.3	1
瞬时视场角 /°	15	8	0.014	0.12	0.6×0.6	2	0.21×0.21

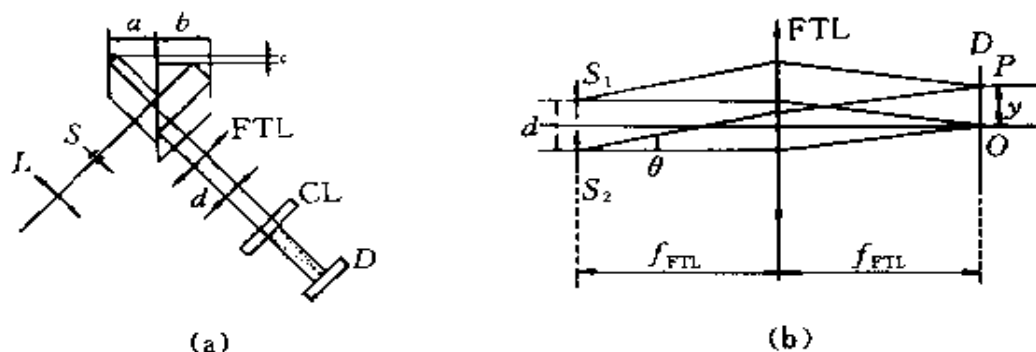


图 9-9 空间调制干涉成像光谱仪光学系统图

干涉仪、傅里叶变换透镜 FTL、柱面镜 CL、面阵探测器 D 及信号采集处理系统。前置光学系统将目标成像于傅里叶透镜 FTL 前焦面处，此处垂直纸面放置着一个狭缝，它经过 SAGNAC 干涉仪后形成两个分离的狭缝虚像，由于这两个狭缝像位于傅里叶透镜的前焦面上，因此通过傅里叶透镜后成为两束有一定夹角的平行光束，经柱面镜 CL 后在狭缝方向上会聚。面阵探测器位于 FTL 和 CL 的共同焦面上，它的行垂直于狭缝方向，因此每一行就得到了狭缝上不同位置点的干涉图。

其等效光路图如图 9-9 (b) 所示， S_1 、 S_2 代表狭缝的宽度，它们的方向是相同的。图中略去了柱面镜 CL。这时探测器 O 点的光程差为零，任意点 P 的光程差为

$$x = d \sin\theta = yd/f_{\text{FTL}} \quad (9-1)$$

上式对狭缝宽度内任意点对都是成立的，所以当波数范围 $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$ 时，干涉图表达式为

$$\begin{aligned} I(x) &= \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} E(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}x) d\bar{\nu} \\ &= \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} E(\bar{\nu}) \cos\left(\frac{2\pi\bar{\nu}yd}{f_{\text{FTL}}}\right) d\bar{\nu} \end{aligned} \quad (9-2)$$

式中 $E(\bar{\nu})$ 为入射光谱强度分布，式中略去了一些不重要的常数项。

空间调制干涉成像光谱仪的干涉图的调制度不受狭缝形状、

大小等因素影响，因此在空间分辨率允许的情况下，狭缝可以很宽或具有任意形状，从而可增大视场角（增加狭缝高度）、提高辐射通量（增大狭缝面积）。

空间调制干涉成像光谱仪的特点是：

不需要精密扫描动镜，避免了因此带来的一系列技术困难，使结构紧凑，稳定可靠，特别适用于野外及航天领域；

具有对光谱测量的实时性，适用于快速运动目标或光谱快速变化目标的测量；

允许较大的视场角和任意形状、大小的入射光孔，因此光通量较高。

光谱分辨率（波段数）主要受探测器单元数目的制约，一般在 $10^2 \sim 10^3$ 量级。

狭缝宽度仅与一维空间分辨率有关，与光谱分辨率无关，因此降低了设计难度。

采用面阵探测器并依靠推扫获得两维空间信息与一维光谱信息。

参 考 文 献

- [1] 袁旭沧 等编. 应用光学. 北京: 国防工业出版社, 1988
- [2] 梁铨廷. 物理光学. 北京: 机械工业出版社, 1980
- [3] 吴国安. 光谱仪器设计. 北京: 科学出版社, 1978
- [4] 洪吟霞 等编. 分光光度计. 北京: 机械工业出版社, 1982
- [5] Ф. М. Герасимов, Опт. и Спектр. Том 28. Вып. 4. 1970
- [6] [日] 遥感研究会 编. 遥感精解. 北京: 测绘出版社, 1993
- [7] 邓勃 等编. 仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1991
- [8] 李长治. 分子光谱新技术. 北京: 科学出版社, 1986
- [9] M. C Hutley. Diffraction Grating. Academic pross Inc. 1982
- [10] 林中, 范世福. 光谱仪器学. 北京: 机械工业出版社, 1989
- [11] Maiden, M. E. and S. Greco. NASA's Pathfinder data set programme: Land surface parameters, Int. J. Remote sensing, 1994
- [12] P. N. SLater. Remote sensing—optics and Optical Systems, 1980
- [13] 宫鹏 等编. 对地观测技术与地球系统科学. 北京: 科学出版社, 1996
- [14] Vane G. et al. Preceeding of the 1984 Int. Geoscience and Remote sensing Sympasium, 1984
- [15] 《摄谱仪器》编写组. 摄谱仪器. 北京: 机械工业出版社, 1978
- [16] 王宇明. 遥感技术及其应用. 北京: 人民交通出版社, 1991
- [17] 《光学仪器设计手册》编写组. 光学仪器设计手册. 北京: 国防工业出版社, 1971
- [18] 陈英方. 红外喇曼光谱技术. 北京: 纺织工业出版社, 1988
- [19] 理查德 K. 穆尔等. 遥感手册. 北京: 国防工业出版社, 1982
- [20] 杨一德 等. 分析仪器电子技术. 北京: 北京理工大学出版社, 1995
- [21] 王之江 等. 光学技术手册. 北京: 机械工业出版社, 1994

- [22] 张国雄等. 精密仪器电路. 北京: 机械工业出版社, 1989
- [23] 胡文瑞等. 中国空间科学进展(文集). 北京: 国防工业出版社, 1995
- [24] 童庆禧. 中国科学院航空遥感技术系统—中国遥感进展. 北京: 万国学术出版社, 1992
- [25] 何欣年. 高空机载遥感实用系统—航空遥感实用系统与应用. 北京: 能源出版社, 1989
- [26] R. G. Sellar, J. B. Rafert. Fourier transform imaging spectrometer with a single toroidal optic. *Appl. Opt.*, 1995, 34 (16): 2931~2933
- [27] J. B. Rafert, R. G. Sellar, J. H. Blatt. Monolithic Fourier transform imaging spectrometer. *Appl. Opt.*, 1995, 34 (31): 7228~7230
- [28] M. L. Junttila, J. Kauppinen, E. Ikonen. Performance limits of stationary Fourier transform spectrometers. *J. Opt. Soc. Am. (A)*, 1991, 8 (9): 1457~1462
- [29] C. L. Bennett, M. Carter, D. Fields et al. Imaging Fourier transform spectrometer. *Proc. SPIE*, 1993, 1937: 191~200
- [30] R. G. Sellar, J. B. Rafert. The effects of aberrations on spatially modulated Fourier transform spectrometers. *Opt. Engng.*, 1994, 33 (16): 3087~3092
- [31] W. H. Smith, P. D. Hammer. Digital array scanned interferometer: sensors and results. *Appl. Opt.*, 1996, 35 (16): 2902~2909
- [32] 王建宇, 薛永祺. 64 波段机载成像光谱仪. *红外与毫米波*, 1992, 6(11)
- [33] 高瞻, 相里斌, 杨建峰. 成像光谱技术的新发展. *红外技术*, 1997, 19(6)
- [34] 相里斌, 赵葆常, 薛鸣球. 空间调制干涉成像光谱技术. *光学学报*, 1998, 18(1)