

近代光谱技术与仪器

译文集 (一)



浙江大学光仪系
激光教研室

一九八一年元月

P374

52.1

前言

光谱仪器和光谱技术是人们认识世界的一种重要工具和手段。随着科学技术的飞速发展，光谱仪器和光谱技术也发展得很快。它们主要表现在：在常规光谱仪器中大量地使用计算机（或微处理机）来控制仪器的操作转换信息。在非常规仪器中，激光技术的引入，仪器从静态的测量到动态测量获得快速或瞬时变化的光谱信息，并且出现了许多新的光谱技术。当然在非常规仪器中也大量使用计算机。因此为了适应这种情况，我们翻译一部分这方面的资料，向国内介绍，以便大家一起努力迅速地把我国光谱技术的研究提高到先进水平。

本译文集主要选择了计算机在光谱仪器中的应用及动态光谱测量这两方面的文章，计算机在光谱仪器及光谱技术中的应用文章，最有价值的当然是程序设计、接口设计以及计算机如何和仪器的其他部分相联接设计方面的资料，但是现在看到的并不多，所以除了直接和上述问题的解决有关的文章外，还选了一些叙述在光谱仪器中使用计算机的文章，作为补充。动态光谱信息的测量则选了部分快速扫描及微微秒光谱学的文章，特别是综述性文章，以引起大家在这方面的注意。激光引进光谱学中之后，促进古老的光谱学“返老还童”也引起光谱仪器的很大变革，但在这一辑中我们来不及选择这方面的资料，选择的一篇美国光谱物理公司关于同步泵浦染料激光器的文章，可以稍为弥补一下这方面选题的不足。当然该文不一定讲的都是光谱技术方面的问题。另外，近年来发展极为迅速而且有广泛前途的光声光谱技术也

已受到极大重视，因此本辑中也选入一篇。此外，在光谱仪器中经典的光学系统仍是设计中的一个重要课题，所以也辑录了一篇较为详尽的叙述有关光学系统设计的文章。

选材不全合适，译文水平也不高，甚至会有许多错误，敬请读者批评指正。

浙江大学激光工程专业光谱仪器及技术小组

一九八〇年十二月

目 录

用于Cary 1180分光光度计的通用计算机接口.....	1
在光栅单色仪中应用微型计算机的伺服控制和 自动扫描系统.....	1 1
计算机控制的双波长分光光度计.....	2 4
快速扫描弱谱线的计算机控制光子计数分光计.....	4 3
电视摄象机和微型计算机在瞬时分光中的应用.....	5 4
快扫描光谱学——分析光谱学进入新纪元的序曲.....	6 3
硅靶摄象管检测器用于同时多元素火焰光谱测定法.....	8 2
微微秒时间分辨光谱学.....	10 3
具有飞点光沉和贮存的快速扫描闪光分光光度计.....	11 8
单色仪、分光计和摄谱仪的理论和原理.....	13 4
关于同步泵浦染料激光器的技术评论、理论实验装置 和应用	1 7 4
用视象管摄谱仪作喇曼光谱多通道检测.....	20 5
用于紫外、可见和近红外光谱范围的双光束光声光谱仪.....	21 0

用于 Cary 118C 分光光度计的通用计算机接口

John Clark, Sutherland and Thomas T. Boles

(加利福尼亚大学医学院生理系)

(加利福尼亚大学医学院生理系) 设计了一种简单的接口, 它使计算机从 Cary 118C 分光光度计收集光谱数据, 并控制分光光度计的波长位置。这种接口适用于多种计算机; 计算机不必放在分光光度计近旁。操作分光光度计的程序可以用高水平的语言, 例如 FORTRAN 或 BASIC 写入。

引 言

计算机控制和信号平均提高了光度测量数据的精确性, 并大大简化了这些数据要继续进行的处理(例如可参看参考文献 1 和 2)。尽管有这些重要优点, 但是在化学和生物化学的文献中仅有一小部分报导了可以通过计算机来收集光谱。数据收集系统的高昂价格, 曾经成为更广泛地使用这种技术的主要障碍, 这种收集系统可以看做由三个部分所组成: 一个专用的或者分时 (timesharing) 的计算机, 一个连接计算机和分光光度计的接口和操作这个系统所需要的程序 (软件)。近来, 小型计算机系统的价格已经明显降低。在为我们的 Cary 118C 分光光度计所设计的接口中, 我们试图达到减少复杂性, 降低计算机与分光光度计的接口和操作系统所需要的程序价格。

我们这接口的设计是简单的, 而且相当便宜, 因为它利用步进马达波长驱动和数字面板计, 这数字面板计是 118C 内部的一个部

件〔3〕。接口和计算机之间通过连续数字传输来联系。不象大多数别的接口设计〔1, 4-6〕, 这接口不经任何改进就可以用于任何计算机, 需要一个不分离的模—数转换器。波长控制机械即不要机电继电器也不要轴的编码器。以 ASCII 符号来传输控制指令和数据, 这样简化了通过程序对分光光度计的控制, 这程序可以用高水平语言, 如象 FORTRAN 或者 BASIC 来写入。

由于连续数据传输接口的一般原理在别的地方详细讨论过(参看参考资料 7), 我们将集中讨论接口的特性, 这些特性对 Cary 118C 是很适用的。如果不考虑设计的细则, 这种通用方法也可以用于别的型号的分光光度计, 如象 Cary 17 和 Cary 219。

II、接口的功能叙述

接口由同分光光度计相关的两块线路板所组成, 它和分光计, 计算机及其互相关系示于图 1。计算机通过两条接成对的 20mA 系列传输线同系列传送器, 接收机—编码器支系统 (Analogue Devices Norwood, MA, SERDEX model STX2603) 相连接。我们设计的“系统控制”线路板是另一个重要的部件。SERDEX 支系统和系统控制器, 相互连接, 并和分光光度计扫描接合器附件 (Varian 仪器局, 型号 1851104) 和分光光度计的数字面板计之间连接, 如图 1 所示〔8, 9〕。

SERDEX 支系统接收由计算机以 ASCII 型式传输的系列符号, 并将这些符号转换成 7 个二进制并列形式。SERDEX 支系统也能辨认 7 个专门的“控制符号”(“?”, “=”, “*”, “,”, “\$”, “%”, “!”)。控制符号之一“?”使数字面板计取读数, 并且

通过 SERDEX 的传送器部分将所得到的值送给计算机。这个信号进到控制器，而不直接进到数字面板计。我们这接口的基本特点是另一个状态也能开始数字面板计读数的传输（参看下文）。

另外六个控制符号是涉及分光光度计波长的指令。系统控制器的主要功能之一是将这些指令转换成波长驱动步进马达开始扫描和停止扫描的信号。

控制符号 “=” 和 “*”，它们分别确定往长波扫还是往短波扫的扫描方向。收到这些符号并不开始扫描，也不影响信号从控制器到远距离扫描附件的传输。然而收到这两个符号将影响由系统控制器对四个剩下的控制符号中任何一个的译码。一旦收到扫描方向“指令”，直到它收到别的控制指令所取代为止，都是有效的。

四个剩下的控制符号 “,”、“S”、“%”、“!”，触发一个固定波长的扫描。这些符号的意思是扫描 0.1 毫微米，1 毫微米等。例如，假定计算机发送一个 “*” 接着发送一个 “\$”。接到第二个符号，就使控制器对扫描接口触发一个开始负向扫描的信号。扫描驱动步进马达开始朝短波方向转动。驱动扫描步进马达的脉冲也被送回控制器，在那里计数。当计到 200 个脉冲之后控制器对扫描连接器发一个停止扫描的信号。这个顺序完成了按照 “S” 符号指挥的扫描 1 毫微米的指令。

当扫描顺序完成的时候，必须通知计算机。用一个最小的附加线路和组合来执行这个功能，通过系统控制器在每一个逐渐增加扫描的末端产生一个《TAKE DATA》指令。计算机收到面板计的读数表示扫描已经完成。在逐渐增加的扫描末端所传送的数据还可以用作波长记录的读数，或者几个读数中的第一个被记录（以后的读数由指令 “?” 去触发），或者仅仅作为一个检索符号。例如，如果想要在

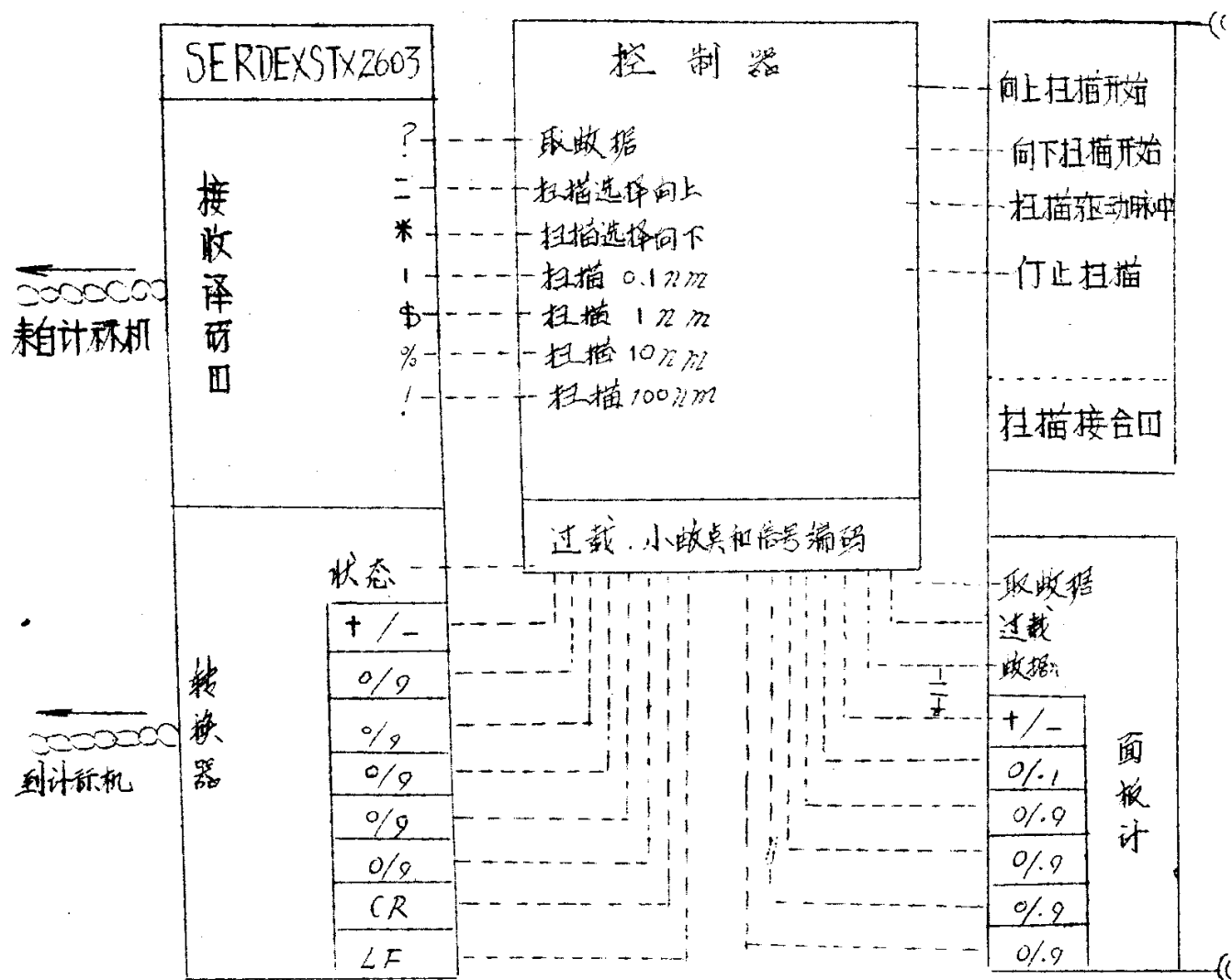


图 1、SERDEX 组件与控制器（接口的两块线路板），计算机与数字面板计以及在分光光度计中的扫描接合器附件之间的连接图。SERDEX 组件可以通过两对连接线与计算机连接，给出全双向操作，如图示，或者通过一对连接线连接给出半双向操作。SERDEX 有一个跳接开关，可选择从 110 到 4800 波之间的不同速率。为了防止 SERDEX 转换器由于面板计中的时频信号发生假触发，在“数据准备”线与地之间接一个小电容是需要的。

0.5 毫微米间隔内测旁样品的吸收，计算机程序应该产生五个扫描 0.1 毫微米的序列指令。头四个 0.1 毫微米增量后返回的数值不应作数据处理。控制器的线路图示于图 2。

传送器送出以 ASCII 系列形式的 8 个符号序列。头六个符号由数字面板计的状态所决定。第七个符号《CARRIAGE RETURN》（光栅架返回），对在信息已经完成了对计算机发信号。第 8 个符号《LINE FEED》，当仪器用一个计算机来接收数据时可以不要。我们设计的这个接口也可以对被动电传打字机送数据。但这种应用需要一个本文没有描述的附加线路。

从数字面板计可以得到的信息可分成 4 种：第一有读数信号。第二，有五位数的数字。然而大多数有效数只能取 0 或者 1 的值。剩下的数字可以取 0 到 9 的任何值，并且每个数字用 4 位输出表示，用 4 个比特的二进制编码成十进制的形式 { 8、4、2、1 }。第三，有一个小数点，这个小数点可位于图 1 中所示三个位置的任何一位，或者完全没有。这决定于接通的分光光度计测旁方式和范围的选择。第四，有一个《OVER RANGE》信号，这信号指出从分光光度计来的信号已经超出了面板计的范围。所有这四种形式的信息，包括小数点的位置都输送给计算机。注意下面一个程序，说明编码小数点位置的重要性，如果接通的分光光度计的范围选择在 2 个吸收单位的满刻度，那么 + 0 1 2 3 4 相当于 1.2 3 4 个吸收单位。仪器选择在别的范围，同样的 + 0 1 2 3 4 就表示 0.1 2 3 4 个吸收单位。对 10% 和 100% 透过率方式也有类似的两情况存在。

由于面板计输出大多数有效数只需要一个比特，另外三个比特由传送器相应符号输入而得到（符号 # 2）。我们用这三个比特去编码小数点的位置和溢出信号的状况。如果小数点位置在面板计上第一个

和第二个有效数之间，那么转换后的有效数将是“1”或者“0”，也就是等于面板计上有效数字的值。如果小数点在第二个和第三个数字之间，那么转换后的有效数将是“2”或者“3”。如果小数点在第三个和第四个数字之间，那么第一个数字将是4或者5。如果没有小数点（如象浓度方式）转换后的有效数将是6或者7。注意在这一种和上述两种情况中，如果面板计的有效数是0，那么转换后的有效数将是偶数，如果面板计上有效数是1，转换后的有效数将是奇数。最后，如果面板计上是超过范围的，第一个转换以后的数字将是9，执行这个有效数和信号符号编码的线路示于图2的下面部分。

II、计算机控制的分光光度计的操作

数据收集系统必须包括一个终端设备，从而操作者才能将信息输入计算机。虽然电传打字机或类似的硬复印终端机是适合的，在它可以允许平均光谱连续显示时绘图终端机更好一些。在开始测定的时候，例如作吸收光谱扫描，操作者用终端机来编分光光度计出现波长的计算机程序，开始和终止的波长，光谱的波长增量。也可以输入描述样品的信息和完成测定的类型。

操作者必须利用分光光度计上控制器选择正确的方式，范围、周期和扫描速度。当单色器正在改变波长，但没有数据需要收集时，希望用快速扫描，通常可达2毫微米/秒到5毫微米/秒。

通过下面叙述的一系列步骤来记录光谱。根据从终端机收到的“START”信号，编好的程序将单色器转到起始波长，并对接口送出一个“*”号，以保证以后所有的扫描指令都朝着较短波长扫。这程序又发出一个紧接着READ或INPUT处理的“?”号，去收集由

接口传送的数据。这过程可以一直重复到信号的标准偏差比预先确定的值小为止。然后程序通过一个或多个扫描指令将单色器移动到下一个波长。这过程可重复到收到了光谱的最短波长的数据为止。最后，这程序使单色器返回到起始波长以准备另一个扫描。

0.1 和 1.0 毫微米的扫描增量被用于推动单色仪从一个数据收集点到另一数据收集点（注：也就是用 0.1 或 1 毫微米的间隔来取光谱数据——校者）。对大多数生物样品，1.0 毫微米的扫描增量可给出一个适当的分辨率。需要时，用 0.1 毫微米的增量来提供较高的分辨率。10 毫微米和 100 毫微米扫描增量主要是用来将单色器快速转到光谱起始波长。假如采用 5 毫微米/秒的扫描速率（1000 步/秒），我们控制单色器波长的系统，与此同时计算机只使波长步增加一步（1/200 毫微米）系统相比，允许较快的扫描，所有的发送速率高达 10000。因此当单色器在扫描的时候，计算机可以很从容地去做别的任务，如象编码小数点位置，修正显示。

接口的设计使得计算机程序可以在整个数据收集中进行实时控制。这程序可以在特定的波长上连续地收集并平均数据，直至达到预定的标准偏差为止。另外这程序也可以减少逐次波长之间的增量。例如，如果信号的二阶导数表示高曲率。执行这些过程导致了在记录光谱的关键部分，也就是拥有相当大结构的区域或者高吸收率部分，收集数据时相应地花费更多的时间。大多数别的接口没有这种性能。

如果计算机装有实际时钟，这系统可以用于动态测量。同样它可用在两个波长交替地监控吸收而不需要专门的附件。

III、价 格

对接口所需要的部件（SERDEX 子系统，遥控扫描附件，单元电

沉和组成控制器所需的部件)价格低于700美元。它要一个熟练的电子技术员,大约用36~40小时去组装一个接口,发现并排除故障〔10〕。这样接口组件的价格主要决定于组装时所需的劳动价值。

IV、与别的系统比较

我们没有发现可以用计算机实时控制 Cary 118C 的别的接口。Varian Associates 最近介绍了310型数据接口,象我们的接口一样,它用系列数据传输将118C的光度数据送到存储装置或计算机,另一方面310也不完全象我们这接口,因为它不能接收从计算机来的操作指令。它的操作顺序是由预定的(或“硬件”)操作法组成的。这仪器完成10个这样的数据收集工作是可能的。于是,当它与“无声”存储装置如象纸穿孔机连接,310可以记录光度数据。另一方面,如果可以买到专用计算机,象我们这个可控接口就更灵活了。因为操作顺序是由计算机执行的程序来决定的。

参考资料和注释

1. WL Butler, Methods Enzymol, 27, 3(1972).
2. J. C. Sutherl and, etc., Rev. Sci. Instrum., 45, 1089(1974).
3. 系列数大于67的Cary型仪器, 我们这接口都适用的。
4. R. C. William S. Rev. Sci. Instrum., 43, 1207(1972).
5. H. Longerich 等, Anal. Chem., 46, 2067(1974).
6. C. Reiser 等, Rev. Sci. Instrum., 47, 1216(1976).
7. R. E. Dessy 等, Anal. Chem., 46, 294(1974).
8. 通过接地引线1、2、4和扫描联接器D, 面板计引线13将分光光度计置于接口的控制之下。这些联接用一个5极单向摆杆开关来达到。这在图中没有表示出来。
9. 更详细地叙述发射器支系统的操作在SERDEX的使用者指南中从类似的装置中可以提供。

译自《Rev. Sci. Instrum.》

vol. 49, NO. 6, 853(1978).

沈德洪 译

张浚生 校

在光栅单色仪中应用微型计算机的伺服控制和自动扫描系统

引言:

关于单色仪中作为色散元件的光栅的特性:

- 好的发光度, 和采用棱镜相比要超过50至100倍以上。
- 宽的光谱范围, 可扩展到红外及紫外。
- 理论分辨率能达到 10^6 。

这就说明了大部分的现代分光计上都装置光栅的道理。

在该种装置上, 一般把波数标度刻在一个线性刻度盘上, 用如同图2的机构能简易的得到扫描形式〔1、2〕, 对于大多数通常应用来说, 这种得到的波数精度已足够了, 但是几百或上千的 cm^{-1} 的范围内的分辨率光谱分析中就不够了。

下面我们所要介绍的装置中, 用全数字的伺服控制来保证光栅的运动, 和可以得到线性规律(与 σ 成线性, 与 λ 成线性, 倍程扫描……), 保证与理论值的偏差在 200mk 之内。

I、波数线性变化的获得

考虑图1上的Ebert装置中的光栅, 以最高强度传输出的幅射的波数可写成下式:

$$\sigma = \frac{k}{2u \cos \mu \sin \eta} \quad (1)$$

k : 干涉级次

u : 光栅栅距

η : 光栅法线与分光计轴之间的夹角;

μ : 入射或衍射光线与分光计轴之间的夹角。

(1) 式还能写成:

$$\sigma = \frac{k}{\sin \eta} \quad (2)$$

式中 $k = \frac{k}{2u \cos \mu}$

线性的 σ 对时间的扫描需要如下的拖动机构:

$$\frac{d\sigma}{dt} = k \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\sin \eta} \right) = \text{cte}$$

通常采用的装置表示在图 2 上。

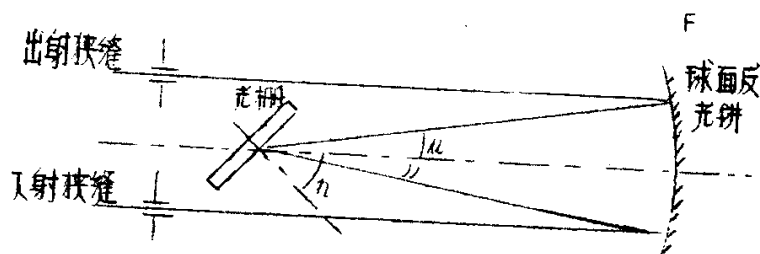


图1. Ebert 装置上的光栅

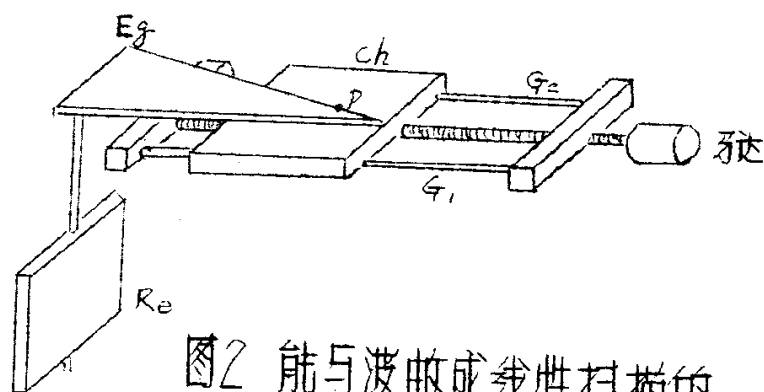


图2 能与波敏成线性扫描的
拖动机构。

利用与光栅相连的角尺 E，来转动光栅 Re，装设拖板 Cn 上的肖丁 P 作为推动 E 角尺的力点，由同步马达推动拖板的移动实现扫描。传动通过变速箱与螺旋付由二根导杆 G₁ 和 G₂ 来保证移动时拖板的导向。

用图 3 的符号，对该装置有以下关系：

$$\frac{l}{\sin n} = \frac{x}{a} \quad (3)$$

另外，标记 P 为传动螺旋 V 的螺距， ϑ 为角位置，适当选择起点，则可写成：

$$x = \frac{P\vartheta}{2\pi} \quad (4)$$

将 (3)、(4) 代入 (2)，则得，

$$\sigma = \frac{k}{a} x \quad (2')$$

和
$$\sigma = \frac{kP}{2\pi a} \vartheta \quad (2'')$$

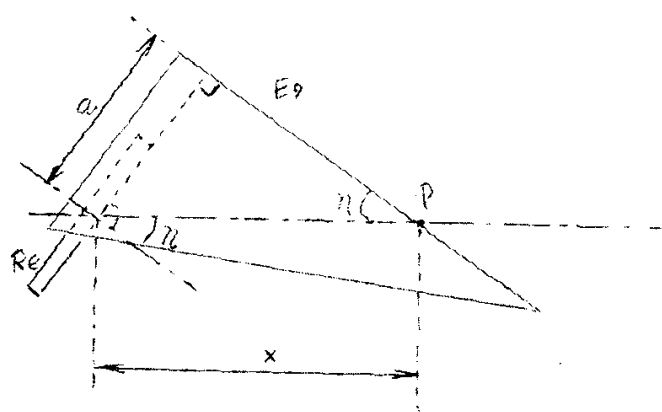


图 3 余割尺

这个关系表明，保持拖板移动速度不变才能使 σ 成线性扫描，这就是说螺旋要以常速旋转，这由同步马达来实现的，与它相连的变速箱能够得到几个扫描速度。

II、上述系统的改进 [3]