

多道光谱仪发展的新动向——中阶梯光栅光谱仪

黄本立* 杨芑原 王小如 袁东星

厦门大学化学系, 361005, 厦门

由于发射光谱, 特别是使用 ICP 光源时, 含有众多的光谱线, 需要有较高的色散率和分辨率, 且波长覆盖范围较宽的分光系统以供使用。特别是对于那些具有复杂光谱基体的样品如钨系、铜系元素、地质样品、黑色金属、高温合金等等来说, 使用一般市售一米左右的 ICP 发射光谱仪时, 谱线干扰在所难免, 需要用复杂的方法或软件来避免或扣除这类干扰。如果能采用色散率和分辨率都比常规光谱仪高得多, 而且有足够的波长覆盖范围和光强的光谱仪, 则不但能减少谱线干扰, 而且能提高线-背比, 从而改善检出限。1949 年美国 MIT 教授 G. R. Harrison^[1,2] 提出的中阶梯光栅光谱仪, 在一定程度上能满足这种需求。

70 年代以来, 出现了多种中阶梯光栅光谱仪器, 以二维成象器件作为检测器的实验型中阶梯仪器也时有出现; 最近 Boumans 和 Vrakking^[3] 以一台定制的 1.5m 中阶梯光谱仪对光谱通带等在不同的条件下对 ICP 光谱干扰、线背比、检出限、测定下限等的影响进行了深入系统的研究; 这一切都反映了光谱界对这类光谱仪器的日益重视。本文谨就中阶梯光栅光谱仪的原理和发展动态, 作一简单的介绍。

一、中阶梯光栅

Harrison^[1] 最先于 1949 年指出, 根据光栅公式

$$m\lambda = a(\sin\alpha + \sin\beta) = W(\sin\alpha + \sin\beta)/N \quad (1)$$

式中: m 为光谱级次, λ 为波长; a 为光栅常数, 即相邻两刻线间的距离; W 为光栅刻线面积的宽度; N 为刻线总数; α 为入射角; β 为衍射角。光栅的角色散率为

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{a \cos\beta} \quad (2)$$

光谱仪的线色散率为

$$\frac{dl}{d\lambda} = f \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{mf}{a \cos\beta} \quad (3)$$

式中 dl 为波长分别为 λ 及 $\lambda+d\lambda$ 两谱线之间的距离, f 为光谱仪的焦距, 光栅的理论分辨率 R 则为

$$R = \lambda/d\lambda = mN \quad (4)$$

从这些公式出发, 不少教材上都说光栅的角色散率决定于光栅常数 a , 而分辨率则取决于光栅的总刻线数 N 。然而, 通过合并上述公式, 并设 $\alpha = \beta$ (自准式), 可得^[4]

$$d\beta/d\lambda = 2 \tan\beta/\lambda \quad (5)$$

$$dl/d\lambda = 2f \tan\beta/\lambda \quad (6)$$

$$R = 2W \sin\beta/\lambda \quad (7)$$

由此可见, 在给定波长时, 分辨率只决定于光栅宽度 W 和衍射 β , 而角色散率则只决定于 β 角。当 β 决定之后, 我们用小的 a (大的刻度密度) 和低谱级 m 或大的 a 和高谱级 m 都可以得到相同的色散率。但缩小 a 是有物理限度的, 所以用大衍射角 β (高谱级 m) 是增大色散率的实际有效途径。至于要提高分辨率, 则除了要增大 β 之外, 还要增大光栅的刻面宽度 W , 因为与分辨率直接相关的通光孔径 A 会随 β 增大而缩小 ($A = W \cos\beta$)。Harrison 据此发明了一种

* 通讯联系人, 1990年6月22日收

刻线密度较小(例如 <100 刻线/mm)、而主要是用于高谱级(例如 m 等于几十至一、二百)的光栅。由于这种光栅的特性介于 Michelson^[5]的阶梯干涉仪(echelon)和 Wood^[5]的闪耀小阶梯光栅(echelette)之间,但又与此二者有很大的不同, Harrison^[1]将之命名为 echelle, 我们称之为中阶梯光栅*。

图1是中阶梯光栅的示意图。只有它的刻槽的一边 s 被使用。从(7)式可见,当 $\beta=90^\circ$ 时,分辨率达到理论极限值 $R_{\max}=2W/\lambda$ 。但这样通光孔径 A 将等于0,光栅

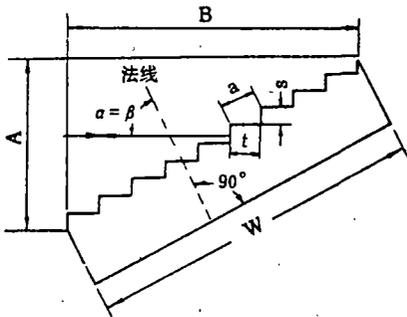


图1 中阶梯光栅示意图

无法使用。目前,一般的中阶梯光栅多采用 $\alpha=\beta=63^\circ 26'$ (实际上 β 是有一个很小的角度范围的),此时 $R=0.89R_{\max}$ 。此外,为了要使光栅在 β 方向有最大闪耀效率,必须使光栅的闪耀角^[4] $\varepsilon=\alpha=\beta$ 。并且,光栅刻槽的衍射面 s 须与入射、衍射光线垂直; S 面的光学平整度要达到 $1/10$ 干涉条纹(“光圈”),否则不可能使上百级的光谱都有足够的光强

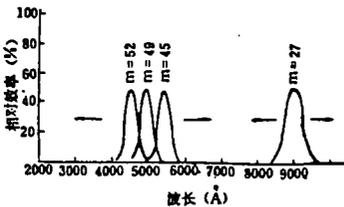


图2 某厂早期的中阶梯光栅的闪耀效率

*国内曾有人将 echelle 译为小阶梯光栅,但这会和 echelette 混淆。

(图2)。这就是说,它在 β 方向的闪耀效率很高,但只要有一两度的偏离,闪耀效率就会迅速下降。目前中阶梯光栅各级光谱中央的闪耀效率可达70%以上,鬼线强度也只有母线的0.005%以下。

二、中阶梯光栅光谱仪

在这部分我们将介绍3种现有的商品仪器,其仪器性能参数见表1。

1. Spectra Span 中阶梯光栅光谱仪

1970年美国 Spectra Metrics 公司(SMI)首先推出了一台商品中阶梯光栅光谱仪—Spectra Span^[7-11]。这台仪器几经改进,目前由 ARL 产销。图3是它的光学示意图。

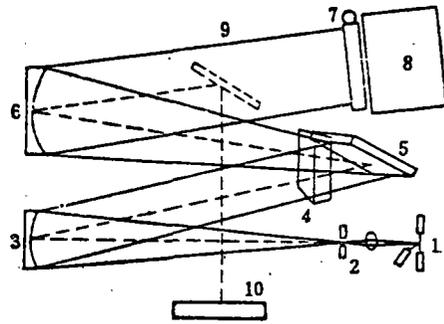


图3 Spectra Span 光学示意图

- 1—光源; 2—入射狭缝; 3—准直镜;
4—石英棱镜; 5—中阶梯光栅; 6—成像物镜; 7—出射狭缝盒; 8—探测器(光电倍增管)盒; 9—平面反射镜;
10—感光片盒

该仪器用的是第28—118级光谱,为了要使重叠在一起的几十个谱级分开,在中阶梯光栅(5)(以下简称中阶梯)前面装一个石英棱镜(4),光线先经过棱镜才到达中阶梯,经后者色散后再第二次通过棱镜。棱镜的色散方向与中阶梯的互相垂直,即交叉色散,以达到将各级光谱分开,经交叉色散后的光线再经过物镜(6)成像在焦面上,形成二维光谱(图4)。在水平方向的大色散是由中阶梯产生的,而在垂直方向则各谱级已为交

表1 三种中阶梯光栅光谱仪性能指标

名称	Spectra Span	Plasma-Spec	Plasmarray
生产厂	ARL	Leeman Labs	PRA
焦距, m	0.75		1
光栅 1/mm	79	79	31.6
分级器	30° 棱镜 (二次通过)	棱镜/透镜 (一次通过)	无*
谱级	28—118	30—120	100 ⁺ —200 ⁺
波长范围 nm	190—800	190—800	190—400
入射狭缝 μm	w 25—200 h 100—500	80	25 10mm
出射狭缝 μm	w 25, 50, 100 h 400	40	
相对孔径 f/	15	8	12
色散率 200 nm/mm	0.066	0.083	0.060**
400	0.13	0.137	0.088
600		0.205	0.120
800	0.27 (50 μm)	0.270	
实际分辨 率, nm	200 300	0.006 0.008	0.006 0.009
400	0.011	0.016	0.012
600		0.021	
800	0.015(0.025?)	0.026	
检测器	光电倍增管 最多 20 只***	光电倍增管 最多 45 只	光敏二极管阵列 1024 单元

* 有预色散/选线多色仪 (3.45 nm/mm)

** 以每 mm 有 40 个光敏二极管换算

*** 最近的 Spectra Span 7 可装 24 只 [ARL 广告, *ICP Inform. Newsl.* 15, 299, (1989)]

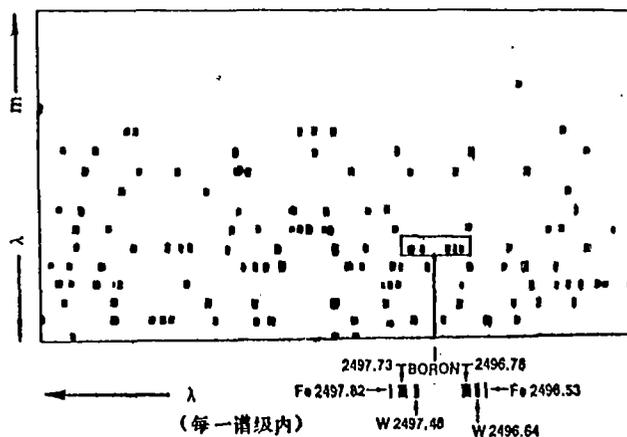


图4 二维光谱图

叉色散棱镜所分开并依次排好。三电极倒 Y 型 DCP⁽¹²⁾ 是该仪器的标准配用光源, 也可配用 ICP 光源。

Spectra Span 可作单色仪和/或多色仪使用。在作为单色仪时, 放在焦面上的出射狭缝盒(7)内只有一个狭缝, 如要改变波长, 则须同时调节中阶梯和棱镜的角度。如作多色仪用, 则(7)中最多可装 20 个狭缝, 有些狭缝后面还有转向反射镜。出缝谱线直射或反射到装在检测器盒(8)内的 20 只端视光电倍增管上。对不同的分析要求, 可调换不同的狭缝-反射镜盒。此外, 只要扳动一个反射镜(9), 就可将焦面上的二维光谱反射到一个 $10 \times 12.5\text{cm}$ 的 Polaroid 感光片盒(10)上, 一分钟内即可获得二维光谱的照片, 它可用作定性分析。

2. Plasma-Spec 中阶梯光栅光谱仪

Lccman Labs 公司⁽¹³⁾ 为了要避免微动光栅和棱镜改变波长所要求的高机械精度以保证光学稳定性, 以及要降低杂散光, 推出了一种所有光学部件都是固定式的 Plasma-Spec 中阶梯光谱仪, 又称 ICP/Echelle (图 5)。在这台仪器中, 来自入射孔(狭缝)(1)的光线经准直镜(2)直接落到中阶梯光栅(3)上, 分光后才通过一个一面是平面、另

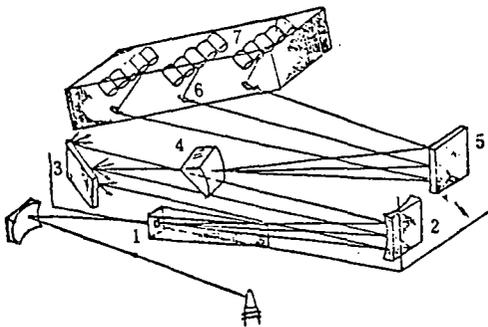


图 5 Plasma-Spec 光学示意图

1—入射孔; 2—准直镜; 3—中阶梯光栅; 4—棱镜/透镜; 5—平面镜; 6—出射孔-反射镜组; 7—光电倍增管阵列

一面是曲面的棱镜/透镜(4) (所谓 Féry 棱镜), 进行谱级分离, 并将二维光谱经过平面镜反射成象于焦面上。装在焦面上的出射孔(狭缝)板上, 预开有数以千计的出射孔(6), 穿过出射孔的谱线被缝后反射镜反到光电倍增管(7)上。在进行多元素同时测定时, 在出射孔板上放下一元素挡板(未示出), 挡板上的孔只让选定的多达 45 条谱线通过。仪器也可以作单道顺序测量。这时计算机计算出任一选定谱线的精确位置, 并将倍增管阵列和多元素挡板升起, 再移入只装有一个倍增管的滑架盒, 将之移至待测谱线的出射孔上, 汞灯自动对准装置可保证各出射孔对准相应谱线。这种固定光学系统, 采用移动光电倍增管的工作方式, 不但可免除有些仪器须将光栅和棱镜精确地转动一个极小的角度的困难, 而且可以得到和多道同时测量时一样的精度, 在接近检出限工作时也不致于找错谱线。

3. Plasmarray 中阶梯光栅光谱仪

这是一种不用交叉色散的以线性光敏二极管阵列(PDA)为检测器的中阶梯光谱仪⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。为了要使 190—400nm 范围内的所有分析谱线同时用只有 25mm 长的 1024 单元 PDA 测量, 同时又要要有高分辨率, 仪器由三个部份

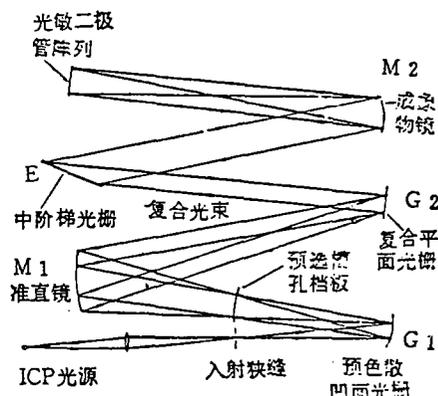


图 6 Plasmarray 光学示意图

直径), 但 IDES 的设计仍可使之覆盖 200—800nm (分为 91 个谱级) 而仍有足够高的色散率 ($0.16\text{--}0.63\text{nm/mm}$)^[21]。最近 Lindblom 等^[22, 23]设计了一种用 4 块中阶梯的光谱仪“MEGA”, 科研用的 MEGA 的焦距为 1.2m, 波长范围 200—700nm, 在 500nm 处色散率为 0.011nm/mm 。他们还设计了一种“鞋盒”式 MEGA, 焦距 0.24m, 波长范围 200—800nm, 在 500nm 处色散率为 0.06nm/mm ^[24]。

近年来, 固体二维成象器件由于其性能有了较大进展而受到光谱界的重视^[25-28], 专为这类器件而设计的中阶梯光谱仪也应运而生。Denton 的研究小组设计了一种配用电荷注入器件 (CID) 的光谱仪 (图 9)^[28]。

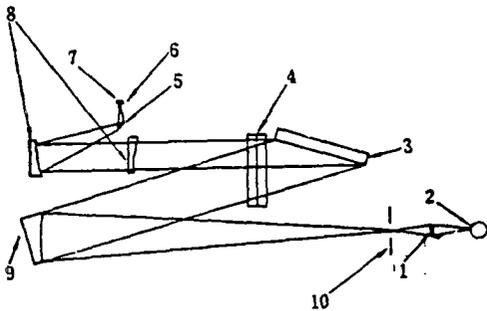


图 9 中阶梯光栅—CID
检出器的一种结构方框图

1. 透镜, 2. 光源, 3. 光栅, 4. 棱镜,
5. 转向反射镜, 6. 透镜, 7. CID, 8. 施
密特望远镜, 9. 准直镜, 10. 入射狭缝。

它利用 Schmidt 望远镜系统作为成象系统, 使中阶梯二维光谱的尺寸缩小到和 CID 的 $6.5 \times 8.7\text{mm}$ 工作面积 (共有 92.232 个检测单元) 相适应。225—515nm 的色散率为 $0.02\text{--}0.04\text{nm/mm}$ 。最近他们又设计了另一种以平面光栅作交叉色散、以 Cassegrain 望远镜系统进行缩象的光谱仪 (图 10)。

中阶梯光栅光谱仪配用固体成象器件看来在光谱分析 (特别是多元素同时分析) 以及研究工作中是很有发展前途的, 值得我们加以密切注意。

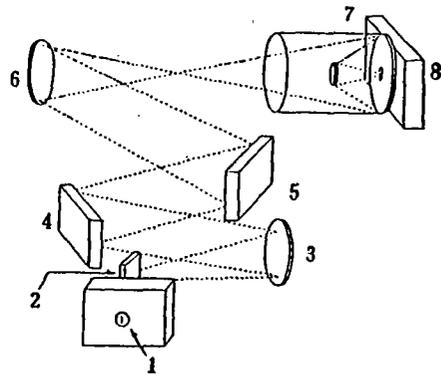


图 10 CID—中阶梯光栅光谱仪结构图

1. 入射狭缝, 2. 转向反射镜, 3. 准直镜,
4. 高谱级中阶梯光栅, 5. 交叉色散第一
级次光栅, 6. 聚焦镜, 7. 卡塞格伦缩象
系统, 8. CID 固体检测器

参 考 文 献

- (1) G. R. Harrison, *J. Opt. Soc. Am.*, 39, 522(1949).
(2) G. R. Harrison, J. E. Archer, Jean Camus, *ibid.*, 42, 706(1952).
(3) P. W. J. M. Boumans and J. J. A. M. Vrakking, *Spectrochim. Acta*, 39B, 1239, 1261, 1291(1984); 40B, 1085, 1107, 1423(1985).
(4) 黄木立, “光谱仪器”, 《发射光谱分析》第二章, 冶金工业出版社, 1979年第二次印刷。
(5) A. A. Michelson, *AstroPhys. J.* 8, 37(1898). (Cited from (1)).
(6) R. W. Wood, *Phil. Mag.*, 20, 770(1910).

- (7) W. G. Elliot, *Am. Lab.*, 2(3), 67(1970).
- (8) G. J. Matz, *ibid.*, 5(3), 75(1973).
- (9) P. N. Keliher, C. C. Wohlers, *Anal. Chem.*, 48, 333A(1976).
- (10) Applied Research Laboratories, "ARL Spectra Span V" brochure, 1987.
- (11) 黄本立, 分析化学, 7, 133(1979).
- (12) J. Reednick, *Am. Lab.*, 1979, March issue.
- (13) Leeman Labs, "ICP/EHELLE—PLASMA—SPEC from Leeman Labs" brochure, 1986.
- (14) G. M. Levy, A. Quaglia, R. Lazure, Paper, 749, Pittsburgh Conf., New Orleans(1985).
- (15) V. Karanassios, G. Horlick, *Appl. Spectrosc.*, 40, 813(1986).
- (16) PRA International. "PLASMARRAY—The Next Generation of ICP Instrumentation", Brochure.
- (17) H. L. Felkel, Jr., H. L. Pardue, "Simultaneous Multielement Determination by Atomic Absorption and Atomic Emission with a Computerized Echelle Spectrometer/Imaging Detector System." in Y. Talmi, Ed., "Multichannel Image Detectors", *Am. Chem. Soc. Symposium Series* 102, 1979, p.59.
- (18) P. N. Keliher, *Res./Devel.*, 27(6), 26(1976).
- (19) A. Danielsson, P. Lindblom, *Physica Scripta*, 5, 227(1972).
- (20) A. Danielsson, P. Lindblom, E. Söderman, *Chem. Scripta*, 6, 5(1974).
- (21) A. Danielsson, P. Lindblom, *Appl. Spectrosc.*, 30, 151(1976).
- (22) S. Engman, P. Lindblom, *Appl. Opt.*, 23, 3341(1984).
- (23) O. Gustafsson, P. Lindblom, *ibid.*, 27, 147(1988).
- (24) P. Lindblom, 私人通讯, 1988, 2, 14 瑞典
- (25) G. R. Sims, M. B. Denton, in "Multichannel Image Detectors", Y. Talmi, Ed., *Am. Chem. Soc. Symposium Series* 236, 1983, p.117.
- (26) J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, G. R. Sims, M. B. Denton, *Anal. Chem.*, 64(4), 282A(1988).
- (27) P. M. Epperson, J. V. Sweedler, R. B. Bilhorn, G. R. Sims, M. B. Denton, *ibid.*, 64(5), 327A(1988).
- (28) R. B. Bilhorn, P. M. Epperson, J. V. Sweedler, M. B. Denton, *Appl. Spectrosc.*, 41, 1125(1987).

ECHELLE SPECTROMETERS, A NEW TREND IN MULTI-CHANNEL SPECTROMETRY

Huang Benli, Yang Pengyuan, Wang Xiaoru, Yuan Dongxing

Department of Chemistry, Xiamen University, 361005, Xiamen

A critical review on the development of echelle spectrometers has been made, with emphasis on commercial instruments. The feasibility and analytical potentials of specially designed cross-dispersion echelle instruments with two-dimensional focal planes compatible with modern solid imaging detectors such as CCD and CID are also mentioned.

组成：预选谱线用的预色散多色仪；预选过的预色散光束的复合系统和阶梯光谱仪。图6所示：从ICP发出的光线先经过一个由狭缝(S)、0.5m光栅(G1)和在在其焦面上的可以迅速调换的出射槽孔板(Mask)所组成的预色散多色仪，它相当于一组带通滤波器，预设的各个宽约100—150 μm 的槽孔将分析任务所需的各谱线连同与它们相邻的3—5 \AA 的一小段光谱预选出来(对不同的分析任务要用不同的槽孔板)。然后用1-m准直镜M1将通过槽孔板的光束变成准直光束射到平面光栅(G2)上来。作为一个相消式多色仪，G2将各光束复合成一平行复合光束，即所谓“准白光”或“假白光”。之所以说是“准”或“伪”，是因从光源发出的辐射绝大部分已被预选线多色仪清除掉。复合光束以接近自准式角度入射到中阶梯E上，被色散成多个谱级。成象物镜(M2)将这些高分辨率多级光谱聚焦在PDA上。在接近PDA前面有一柱面透镜(未示出)，将谱线长度缩短至和PDA单元的2.5mm高度相

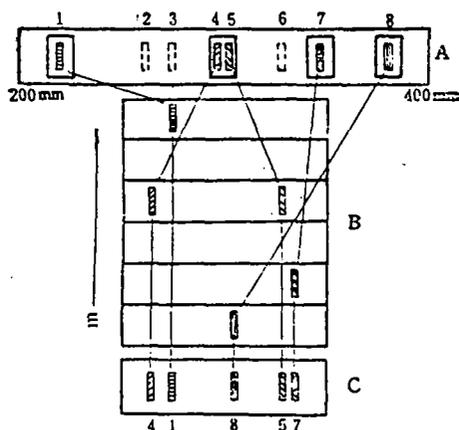


图7 Plasmarray光谱仪的光谱形成示意图

- A—预色散多色仪焦面/槽孔板，1—8代表光谱线槽，孔板只选1、4、5、7、8五条谱线；
 B—假如用交叉色散中阶梯光谱仪将会得到的二维光谱。
 C—Plasmarray的PDA焦面上所得的多级混合光谱。

当，这就可以使用长达10mm的入射狭缝。由于这仪器不用交叉色散，所以在PDA焦面上测到的是许多谱级混合在一起的光谱，各谱线也不按波长排列(图7)，它们只能按PDA的二极管号码来标认。但是这光谱只含预色散多色仪槽孔板所预选的若干段光谱(每段约5 \AA)，所以光谱大大简化，再加

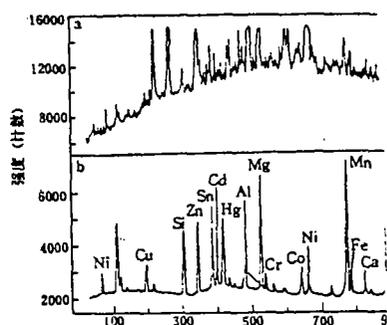


图8 含有14个元素的溶液的光谱
 a—不加槽孔板 b—经槽孔板预选过

上中阶梯光栅的高分辨率，谱线干扰的可能性大大减小。图8^[16]就是一例。然而在有些场合下仍会有谱线干扰^[15]。另外，PDA在230nm以下时检出限也不及光电倍增管。

表1是上述三种仪器规格的比较。

三、中阶梯光栅—固体成象器件光谱仪

由于中阶梯光栅经交叉色散后能给出面积较小、兼有大波长范围和高分辨率的二维光谱，所以人们就容易想到用成象器件来作为二维检测器。70年代初第一代商品中阶梯光栅光谱仪出现后，就有人试图以主要是现成的商品仪器配用摄像管之类的器件来进行原子吸收和原子发射测量，早期的工作已有人作过评述或介绍^[9,11,17,18]。

70年代初，Daniclson及Lindblom设计了一种配用析象管(image dissector tube)的中阶梯光栅光谱仪“IDES”^[19-21]。尽管析象管的光阴极尺寸很小(20mm^[19]或40mm^[21])