

中阶梯光栅光谱仪、原子发射光谱仪及光谱测试方法

申请号：[201210310554.2](#)

申请日：2012-08-28

申请(专利权)人 [中国科学院长春光学精密机械与物理研究所](#)
地址 [130033 吉林省长春市东南湖大路3888号](#)
发明(设计)人 [陈少杰](#) [宁春丽](#) [崔继承](#) [巴音贺希格](#) [齐向东](#) [唐玉国](#)
主分类号 [G01J3/28\(2006.01\)I](#)
分类号 [G01J3/28\(2006.01\)I](#) [G01J3/443\(2006.01\)I](#) [G01N21/71\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 [102879091A](#)
公开(公告)日 [2013-01-16](#)
专利代理机构 [长春菁华专利商标代理事务所 22210](#)
代理人 [王淑秋](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102879091 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201210310554. 2

(22) 申请日 2012. 08. 28

(73) 专利权人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 3888 号

(72) 发明人 陈少杰 宁春丽 崔继承 巴音贺希格 齐向东 唐玉国

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 王淑秋

(51) Int. Cl.

G01J 3/28 (2006. 01)

G01J 3/443 (2006. 01)

G01N 21/71 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102155990 A, 2011. 08. 17, 说明书第 1 页第 [0003]-[0012] 段、第 2 页第 [0017] 段 - 第 3 页第 [0026] 段, 附图 2.

CN 100573061 C, 2009. 12. 23, 说明书第 4 页第 2 段、第 5 页倒数第 2 段 - 第 6 页第 2 段, 附图 1.

CN 102226716 A, 2011. 10. 26, 说明书第 1 页第 [0003]-[0006] 段、第 2 页第 [0010]-[0012] 段, 附图 1.

CN 102419206 A, 2012. 04. 18, 全文.

DE 4118760 A1, 1992. 12. 10, 全文.

CN 2697644 Y, 2005. 05. 04, 全文.

H. Becker-Ross et

al. Echelle-spectrograph as a tool for studies of structured background in flame atomic absorption spectrometry.

《Spectrochimica Acta Part B》. 2002, (第 57 期), 第 1493-1504 页.

审查员 冷仔

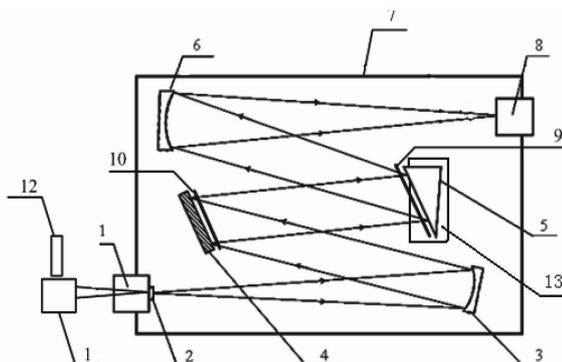
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54) 发明名称

中阶梯光栅光谱仪、原子发射光谱仪及光谱测试方法

(57) 摘要

本发明涉及一种中阶梯光栅光谱仪、基于中阶梯光栅光谱仪的原子发射光谱仪、及原子发射光谱仪进行光谱测试的方法。本发明采用中阶梯光栅作为主色散元件；光源发出的光线经聚光镜聚焦在入射针孔，入射针孔出射光束经准直镜准直后入射到中阶梯光栅进行主色散，然后入射到交叉色散棱镜进行横向色散，交叉色散后经聚焦镜成像在 CCD 的像面上；通过改变交叉色散棱镜的入射角度，实现了 200nm-900nm 波段范围内的快速测量，具有宽波段、高分辨率、高灵敏度、低噪声、小体积的优点。实验结果表明本发明测试简便、灵敏度高、试样消耗量少、可实现宽波段多元素的快速测量。



CN 102879091 B

1. 一种利用原子发射光谱仪进行光谱测试的方法,其特征在于包括下述步骤:

一、向中阶梯光栅光谱仪箱体(7)内充入氩气;

二、打开原子发射光谱仪的固态式 ICP 光源(12),利用旋转驱动机构(13)改变交叉色散棱镜(5)的角度使入射角度在 $27.56^{\circ} \pm 0.05^{\circ}$ 范围内;

三、利用 Ar 的特征谱线对交叉色散棱镜角度进行精确定位,实现 200nm-400nm 波段范围的谱线标定;

四、将化学样品放置于样品池(11)内,对化学样品 200nm-400nm 的谱线进行测试;

五、利用旋转驱动机构(13)改变交叉色散棱镜(5)的角度使入射角度在 $27.10^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$ 范围内;

六、利用 Ar 的特征谱线对交叉色散棱镜(5)的角度进行精确定位,实现 400nm-900nm 波段范围的谱线标定;

七、对化学样品的 400nm-900nm 谱线进行测试。

中阶梯光栅光谱仪、原子发射光谱仪及光谱测试方法

技术领域

[0001] 本发明属于光谱技术领域,涉及一种中阶梯光栅光谱仪,特别涉及一种基于分段式的中阶梯光栅,基于中阶梯光栅光谱仪的原子发射光谱仪及光谱测试方法。

背景技术

[0002] 电感耦合等离子体原子发射光谱分析技术是材料领域中应用最为广泛的元素分析方法之一。(2002年吉林大学硕士论文“基于 CCD 的 ICP-AES 光谱仪光谱采集方案的设计与研究”,2007年天津大学硕士论文“ICP 扫描光谱仪的研制”)报道了关于电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES),它利用原子发射特征谱线所提供的信息进行元素分析,具有多元素同时、快速、直接测定的优点,在冶金、石油化工、机械制造、金属加工等工业生产中发挥着巨大作用。

[0003] 原子发射光谱仪经历了一个较长的发展过程。根据分光系统结构特征,电感耦合等离子体原子发射光谱仪分为:多道 ICP 原子发射光谱仪、ICP 原子发射单色仪、顺序扫描 ICP 原子发射光谱仪、中阶梯光栅 ICP 原子发射光谱仪(ICP-Echelle AES)。由于生产的需求,原子发射光谱仪正不断向全谱直读、智能化、小型化、低分析成本的方向发展。分光系统作为原子发射光谱仪的核心部分,直接影响仪器的性能水平,以中阶梯光栅光谱仪为分光模块的 ICP-AES,具有波段范围宽、分辨率高、灵敏度高的特点,已成为原子发射光谱分析技术研究的重点。目前,国内外多家科研机构正努力研制性能优越的 ICP-Echelle AES。美国热电公司(Thermo Scientific),德国耶拿公司(analytikjena),美国利曼-徕伯斯公司(Leeman Labs Inc),美国铂金埃尔默仪器公司(PerkinElmer)相继研制出以中阶梯光栅光谱仪为分光模块的 ICP-AES,但由于探测系统的限制,以及波段范围、光谱分辨率的严格要求,光谱分析模块—中阶梯光栅光谱仪仍然存在较多关键技术有待进一步研究。目前,国内自主研发的 ICP-AES 主要采用扫描形式的单色仪作为其分光模块,这种结构形式的 ICP-AES 不仅体积庞大,而且测试时间长,测试样品消耗量大。

[0004] 目前应用的一种中阶梯光栅光谱仪的光路结构,包括箱体,聚光镜、入射针孔、准直镜、中阶梯光栅、交叉色散棱镜、聚焦镜和面阵探测器;所述准直镜和聚焦镜均采用抛物镜;聚光镜将入射光束聚焦到入射针孔,从入射针孔出射的光束照射准直镜,准直镜反射的平行光直接入射到中阶梯光栅表面,中阶梯光栅衍射的光束经交叉色散棱镜表面反射后照到聚焦镜上,聚焦镜反射的汇聚光由面阵探测器接收。但由于探测器发展水平的限制,该结构形式的中阶梯光栅光谱仪测试的光谱范围仅为 400nm-800nm,其性能仍不能满足 ICP-AES 的测试要求。

发明内容

[0005] 本发明要解决的一个技术问题是提供一种能够实现 200nm-900nm 波段范围内多元素快速测量的中阶梯光栅光谱仪。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明的中阶梯光栅光谱仪包括聚光镜 1、入射针孔 2、

准直镜 3、中阶梯光栅 4、交叉色散棱镜 5、聚焦镜 6,箱体 7 和面阵探测器 8;其特征还在于还包括旋转驱动机构 13,所述旋转驱动机构 13 的旋转轴与交叉色散棱镜 5 固定连接。

[0007] 所述箱体 7 的内表面涂黑。

[0008] 所述箱体 7 的内表面做粗糙处理。

[0009] 所述中阶梯光栅 4 和交叉色散棱镜 5 的光入射面前分别设置第一光阑 10 和第二光阑 9。

[0010] 本发明要解决的第二个技术问题是提供一种以上述中阶梯光栅光谱仪为分光模块的原子发射光谱仪。

[0011] 本发明要解决的第三个技术问题是提供一种利用上述原子发射光谱仪进行光谱测试的方法。

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明的利用上述原子发射光谱仪进行化学样品光谱测试的方法包括下述步骤:

[0013] 一、向中阶梯光栅光谱仪箱体 7 内充入氩气;

[0014] 二、打开原子发射光谱仪的固态式 ICP 光源 12,利用旋转驱动机构 13 改变交叉色散棱镜 5 的角度使入射角度在 $27.56^{\circ} \pm 0.05^{\circ}$ 范围内;

[0015] 三、利用 Ar 的特征谱线对交叉色散棱镜角度进行精确定位,实现 200nm-400nm 波段范围的谱线标定;

[0016] 四、将化学样品放置于样品池 11 内,对化学样品 200nm-400nm 的谱线进行测试;

[0017] 五、利用旋转驱动机构 13 改变交叉色散棱镜 5 的角度使入射角度在 $27.10^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$ 范围内;

[0018] 六、利用 Ar 的特征谱线对交叉色散棱镜 5 的角度进行精确定位,实现 400nm-900nm 波段范围的谱线标定;

[0019] 七、,对化学样品的 400nm-900nm 谱线进行测试。

[0020] 中阶梯光栅光谱仪是一种高分辨率、高精度新型光谱仪器,它采用中阶梯光栅作为主色散元件,经交叉色散棱镜横向色散后,在像面上形成二维重叠光谱。光源发出的光线经聚光镜聚焦在入射针孔,入射针孔出射光束经准直镜准直后入射到中阶梯光栅进行主色散,然后入射到交叉色散棱镜进行横向色散,交叉色散后经聚焦镜成像在 CCD 的像面上。

[0021] 由于 ICP-AES 进行样品测试时,要实现几十种微量元素同时测量,所以 ICP-AES 要求其分光系统要同时兼有宽波段范围、高光谱分辨率的特点,且可以避免不同元素间特征谱线的干扰。中阶梯光栅光谱仪采用中阶梯光栅与交叉色散棱镜的结构形式能够较好的满足 ICP-AES 对系统波段范围与分辨率的需求,并具有较低的检出限,能够满足原子发射光谱的测试要求。

[0022] 由于 ICP-AES 测试性能以及中阶梯光栅光谱仪光学性能的需求,要求系统应具有较高的信噪比,所以必须对系统背景噪声进行有效的抑制。系统设计过程中,箱体内部采用均匀涂黑并进行粗糙面处理。同时,根据光学结构特点,在系统内部中阶梯光栅和交叉色散棱镜处增加光阑,从而有效的抑制了系统杂散光,对降低系统检出限、提高系统信噪比有明显效果。

[0023] 本发明的分段测量式中阶梯光栅光谱仪,通过改变交叉色散棱镜的入射角度,分别完成 200nm-400nm,400nm-900nm 的测量,在现有探测水平情况下,实现了 200nm-900nm 波

段范围内的快速测量。具有宽波段、高分辨率、高灵敏度、低噪声、小体积的优点,满足 ICP 原子发射光谱仪的应用需求。将分段测量式中阶梯光栅光谱仪与固态式 ICP 光源组合,研制出中阶梯光栅 ICP 原子发射光谱仪。系统调试完成后,进行了化学试样的测试分析,实验结果表明分段式中阶梯光栅光谱仪满足 ICP 原子发射光谱仪性能需求,测试简便、灵敏度高、试样消耗量少、可实现宽波段多元素的快速测量。

[0024] 本发明的积极效果:针对 ICP-AES 的测试需求,通过光学性能分析,设计了一种分段式测试型中阶梯光栅光谱仪。将其与固态式 ICP 光源结合,设计出电感耦合等离子体中阶梯光栅原子发射光谱仪(ICP-Echelle AES),并进行了实际测试分析,可以实现多元素的同时测量,能够准确判读各元素成分,波长测试误差小于 0.01nm。该结构形式较好的降低了级次间干扰,解决了系统积分时间与量子效率之间的矛盾关系。

附图说明

[0025] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0026] 图 1 是本发明的中阶梯光栅光谱仪结构示意图。

[0027] 图 2(a)、2(b) 分别是本发明的中阶梯光栅光谱仪在 200nm-400nm、400nm-900nm 波段内二维光谱图像。

[0028] 图 3 是本发明中 CCD 量子效率曲线。

[0029] 图 4(a)、4(b) 分别是 ICP-Echelle AES 在 200nm-400nm、400nm-900nm 波段的测试谱图。

具体实施方式

[0030] 如图 1 所示,本发明的中阶梯光栅光谱仪包括聚光镜 1、入射针孔 2、准直镜 3、中阶梯光栅 4、交叉色散棱镜 5、聚焦镜 6,箱体 7、面阵探测器 8 和旋转驱动机构 13;所述准直镜 3 和聚焦镜 6 均采用抛物镜;聚光镜 1 将入射光束聚焦到入射针孔 2,从入射针孔 2 出射的光束照射准直镜 3,准直镜 3 反射的平行光直接入射到中阶梯光栅 4 的表面,中阶梯光栅 4 衍射的光束经交叉色散棱镜 5 表面反射后照到聚焦镜 6 上,聚焦镜 6 反射的汇聚光由面阵探测器 8 接收;旋转驱动机构 13 的旋转轴与交叉色散棱镜 5 固定连接。所述旋转驱动机构 13 可以采用现有技术中任意一种旋转驱动机构,例如电机、马达等。

[0031] 光源发出的光束经入射针孔 2 进入光学系统,沿入射针孔 2 出射光线方向距离 f 处放置反射抛物镜作为准直镜 3,在准直镜 3 反射光方向放置中阶梯光栅 4,交叉色散棱镜 5 放置于中阶梯光栅 4 衍射光方向上,经交叉色散棱镜 5 反射的光束照到前方的反射抛物镜即聚焦镜 6,聚焦镜 6 将出射光聚焦在面阵探测器 8 上,所有镜面(包括准直镜 3、中阶梯光栅 4、交叉色散棱镜 5、聚焦镜 6)的中心高度与入射针孔 2 的中心位置等高。

[0032] 横向色散的作用是将经中阶梯光栅 4 色散后重叠在一起的光谱级次分开,其色散能力对系统的光谱分辨能力无明显影响。但考虑光谱范围、级次干扰、探测器的利用率等问题,需要对横向色散参数进行精确计算。由于交叉色散棱镜 5 在短波范围内色散能力较强,在长波范围内色散能力较弱,所以在相同入射角的情况下,短波段级次间隔较大,而长波段各级次间距离较近,容易产生级次干扰。经计算分析,可知在两个角度下即可覆盖光谱范围 200nm-900nm。第一个波段范围为 200nm-400nm,交叉色散棱镜 5 的入射角度为 27.56° ;

第二个波段范围为 400nm-900nm, 交叉色散棱镜 5 的入射角度为 27.10° 。图 2 (a) 为 200nm-400nm 波段范围内二维光谱图像分布; 图 2 (b) 为 400nm-900nm 波段范围内二维光谱图像分布。

[0033] 由于 ICP-AES 具有高灵敏度与低检出限的特点, 所以对探测系统的要求较高。通过对中阶梯光栅光谱仪性能分析, 本系统选用高灵敏度的紫外增强型面阵 CCD 相机作为系统的面阵探测器 8, CCD 芯片在 200nm-850nm 范围内, 具有较均匀的量子效率, 其效率曲线如图 3 中曲线 III 所示(图中: I—中波段型效率曲线, II—宽波段型效率曲线, III—紫外型效率曲线, IV—非镀膜型效率曲线)。同时, 该 CCD 具有较低的暗电流噪声与读出噪声, 工作时可制冷到 -70°C , 通过设置不同积分时间, 该探测系统能够满足微弱信号的测试。

[0034] 由于本发明属于非固态测量, 在测试过程中需要转动交叉色散棱镜 5 来完成 200nm-900nm 范围内的谱线测量。为了保证测试的准确性, 在每次测试过程中需要对谱图位置进行标定。在谱图标定过程中, 中阶梯光栅光谱仪充氩气以完成紫外波段的测量。通过分析 Ar 的特征谱线可知其特征谱线分布于 300nm-520nm 间, 可用于实现 200nm-400nm, 400nm-900nm 两个波段范围的谱线标定。本发明利用 Ar 的特征谱线对交叉色散棱镜 5 的角度进行精确定位, 并完成系统参数确定与调整。本发明对化学试样进行测试分析, 实验中拍摄的二维光谱信息如图 4 (a)、4 (b) 所示。

[0035] 通过二维谱图还原计算, 以 Ar 元素的特征波长对系统进行标定。标定后对溶液中 Se, Zn, Mn, Cu, Ba, Mg, Ca, Si, C, K, Na 元素进行测试, 其测试结果如表 1 所示。每种元素有多种特征谱线, 但其检出限有较大的差别, 本实验仅给出特征谱线能量较强、较为容易辨别的特征谱线标定结果。从实验结果可以看出仪器在整个波段范围均有较小的波长测试误差 ($<0.01\text{nm}$), 能够满足原子发射光谱分析的需求。

[0036] 在测试过程中, 中阶梯光栅光谱仪充氩气以完成紫外波段的测量, 通过分析 Ar 的特征谱线可知其特征谱线分布于 300nm-520nm 间, 可用于实现 200nm-400nm, 400nm-900nm 两个波段范围的谱线标定。本发明利用 Ar 的特征谱线对交叉色散棱镜 5 的角度进行精确定位, 并完成系统参数确定与调整。然后对 Se, Zn, Mn, Cu, Ba, Mg, Ca, Si, C, K, Na 元素的混合溶液进行测试。采用不同的积分时间, 分别对 200nm-400nm, 400nm-900nm 的两个波段范围进行测试。具体测试步骤如下:

[0037] 一、向中阶梯光栅光谱仪箱体 7 内充入氩气;

[0038] 二、打开原子发射光谱仪的固态式 ICP 光源 12, 利用旋转驱动机构 13 驱动交叉色散棱镜 5 转动, 通过面阵探测器 8 上的光斑位置判断交叉色散棱镜 5 的入射角度, 使其入射角度在 $27.56^{\circ} \pm 0.05^{\circ}$ 范围内, 对交叉色散棱镜 5 进行粗定位;

[0039] 三、利用 Ar 的特征谱线对交叉色散棱镜 5 的角度进行精确定位, 实现 200nm-400nm 波段范围的谱线标定;

[0040] 四、对化学样品 200nm-400nm 的谱线进行测试;

[0041] 五、利用旋转驱动机构 13 驱动交叉色散棱镜 5 使其转动, 通过面阵探测器 8 上的光斑位置判断交叉色散棱镜 5 的入射角度, 使其入射角度在 $27.10^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$ 范围内, 对交叉色散棱镜 5 进行粗定位;

[0042] 六、利用 Ar 的特征谱线对交叉色散棱镜 5 的角度进行精确定位, 实现 400nm-900nm 波段范围的谱线标定;

[0043] 七、对化学样品的 400nm-900nm 谱线进行测试。

[0044] 实施例 1

[0045] 混合溶液中 Se 元素的特征波长 203.985nm(以特征谱线能量较强、较易辨别的为例,下同),在波段范围 200nm-400nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.56° ,实测谱线位置(69,213),实测波长 203.986nm,波长准确度误差 0.001nm。

[0046] 实施例 2

[0047] 混合溶液中 Zn 元素的特征波长 213.856nm,在波段范围 200nm-400nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.56° ,实测谱线位置(132,222),实测波长 213.861nm,波长准确度误差 0.005nm。

[0048] 实施例 3

[0049] 混合溶液中 Mn 元素的特征波长 257.610nm,在波段范围 200nm-400nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.56° ,实测谱线位置(315,250),实测波长 257.614nm,波长准确度误差 0.004nm。

[0050] 实施例 4

[0051] 混合溶液中 Cu 元素的特征波长 324.754nm,在波段范围 200nm-400nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.56° ,实测谱线位置(446,222),实测波长 324.752nm,波长准确度误差 0.002nm。

[0052] 实施例 5

[0053] 混合溶液中 Mg 元素的特征波长 279.079nm,在波段范围 200nm-400nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.56° ,实测谱线位置(369,293),实测波长 279.080nm,波长准确度误差 0.001nm。

[0054] 实施例 6

[0055] 混合溶液中 Ca 元素的特征波长 315.889nm,在波段范围 200nm-400nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.56° ,实测谱线位置(434,307),实测波长 315.894nm,波长准确度误差 0.005nm。

[0056] 实施例 7

[0057] 混合溶液中 Si 元素的特征波长 288.158nm,在波段范围 200nm-400nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.56° ,实测谱线位置(388,304),实测波长 251.157nm,波长准确度误差 0.001nm。

[0058] 实施例 8

[0059] 混合溶液中 C 元素的特征波长 247.856nm,在波段范围 200nm-400nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.56° ,实测谱线位置(284,253),实测波长 247.855nm,波长准确度误差 0.001nm。

[0060] 实施例 9

[0061] 混合溶液中 Ba 元素的特征波长 455.403nm,在波段范围 400nm-900nm 之间,交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.10° ,实测谱线位置(350,114),实测波长 455.415nm,波长准确度误差 0.008nm。

[0062] 实施例 10

[0063] 混合溶液中 K 元素的特征波长 766.490nm,在波段范围 400nm-900nm 之间,交叉色

散棱镜 5 的入射角为 27.10° , 实测谱线位置 (409, 460), 实测波长 766. 498nm, 波长准确度误差 0. 008nm。

[0064] 实施例 11

[0065] 混合溶液中 Na 元素的特征波长 588. 995nm, 在波段范围 400nm-900nm 之间, 交叉色散棱镜 5 的入射角为 27.10° , 实测谱线位置 (387, 23), 实测波长 589. 004nm, 波长准确度误差 0. 009nm。

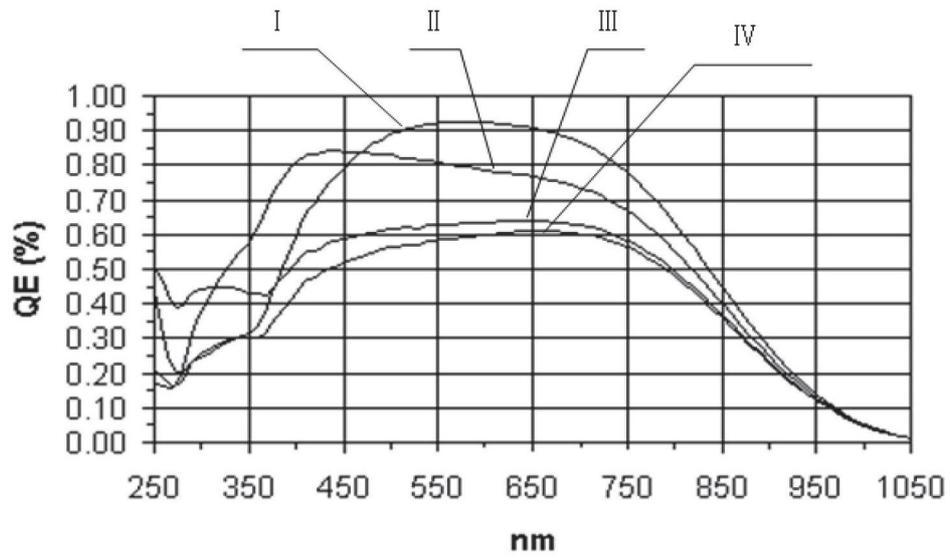


图 3

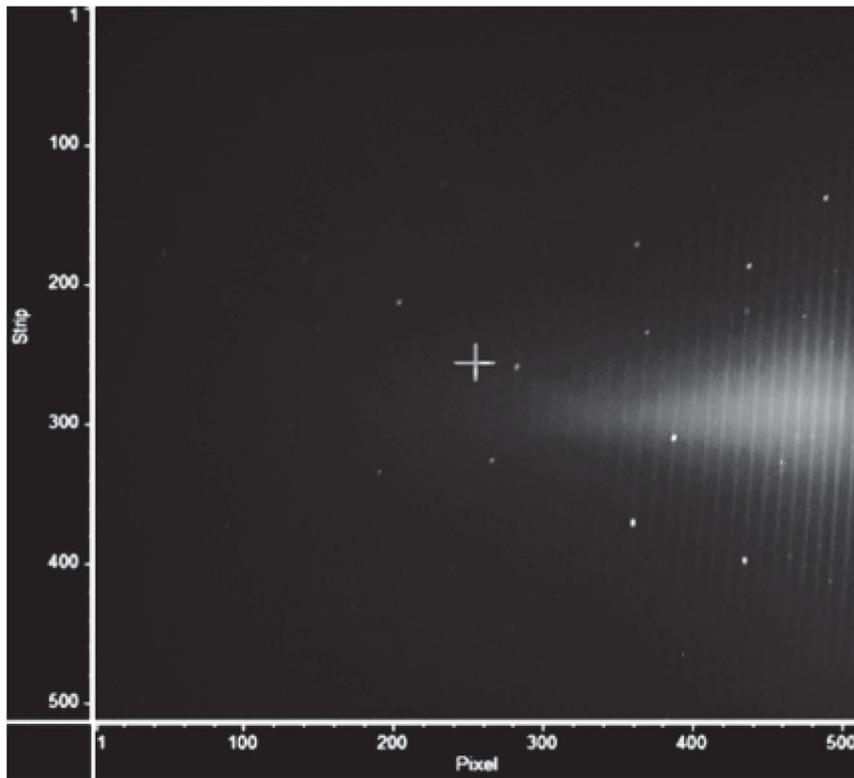


图 4(a)

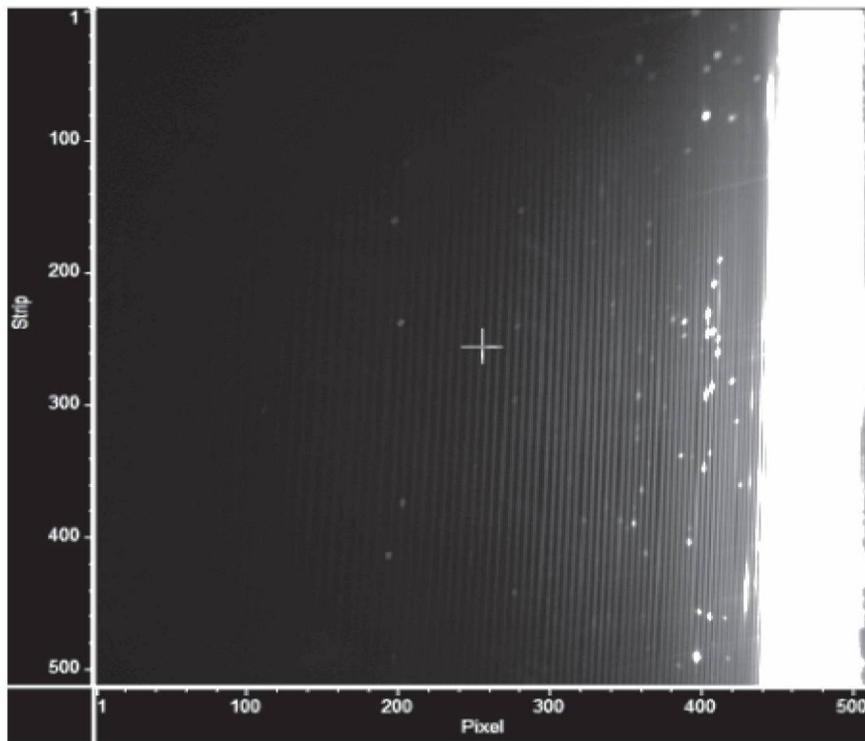


图 4(b)