原子发射光谱仪器的新进展

郑国经

（首钢总公司冶金研究院　北京，100085）

摘要　原子发射光谱仪器正不断向全谱直读功能发展，并向智能化、小型化、实用化、低分析成本方向发展。新型的台式及便携式手提直读光谱仪，采用光栅分光—CCD 检测器系统，光谱焦距仅在 15～17cm，具有全谱直读的分析功能，其性能不亚于传统的实验室直读光谱仪。具有小型、轻便，可以对多种金属进行近似定理分析，直接显示分析结果；可以进行金属类型，对/错鉴别，快速分类和等级鉴别，适于现场分析，可以带到任何需要进行金属分类的现场。是一类具有全新概念的金属分析器。

关键词　原子发射光谱仪器发展、全谱直读、台式/便携式直读光谱仪

Technique Development for Atomic Emission Spectrometer

Zheng Guojing

Abstract　The technique Development of Atomic Emission Spectrometers trend towards being whole spectrum direct-reading function, and develop to instruments with practicality and lower price have been put out in succession, Automatization and Intellectual ability of the instruments have been continuously improved; come forth New model desktop and portable Spectrometers. These spectrometers all apply grating dispersing-CCD detector system, with focus only 15-17cm and have whole spectrum direct-reading function. Although they are small-scale and light, their characteristics are not inferior to traditional laboratory direct-reading spectrometers. These spectrometers have the following functions: displaying analytical results and metal style directly, judging right or rough, quickly classifying and grade distinguishing. These spectrometers are suitable to be used on-site analysis and can be takeen to any places where metal distinguishing and metal classifying are necessary to be done reliably. They are one kind of the metal analyzers with whole new idea.

Key words　AES Development　Whole-Spectrum direct-reading　Desktop/Portable Spectrometer.

原子发射光谱（AES）仪器是材料领域中最为常用的元素分析仪器。随着技术的进步，它经由摄谱仪、看谱镜到光电光谱仪，到各种类型的直读光谱仪，发展成为一种非常实用、非常广泛的分析仪器。由于它是利用原子发射特征谱线所提供的信息来进行元素分析，具有多元素同时、快速、直接测定的优点。因此，在冶金、机械制造、金属加工等工业生产上发挥了巨大的作用。

在原子光谱分析的发展过程中，人们从光谱仪器的光源、分光系统和检测器等方面，不断加以改进，发展了火花、等离子体、辉光放电等不同特点的光谱分析方法和仪器。使仪器具有很高的分辨率（实际分辨率可达到 0.005nm）和更宽的波长应用范围（可以测至 120nm 远紫外光区的谱线），可以适用于复杂样品的直接测定，以及金属材料中的氮、氢、氧等气体成分的快速测定。仪器的灵敏度也显著提高，火花直读光谱仪器可以直接测定高纯金属中 μg/mL 级的痕量元素；等离子体直读光谱仪器的分析灵敏度已可接近石墨炉原子吸收仪器的分析水平；仪器的自动化程度也很高，面向冶金大生产的全自动光谱仪，从自动制样、测量到报出结果仅 90s，实现无人自动操作。尽管如此，现代的直读光谱仪仍不够完善：如分光接收系统复杂昂贵，设备安装使用环境条件要求高，仪器仍需在实验室内工作；与已被淘汰的摄谱仪相比，无法象干板记录方式那样保留所有谱线，只能对预先设定好的谱线进行测定，由于受到分光系统和检测器的种种限制，最多只能记录下 50～60 条谱线的信息，仍不具有全谱意义。随着微电子技术的发展，固体检测元件的使用和高配置计算机的引入，出现了具有全谱直读功能的仪器，使发射光谱仪器进入全新的发展阶段。

1　全谱直读光谱仪是光谱仪器发展的新阶段

传统的直读光谱仪器，一直采用光电倍增管（PMT）作为检测器，它是单一的检测元件，检测一条谱线需要设置有一个 PMT 检测器的独立通道。由于 PMT 光电性能和体积上的局限性，限制了直读光谱仪器向全谱直读和小型高效化的发展。CCD、CID 等固体检测器，作为光电元件具有暗电流小，灵敏度高，有较高的信噪比，很高的量子效率，接近理想器件的理论极限值，且属超小型、大规模集成的元件，可以制成线阵式和面阵式的检测器，能同时记录成千上万条谱线，使直读光谱仪的多元素同时测定功能大为提高，而仪器体积又可大为缩小，正在成为 PMT 器件的换代产品。20 世纪 90 年代以来已有很多厂家推出新型的全谱直读光谱仪，表 1 为当前最新型号的全谱直读光谱仪。

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1　新型全谱直读光谱仪器

厂商及仪器型号	光学系统	全谱检测方式
TJA IRIS Advantage™系列 (全谱直读 ICP、DCP 仪器)	中阶梯光栅—石英棱镜 刻线: 54.5 条/mm, 焦距 381mm 波长范围: 165—300nm	CID 二维阵列, 面积: 28×28mm 检测单元: 512×512 个感光点 (262, 144)
BAIRD One Spark (全谱直读 Spark 仪器)	中阶梯光栅-石英棱镜	CID 二维阵列, 260, 000 个感光点
P-E Optima 3000 系列 (全谱直读 ICP 仪器)	中阶梯光栅—光栅、棱镜双色散 刻线: 79 条/mm, 波长范围: 165—782nm	SCD 面阵检测器, 面积: 13×19mm 检测单元: 235 区段, 6000 个感光点有 5000 条谱线可供选用
VARIAN VISTA CCD (全谱直读 ICP 仪器)	中阶梯光栅-CaF_2 棱镜 刻线: 94.7 条/mm, 焦距: 0.4m 波长范围: 167—785nm	CCD 二维检测器, 具有图象匹配技术 检测单元: 70, 000 个感光点,
SPECTRO CIROS^{CCD} (全谱直读 ICP 仪器)	全息光栅 120—800nm	CCD 线阵式检测器可分析 10, 000 条谱线
SPECTROLABJ R^{CCD} Spark (台式金属分析仪)	全息光栅 175—550nm	CCD 线阵式检测器
HILGER ASSURE Spark (台式全谱光谱仪)	全息光栅 焦距 200mm 波长范围: 170—410nm	线性 CCD 检测器 检测单元: 8000 个独立单元象素
ARUN Metalscan Spark (台式金属分析仪)	特制全息光栅, 焦距 170mm 波长范围: 174—406nm (2500 #)	线性 CCD 检测器 检测单元: 2048 个象素, 每个象素面积约为 12.5^{4}m^2
JY Ultima ICP (单道扫描 ICP 直读仪器)	全息光栅 120—800nm	HDD-高速扫描, 2min 2500 条谱线 (IMAGE-NAVIGATOR 软件全谱扫描)

注: CID-电荷注入式固体检测器;　SCD-分段式电荷耦合固体检测器;
CCD-电荷耦合固体检测器;　HDD-高动态范围(光电倍增管)检测器。

由于中阶梯光栅与棱镜色散系统产生的二维光谱, 在焦平面上形成点状光谱, 适合于采用 CCD、CID 一类面阵式检测器, 兼具光电法与摄谱法的优点, 从而能更大限度地获取光谱信息, 便于进行光谱干扰和谱线强度空间分布同时测量, 有利于多谱图校正技术的采用, 有效的消除光谱干扰, 提高选择性和灵敏度。而且仪器的体积结构更为紧凑。因此, 采用新型检测器研制光谱仪器已成为新一代光谱仪器的发展方向。

除了已经开发的采用中阶梯光栅分光系统与面阵式固体检测器的全谱直读光谱仪外, 采用特制全息光栅与线阵式固体检测器相结合, 也可达到全谱直读的目的, 使光谱仪器从结构和体积上发生很大变化。出现新型的全谱直读光谱仪、用于现场分析的小型台式或便携式全谱直读光谱仪, 给发射光谱仪的研制又开拓了一崭新的发展前景。

2　新型台式或便携式的全谱直读仪器是一种全新概念的金属分析仪

传统直读光谱仪多采用衍射光栅, 以 Spark-AES 为例, 如图 1 所示: 不同波长的光色散并成像在各个出射狭缝上, 检测器则安装于出射狭缝后面。为了使光谱仪能装上尽可能多的检测器, 仪器的分光系统必须能将谱线尽量分开, 单色器的焦距要足够长。即使采用高刻线光栅, 也需 0.5 ~ 1.0m 的焦距, 才有满意的分辨率和装上足够多的检测器。所有这些光学器件均需精确定位, 误差不超过几个微米; 且

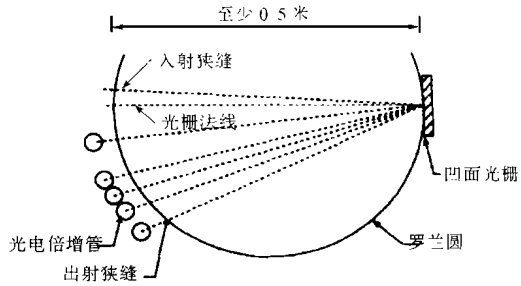

图 1　传统光谱仪器的光路示意图

要求整个系统有很高的机械稳定性和热稳定性。因振动和温湿度变化等环境因素导致光学元件的微小形变, 将使光路偏离定位, 造成测量结果波动。为减少这类影响, 除了光学构架需特殊设置外, 整个单色系统必须恒温恒湿。这是传统光谱仪庞大而笨重, 使用条件要求高的原因。由于传统的光谱仪是使用多个独立的光电倍增管和电路对被分析样品中的元素进行测定, 分析一个元素至少要预先设置一个通道, 增加分析元素或改变分析材料类型就需要另外安装更多的硬件, 而光室中机构及部件的精确定位需要重新调整。既增加投资, 又花费时间, 很不方便。

当采用 CCD 等固体检测器作为光谱仪的检测器时, 则光的接收方式不同, 仪器的结构发生了重大变化。如图 2 所示: 分光系统仍采用传统的全息衍射光栅分光, 检测器采用线阵式 CCD 固体检测元件, 光线经光栅色散后聚焦在探测单元的硅片表面, 检测器将光信号转换成电信号, 经计算机进行快速高效处理得出分析结果。

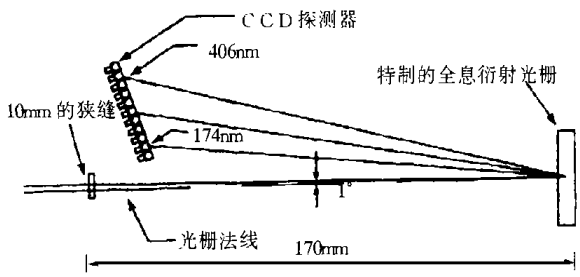

图 2　CCD 光谱仪的光路示意图

此检测器是由上万个像素构成的线阵式 CCD 元件, 每个像素仅为几个微米宽、面积只有十几个平方微米的检测单元, 对应于每个元素分析谱线的检测单元象素可以做得很小, 检测单元相隔也可以做得很近, 组成的 CCD 板也很小, 因此分光系统的焦距也就可以大为缩短, 要达到通常的分辨率, 单色器的焦距只要 15 ~30cm 即可。这样分光室便大大缩小, 从根本上改变以传统光谱仪的机械定位方式。谱线与探测像素之间的定位是通过软件实现, 外界因素引起的谱线漂移, 可通过软件的峰值和寻找功能自动进行校正, 获得精确的测量结果。由于一个 CCD 板可同时记录几千条谱线, 在测定多种基体、多元素时, 不用增加任何硬件, 仅用电路补偿, 在扫描图中找到新增加的元素, 就可进行分析; 由于光室很小, 所以无需真空泵, 用充氩气便可满足如

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

碳、磷、硫等紫外波长区元素的分析要求。使用CCD可以做全谱接收，而不会出现传统光谱仪常遇到的位阻问题，相邻很近的谱线也能同时使用，无需选择二级或三级谱线进行测量。这就极大地减小了仪器的体积和重量，使光谱仪器向全谱和小型轻便化发展。

目前已有几个厂家推出这类新型台式及便携式手提直读光谱仪，如表2中所列。它们均采用光栅分光—CCD

表2　新型台式、便携式光谱仪类型及体积

厂家及仪器型号	光谱系统及仪器性能	仪器大小及运行环境
HILGER ASSURE Desktop Spectrometer（台式全谱光谱仪）	全息光栅-CCD；焦距200mm 波长范围170—410nm 火花光源-全谱直读，多基体分析	体积：660×380×560（mm） 重量：30kg 运行环境：0～50℃
SPECTRO SPECTROLAB JRCCD（全新台式金属分析仪）	全息光栅—CCD 波长范围：175—550nm 火花光源-全谱直读，合金分析	体积：380×600×440（mm） 重量：～70kg 运行环境：一般室温下
SPECTROPORTCCD Portable Metals Analyser（便携式金属分析仪）	全息光栅—CCD； 焦距：150mm 波长范围：278—560nm；火花光源；现场金属鉴别和成分分析	体积：375×450×180（mm） 重量：15kg 运行环境：现场
ARUN Metalscan 2500/2000 #（台式金属分析仪）	特制光栅—CCD； 焦距：170mm 波长范围：174—406nm（2500 #） 火花光源-全谱直读，多基体分析	体积：544×160×465（mm） 重量：20kg（仪器全封闭防尘保护） 运行环境：0～35℃，钢铁炉前分析
ARUN Metalscan 1650 Portable Metals Analyser（便携式金属分析仪）	特制光栅—CCD； 焦距：170mm 波长范围：185—410nm；电弧光源；微型光学系统装在探头内， 不用光纤联接，无谱线通道限制。	体积：460×210×480（mm） 重量：20kg（仪器全封闭防尘保护） 运行环境：现场金属鉴别、分级，多基体近似定量分析，软件自选测定元素。

检测器系统，光谱焦距在15～17cm，具有全谱直读的分析功能，由软件自动选择预测元素的谱线无通道限制，只需增加不同的软件便可实现对多种基体材料进行分析。其性能不亚于传统的实验室直读光谱仪器。台式机体积仅有460×210×480mm（长×宽×高），便携式手提探头与操作箱的总重量只有19kg，便于携带。这类仪器也易于实现智能化，可利用预置的通用或特别工作曲线，作单基体或多基体分析；可以按照具体样品和要求进一步制作工作曲线，以满足特殊工艺或材质的要求等功能；可以对多种金属进行近似定量分析，直接显示分析结果；可以进行金属类型、对/错鉴别，快速分类和等级鉴别，改变了以往金属成分分析均需报出准确结果的传统模式。是一全新的金属分析仪。

这类光谱仪器具有重量轻、体积小，稳定可靠，使用成本低，样品不需处理，是料场合金牌号鉴别、废旧金属分类、冶金生产过程中质量控制和金属材料等级鉴别的一种有效工具。可携带到需要做可靠的金属鉴别或金属分类的任何地方。适用于现场金属分析，是原流动光谱车所无法比拟的。

全谱技术作为原子光谱仪器的新发展，仍存在许多技术难题，如固体检测器的光谱测量性能和谱线分辨能力仍有赖于增加检测单元的象素来提高，大量谱线的定位和识别问题、定量分析时的标准化等仍需进一步解决。随着CCD光学技术和现代微电子元件的制造技术的不断发展以及高配置电子计算机硬件和软件的发展，将进一步促进光谱仪器向全谱直读化、小型化仪器发展，提供性能价格比最好的金属光谱分析仪器。可以预测，随着小型光源（如高效激光器）的引入，原子发射光谱仪器将进一步缩小体积、降低能耗，向多功能、高实用化方向发展。未来的光谱分析仪器将如同坐在办公桌旁操作电脑一样简便、实用。

（彩色插图及参考文献、技术资料略）

本刊加入《中国学术期刊（光盘版）》和中国期刊网的声明

为适应我国信息化建设需要，扩大作者学术交流渠道，本刊已加入《中国学术期刊（光盘版）》和《中国期刊网》。作者著作权使用费与本刊搞酬一次性给付。如作者不同意将文章编入该数据库，请在来稿时声明，本刊将做适当处理。

《现代科学仪器》编辑部

本刊加入ChinaInfo网络信息系统的声明

为了实现科技期刊的编辑、出版发行工作的电子化，推进科技信息交流的网络化进程，我刊作为中国科技论文统计源期刊，现已入网中国科技信息中心“万方数据资源系统（ChinaInfo）数字化期刊群”。凡本刊录用的稿件，将一律由编辑部统一纳入万方数据资源系统，进入因特网提供信息服务。如作者持有异议，请在来稿时声明，本刊将作适当处理。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬，不再另付。

《现代科学仪器》编辑部

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net