

  
**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

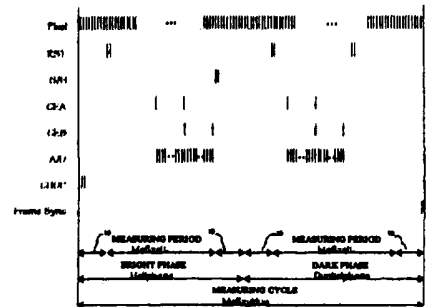
<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :</b> <b>G01J 3/28</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 96/34257</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 31. Oktober 1996 (31.10.96)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE96/00662 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 16. April 1996 (16.04.96)	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 14 439.2      24. April 1995 (24.04.95)      DE	<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> QUALICO ENTWICKLUNGS- UND BERATUNGSGESELLSCHAFT FÜR CHEMISCHE QUALITÄTSKONTROLLE MBH [DE/DE]; Am Europaplatz, D-52068 Aachen (DE).	<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> ISCHDONAT, Thomas [DE/DE]; Ungarnstrasse 18, D-52070 Aachen (DE). SCHUMACHER-HAMEDAT, Ursula [DE/DE]; Am Tivoli 24, D-52070 Aachen (DE). HUSEMANN, Thomas [DE/DE]; Eifelstrasse 3, D-52068 Aachen (DE).	
<b>(74) Anwalt:</b> BAUER, Wulf; Bayenthalgürtel 15, D-50968 Köln (DE).		

**(54) Title:** SPECTROSCOPIC PROCESS AND SUITABLE SPECTROMETER THEREFOR

**(54) Bezeichnung:** SPEKTROSKOPIEVERFAHREN UND HIERFÜR GEEIGNETES SPEKTROMETER

**(57) Abstract**

The spectroscopic process uses a detector in the form of a linear array of detector units made of a photoconductive semiconductor material. Radiation from a sample is limited by a slot and broken down into its spectrum; the spectrum thus obtained is used to illuminate the detector and is evaluated making use of the dependence of the conductivity of the semiconductor material on the radiation intensity. The beam path between the sample and the detector is periodically interrupted by a chopper to generate dark and bright phases. At least one measuring cycle is conducted, a measuring cycle comprising the measurement of a complete spectrum in a bright phase and a complete spectrum in an adjacent dark phase, and the measured values of a measurement quantity clearly dependent upon the conductivity of the detector elements of the detector are determined during both the dark and bright phases in one measuring period. The intensity of the radiation impinging on the detector in the bright phase is found from the comparison between the measurements obtained in the bright phase and those found in the dark phase. The interruptions in the radiation and the measuring periods are mutually synchronised in such a way that a measuring period lies either only within a bright or only within a dark phase. The measuring period is variable and adjustable, the interruption of the beam path is regulated depending on the measuring period and a spectrum is evaluated only once the synchronisation of the phases of the chopper with the measuring periods is ensured.



**(57) Zusammenfassung**

Das Spektroskopieverfahren verwendet einen Detektor in Form eines linearen Arrays von Detektorelementen, die aus einem fotoleitfähigen Halbleitermaterial hergestellt sind. Von einer Probe kommende Strahlung wird spaltförmig begrenzt, spektral zerlegt, mit dem so erhaltenen Spektrum der Detektor beleuchtet und unter Ausnutzung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbleitermaterials von der Strahlungsintensität ausgewertet. Zur Erzeugung von Dunkelphasen und Hellphasen wird der Strahlengang zwischen Probe und Detektor mittels eines Choppers periodisch unterbrochen. Es wird mind. ein Meßzyklus durchgeführt, wobei ein Meßzyklus die Messung eines kompletten Spektrums in einer Hellphase und eines kompletten Spektrums in einer benachbarten Dunkelphase umfaßt und die Meßwerte einer von der Leitfähigkeit der Detektorelemente des Detektors eindeutig abhängigen Meßgröße sowohl während der Dunkelphase als auch während der Hellphase in jeweils einer Meßzeit bestimmt werden. Aus dem Vergleich der in einer Hellphase bestimmten Meßwerte mit den in der Dunkelphase bestimmten Meßwerten wird die Intensität der in der Hellphase auf den Detektor auftreffenden Strahlung ermittelt. Die Strahlungsunterbrechung und die Meßzeiten werden so zueinander synchronisiert, daß eine Meßzeit entweder nur innerhalb einer Hellphase oder nur innerhalb einer Dunkelphase liegt. Die Meßzeit ist variabel und einstellbar, die Unterbrechung des Strahlengangs wird in Abhängigkeit von der Meßzeit eingeregelt und erst dann ein Spektrum ausgewertet, wenn die Synchronisation der Phasen des Choppers mit den Meßzeiten gewährleistet ist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Bezeichnung: Spektroskopieverfahren und hierfür geeignetes Spektrometer

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Spektroskopieverfahren, das insbesondere für das nahe Infrarot (IR) geeignet ist. Aus US 4,158,505 A 1 ist ein Spektroskopieverfahren, das einen Detektor aus einem fotoleitfähigen Halbleitermaterial verwendet, bekannt. Bei diesem Verfahren wird die von einer Probe kommende Strahlung spaltförmig begrenzt, spektral zerlegt und mit dem so erhaltenen Spektrum der Detektor beleuchtet und unter Ausnutzung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbmaterials von der Strahlungsintensität ausgewertet, zur Erzeugung von Dunkelphasen und Hellphasen wird der Strahlengang zwischen Probe und Detektor mittels eines Choppers periodisch unterbrochen, es wird mindestens ein Meßzyklus durchgeführt und die Meßwerte einer von der Leitfähigkeit des Detektors eindeutig abhängigen Meßgröße werden sowohl während der Dunkelphase als auch während der Hellphase bestimmt.

Es ist bekannt, fotoleitfähige Halbleiter unter Ausnutzung der Abhängigkeit ihres Leitfähigkeitswertes von der einfallenden Strahlungsintensität als Detektormaterial in Spektrometern einzusetzen. Dabei wird ein solcher Detektor (Fotowiderstand) in der Regel in Reihe mit einem Kondensator einer Gleichspannung ausgesetzt, wobei dann in Abhängigkeit von der einfallenden Strahlungsintensität und der Meßzeit der Kondensator zu einem gewissen Maß aufgeladen wird. Die nach der Meßzeit am Kondensator abgreifbare Spannung ist dann die Meßgröße.

Die Infrarotspektroskopie findet eine bevorzugte Anwendung bei der Detektion und mengenmäßigen Bestimmung von Inhaltsstoffen in gasförmigen, flüssigen und festen Materialien, wobei zur Analyse die Wechselwirkung der eingesetzten IR-Strahlung mit der Wärmebewegung der Moleküle der gesuchten Inhaltsstoffe genutzt wird. Diese Wechselwirkung ist maximal bei einem Wellenlängenbereich von 1,5  $\mu\text{m}$  bis 2,5  $\mu\text{m}$ , da die dementsprechende Strahlungsfrequenz mit der typischen Frequenz der Kombinationsschwingungen und der ersten Obertonschwingungen der Moleküle übereinstimmt.

- 2 -

Derzeit sind als diesen Wellenlängenbereich abdeckende fotoleitfähige Halbleitermaterialien PbS und PbSe bekannt. Bei der Verwendung solcher Fotowiderstände in der Spektroskopie können sich insbesondere aus zwei Gründen Probleme ergeben. Zum einen ist die Leitfähigkeit dieser Materialien empfindlich von der Temperatur abhängig. Deshalb werden die Fotowiderstände in der Regel mittels Peltierkühlung auf möglichst konstanter Temperatur von z. B. knapp unter 0° C gehalten, wodurch allerdings eine Temperaturdrift am Detektorelement nicht auszuschließen ist. Zum anderen können die durch Strahlung erzeugten Ladungsträger nicht durch einfaches Kurzschließen der Fotowiderstände rekombiniert werden, weshalb die Fotowiderstände ein "Gedächtnis" für den Vorbelichtungszustand aufweisen. Aus letzterem ergibt sich, daß gleiche Beleuchtungsstärken bei ein und demselben Detektor in Abhängigkeit vom Vorbelichtungszustand unterschiedliche Leitfähigkeitswerte erzeugen können.

Zur Vermeidung des Einflusses des Vorbelichtungszustandes kann die auf einen fotoleitfähigen Halbleiterdetektor auffallende Strahlung periodisch elektronisch oder mechanisch unterbrochen werden, so daß abwechselnd Hellphasen und Dunkelphasen vorliegen. Die Dunkelphase dient dabei zur regelmäßigen Erzeugung eines Bezugsgrundzustandes.

Es ist bekannt, für die periodische Unterbrechung der Strahlung mechanische Chopper mit konstanter Umdrehungsfrequenz zu verwenden. Gleichzeitig mit der periodischen Strahlungsunterbrechung werden beim bekannten Verfahren die Detektoren mit einer um ein vielfaches höheren Frequenz ausgelesen. Hierdurch erhält man also eine Anzahl von Messungen innerhalb einer Dunkelphase, eine weitere Anzahl im Übergangsbereich zwischen Dunkel- und Hellphase sowie eine Anzahl von Messungen in der Hellphase usw., so daß sich über mehrere Umdrehungen des Choppers betrachtet ein wellenförmiges Meßwerteprofil ergibt. Durch einen Vergleich der Meßgrößen in der Hellphase mit denen in der Dunkelphase kann dann die auf den Detektor einfallende Strahlungsintensität in der Hellphase bestimmt werden.

Dieses Verfahren hat insbesondere den Nachteil, daß zum einen zur Bestimmung der gesuchten Meßgröße über mehrere Hell-/Dunkelwechsel hinweg gemessen werden muß. Die Meßgenauigkeit steigt dabei mit der Anzahl der Messungen. Somit sind der Schnelligkeit des bekannten Verfahrens aufgrund der hohen Anzahl von Messungen zur Bestimmung der Strahlungsin-

- 3 -

tensität Grenzen gesetzt. Änderungen der Strahlungsintensität innerhalb des Zeitraumes von mehreren Einzelmessungen können demnach nicht detektiert werden.

Es ist nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren der eingangs genannten Art aufzuzeigen, das zum einen den Einfluß einer Temperaturdrift des Detektorelementes auf die Messungen erheblich reduziert und zum anderen eine hohe Meßgeschwindigkeit ermöglicht.

Diese Aufgabe wird bei dem Verfahren der eingangs genannten Art gelöst durch die Merkmale des Verfahrensanspruchs 1, weiterhin wird die Aufgabe vorrichtungsmäßig gelöst durch ein Spektrometer mit den Merkmalen des Patentanspruchs 5.

Eine solche Synchronisation hat zur Folge, daß keine Meßzeiten vorliegen, die z. B. während der Hellphase beginnen und in der Dunkelphase enden. Somit hat man die Möglichkeit, reine Hellphasenmessungen mit reinen Dunkelphasenmessungen zu vergleichen. Da die Dunkelphase in einem Detektorelement einen Bezugsgrundzustand schafft, kann durch den Vergleich der in der Dunkelphase ermittelten Meßgröße mit der in der darauffolgenden Hellphase ermittelten Meßgröße direkt die Intensität der in der Hellphase auf das Detektorelement auftreffenden Strahlung bestimmt werden. Somit wird mit jeder Hellphase eine komplette Messung abgeschlossen, wodurch die Messungen mit sehr hoher Frequenz durchgeführt werden können. Hierdurch können auch Schwankungen in der Strahlungsintensität festgestellt werden, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Hellphasen auftreten. Desweiteren wird die Empfindlichkeit des Verfahrens gegenüber einer Temperaturdrift des Detektorelementes erheblich reduziert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß jede Meßzeit frühestens nach Ablauf eines bestimmten Anfangsreservezeitraumes nach Einsetzen der Hell- bzw. Dunkelphase beginnt und spätestens vor Beginn eines bestimmten Endreservezeitraumes vor Ende der Hell- bzw. Dunkelphase endet.

Hierdurch wird sichergestellt, daß die Messung nicht durch die Beleuchtungszustände beim Übergang zwischen Hell- und Dunkelphase bzw. zwischen Dunkel- und Hellphase beeinflusst wird. Beginn und Ende einer Dun-

- 4 -

kel- bzw. Hellphase können z.B. durch eine bestimmte Stellung des Choppers oder eines sonstigen Strahlunterbrechers definiert werden, wobei eine Hellphase unmittelbar einer Dunkelphase folgt und umgekehrt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß zur Synchronisation der Strahlungsunterbrechung mit den Meßzeiten Frequenz und Phase der Strahlungsunterbrechung sowie die Anfangs- und Endzeitpunkte der Meßzeiten durch eine Steuereinheit vorgegeben werden.

Die Synchronisation der einzelnen Verfahrensschritte wird erleichtert, indem eine Steuereinheit sämtliche Verfahrensabläufe steuert und die Zeitpunkte für die einzelnen Verfahrensschritte vorgibt. Hierdurch wird z.B. vermieden, daß der gesamte Verfahrensablauf an eine vorgegebene konstante Frequenz der Strahlungsunterbrechung angepaßt werden muß.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch so ausgeführt werden, daß nach Ablauf der Meßzeit die Meßwerte jedes Detektors zunächst je einem sample-and-hold-Glied zugeführt und dort zwischengespeichert und die sample-and-hold-Glieder während einer späteren Meßzeit sequentiell ausgelesen werden.

Dieser Verfahrensschritt wirkt sich insbesondere bei der Verwendung von Detektorzeilen mit einer größeren Anzahl von Detektorelementen vorteilhaft aus. Üblicherweise werden beim Vorhandensein mehrerer Detektorelemente diese sequentiell ausgelesen. Dieser Vorgang kostet Zeit, weshalb entweder die Meßzeit verkürzt oder aber die Dunkel- bzw. Hellphasen verlängert werden müssen. Um dies zu vermeiden, werden die Meßwerte jedes Detektors am Ende der Meßzeit je einem sample-and-hold-Glied zugeführt. Hierbei handelt es sich um einen Zwischenspeicher, der unmittelbar nach Zuführung eines Meßwertes vom Detektor abgekoppelt wird, so daß letzterer sofort wieder einer weiteren Messung zur Verfügung steht. Im Verlauf dieser weiteren Messung werden dann die sample-and-hold-Glieder sequentiell ausgelesen, wodurch kein Zeitverlust für die Messung entsteht.

Es ist vorteilhaft, das erfindungsgemäße Verfahren so auszuführen, daß zur Synchronisation der Strahlungsunterbrechung mit den Meßzeiten Frequenz und Phase der Strahlungsunterbrechung sowie die Anfangs- und Endzeitpunkte der Meßzeiten durch eine Steuereinheit vorgegeben werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dient ein Spektrometer mit einer Spektraleinheit zur spektralen Zerlegung der von einer Probe ausgehenden Strahlung, einer aus mindestens einem fotoleitfähigen Halbleiterdetektorelement bestehenden Detektoreinheit, einem zwischen Probe und Detektoreinheit befindlichen, den Strahlengang periodisch unterbrechenden und damit auf der Detektoreinheit Hell- und Dunkelphasen erzeugenden mechanischen Chopper und einer Phase und Frequenz des Choppers sowie Beginn und Ende jeder Meßzeit vorgehenden Steuereinheit.

Je definierter der Strahlengang verläuft und je dünner das Strahlenbündel ist, desto präziser können die Hell- und Dunkelphasen durch eine mechanische Strahlengangunterbrechung erzeugt werden. Es ist daher vorteilhaft, das erfindungsgemäße Spektrometer so auszubilden, daß es einen zwischen Probe und Chopper den Strahlengang führenden Lichtleiter aufweist.

Das erfindungsgemäße Spektrometer kann auch vorteilhaft ausgebildet sein durch einen im Strahlengang vor der Spektraleinheit befindlichen, als Blende dienenden optischen Spalt, dessen Flächenmaße nicht größer als die entsprechenden Flächenmaße der Detektorelemente sind.

Hierdurch wird die Querschnittsfläche des Strahlenganges entsprechend der Größe der Detektorelemente begrenzt, damit ein bestimmter Wellenlängenbereich eindeutig einem Detektorelement zugeordnet werden kann.

Mit der Steuereinheit werden Phase und Frequenz des Choppers geregelt. Dies kann dadurch erfolgen, daß die Steuereinheit als Sollwert ein digitales Signal setzt, zu dessen Zeitpunkt der Chopper eine bestimmte Stellung einnehmen soll. Die tatsächliche Stellung des Choppers, der Istwert der Regelung, kann z.B. mit Hilfe der von der Probe kommenden Strahlung bestimmt werden. Diese Vorgehensweise hat allerdings den Nachteil, daß dadurch die das Detektorelement erreichende Strahlungsintensität gemindert und somit für die Messung eine Qualitätseinbuße in Kauf genommen wird.

Dieser Nachteil kann vermieden werden, wenn das erfindungsgemäße Spektrometer ein die Phase des Choppers feststellendes Sensorelement aufweist.

Bei Verwendung geeigneter Materialien für die Chopperscheiben könnte das

- 6 -

erfindungsgemäße Spektrometer so ausgebildet sein, daß das Sensorelement ein induktiver Näherungssensor ist.

Bei beliebigen Materialien der Chopperscheiben kann das erfindungsgemäße Spektrometer auch so ausgebildet sein, daß das Sensorelement eine Reflexlichtschranke ist. Vorzugsweise kann hierfür Licht aus dem grünen sichtbaren Bereich verwendet werden.

Das verwendete Sensorelement wird bezüglich der Drehachse des Choppers um einen bestimmten Winkel zum Strahlengang versetzt angebracht.

Weitere vorteilhafte Ausbildungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtungen sind durch die weiteren Unteransprüche gegeben.

Anhand von Figuren wird im folgenden eine bevorzugte Ausbildungsform des erfindungsgemäßen Spektrometers sowie eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

Es zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Spektrometers und

Fig. 2 ein Diagramm zur Darstellung der zeitlichen Abfolge der von der Steuereinheit ausgehenden Signale.

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des gesamten Spektrometers mit einem Detektor, einer Signalverarbeitungseinheit 2, einem A/D-Wandler 3, einem zur Verarbeitung von Meßwerten und zur Darstellung der Meßergebnisse dienenden Terminal 4, einer Steuereinheit 5 sowie einer Regeleinheit 6 für die Choppersynchronisation.

Der Detektor besteht aus zwei unmittelbar aneinandergereihten Detektorzeilen 7 und 8 mit je 32 hier nicht einzeln dargestellten PbS-Detektorelementen, die mittels zweier jeweils an eine Detektorzeile 7, 8 angeschlossener Multiplexerchips 9 und 10 sequentiell ausgelesen werden können, einem holographischen Transmissionsgitter 11 mit einer Gitterkonstanten von 1600 nm bis 2000 nm, sowie einem Chopper 12, der den durch den Pfeil 13 ange-

deuteten Strahlengang periodisch unterbricht. Der Strahlengang wird durch einen hier nicht dargestellten Lichtleiter bis zu einem optischen Spalt 20 geführt, der sich unmittelbar vor dem Chopper 12 befindet. Der Spalt begrenzt die Querschnittsfläche des Lichtstrahls derart, daß die Abmessungen eines durch das Transmissionsgitter am Ort der Detektorzeilen 7, 8 erzeugten Beugungsbildes des Spaltes den Abmessungen eines Detektorelementes entsprechen.

Die Spektralmessungen werden nicht absolut durchgeführt, sondern durch Bildung der Differenz zweier aufeinanderfolgender Spektren, die alternierend mit und ohne Beleuchtung aufgenommen werden. Hierfür müssen Phase und Frequenz des Choppers 12 und die Meßzeit zur Aufnahme der Spektren aufeinander abgestimmt werden. Diese Synchronisation von Meßzeit und der durch den Chopper 12 generierten Hell- und Dunkelphasen wird erreicht, indem die Steuereinheit 5 die jeweiligen zeitlichen Vorgaben macht, also Beginn und Ende der Meßzeiten sowie Frequenz und Phase des Choppers 12 vorgibt, und die Regeleinheit 6 den Chopperlauf entsprechend dieser Vorgaben einregelt. Somit folgt der Chopper 12 den vorgesehenen Meßzeiten, während bei üblichen Chopperkonfigurationen die Chopperfrequenz konstant vorgegeben ist und die Meßzeiten daran angepaßt werden müssen.

Für die Koordination der zeitlichen Abläufe im Spektrometer setzt die Steuereinheit 5, wie durch die Pfeile 14, 15, 16, 17 angedeutet, Signale, die in verschiedenen Spektrometerkomponenten 2, 3, 6, 9, 10 bestimmte Prozesse auslösen. Die Steuereinheit 5 besteht aus einer zentralen Karte, die die Zeitvorgaben verwaltet und die im wesentlichen aus zwei EPROM-Bausteinen mit je 16 Adress- und 8 Datenbits aufgebaut ist. Durch deren parallelen Betrieb sind 216 Bit-Zustände frei programmierbar, die die zeitliche Abfolge der digitalen Signale der entsprechenden Ausgangsleitungen repräsentieren. Diese Zustände werden mit einem intern erzeugten Takt von 1 MHz durchlaufen, wobei die Zustände durch einen Zähler bei 0 beginnend aufsteigend adressiert werden. Eine der 16 Ausgangsleitungen wird allein dafür verwendet, die Zähler zu einem bestimmten Zeitpunkt auf 0 zurückzusetzen. Das entsprechende Signal FRAME SYNC (s. Fig. 2) ermöglicht einen zyklischen Betrieb mit einstellbarer zeitlicher Periodendauer. Dieses Signal kann über eine Datenleitung gemeinsam mit den übrigen 15 frei programmierbaren Leitungen zur Ansteuerung des Choppers 12, der Signalverarbeitung 2 und des A/D-Wandlers 3 nach außen geführt werden, so daß diese

Komponenten zueinander synchronisiert werden können.

Fig. 2 zeigt ein Beispiel der zeitlichen Abfolge der von der Steuereinheit 5 abgegebenen Signale. Ein Meßzyklus mit der durch das FRAME-SYNC-Signal gegebenen Periode umfaßt die Messung zweier kompletter Spektren: eines in der Hellphase und eines in der Dunkelphase. Somit werden stets aufeinanderfolgend ein Hellphasen- und ein Dunkelphasenspektrum gemessen. Die Periode eines Meßzyklus richtet sich im wesentlichen nach der Art und Weise der Bestimmung der Meßgröße. üblicherweise wird zur Bestimmung der auf ein Detektorelement auftreffenden Strahlungsintensität an das Detektorelement eine konstante Spannung angelegt und während der Meßzeit ein in Reihe mit dem Detektorelement geschalteter Kondensator aufgeladen. Die in einem bestimmten Zeitintervall dort gesammelte Ladung ist abhängig von der Leitfähigkeit des Detektorelementes und somit von der dort auftreffenden Strahlungsintensität. Eine Meßzeit muß vor Erreichen einer Sättigung des Kondensators beendet sein. Im vorliegenden Fall wurden Meßzeiten zwischen 3 ms und 7 ms gewählt. Eine Meßzeit setzt immer erst nach Ablauf einer Anfangsreservezeit 18 nach Beginn der Hell- bzw. Dunkelphase ein und endet auch stets vor Beginn einer Endreservezeit 19 vor dem Ende der jeweiligen Phase. Hierdurch wird insbesondere gewährleistet, daß im Verlauf der Meßzeit auch tatsächlich das jeweilige Detektorelement vollständig abgedunkelt bzw. vollständig beleuchtet ist. Anfangsreservezeitraum 18 und Endreservezeitraum 19 machen hier beispielsweise zusammen in etwa 4% einer Dunkel- bzw. Hellphase aus, so daß ein Meßzyklus abhängig von der gewählten Meßzeit etwa zwischen 6 ms und 15 ms dauert. Hell- und Dunkelphasen sind als ideale Phasen zu verstehen, die ohne stationäre Regelabweichung und eine gewisse Restwelligkeit des Choppers 12 anzunehmen wären.

Der Chopper 12 wird über ein Signal CHOP angesprochen, das als Sollwert für die Regelung des Choppers 12 dient. Läuft der Chopper 12 im eingeschwungenen Zustand, wird der Strahlengang, zum Zeitpunkt der Aussendung der steigenden Flanke des CHOP-Signals geöffnet, so daß dann die Hellphase beginnt.

Der Beginn der Meßzeit ist gekennzeichnet durch eine steigende Flanke eines Signals RST. Das RST-Signal setzt die Detektorzeilenbeschaltung zurück, so daß eine neue zeitliche Integration über die Meßgröße an den ein-

- 9 -

zelenen Detektorelementen gestartet wird.

Am Ende der Meßzeit bewirkt ein S/H-Signal, daß der momentane Wert der Meßgröße jedes Detektorelementes je einem hier nicht dargestellten sample-and-hold-Glied zugeführt und dort zwischengespeichert wird. Nach Zuführung der Meßgröße werden die sample-and-hold-Glieder von den zugehörigen Detektorelementen abgekoppelt, so daß letztere für die nächste Meßzeit zur Verfügung stehen.

Mit dem Rechtecksignal PIXEL werden z.B. mit 250 kHz die beiden Multiplexerchips 9,10 jeweils von einem sample-and-hold-Glied zum nächsten weitergesetzt. Das Hochsetzen der Signale CEA und CEB spricht jeweils einen der beiden Multiplexerchips 9,10 an und bewirkt, daß das momentan am Multiplexerchip 9,10 anliegende sample-and-hold-Glied ausgelesen werden kann. Mit der vorgenannten Frequenz werden die 32 sample-and-hold-Glieder je Detektorzeile 7,8 in einer Zeit von 0,128 ms ausgelesen. Diese Auslesung erfolgt jeweils in der Phase, die der die Meßwerte erzeugenden Meßzeit folgt. Nach ihrer Auslesung werden die Meßwerte verzögerungsfrei in einem nicht dargestellten Meßverstärker aufgearbeitet und liegen in Echtzeit am Eingang des A/D-Wandlers 3 an. Die Wandlung jedes einzelnen Meßwertes wird angeregt durch steigende Flanken des A/D-Signals, das ebenfalls von der Steuereinheit 5 generiert wird.

Die Vorgabe der Phase und der Frequenz des Choppers 12 über die Steuereinheit 5 geschieht mit dem Signal CHOP als Sollwert, dessen ansteigende Flanke den Zeitpunkt definiert, zu dem der Chopper 12 öffnen soll. Damit sind Frequenz und Phase des Choppers 12 eindeutig bestimmt. Als Istwert der Chopperregelung dient ein Signal SENSOR, das ein hier nicht dargestellter induktiver Näherungssensor liefert, der in der Nähe der Chopperscheibe fest montiert ist. Dieser Sensor wird, bezogen auf die Chopperscheibenachse, genau gegenüber dem Strahlengang angebracht. Somit entspricht die Phasenverschiebung zwischen Strahlengang und Sensor gerade einer halben Chopperscheibenumdrehung. Bei einer geraden Anzahl von Schlitzen in der Chopperscheibe gibt das Signal SENSOR somit direkt wieder, ob Dunkelphase oder Hellphase vorliegt. Angesteuert wird der Chopper 12 mittels einer analogen Spannung USOLL in der Größenordnung von wenigen Volt, die auf den Eingang einer geeigneten Motoren-Ansteuerungskarte des Choppers 12 gelegt wird. Diese Karte steuert ihrerseits die

- 10 -

Drehzahl eines kleinen hier nicht dargestellten Dreiphasenmotors, an dessen Welle die Chopperscheibe montiert ist.

Die Sollgröße CHOP und die Istgröße SENSOR werden auf eine zur Regeleinheit 6 gehörende Phasenkomparatorschaltung gegeben, die aus den ansteigenden Flanken dieser Signale ein positives oder negatives periodisches Rechtecksignal DELTA erzeugt, dessen Vorzeichen angibt, ob die aus der Motoren-Ansteuerungskarte, dem Dreiphasenmotor und der Chopperscheibe bestehende Regelstrecke zu schnell oder zu langsam läuft. Das Tastverhältnis ist ein Maß für die Phasenabweichung. Durch Tiefpaßfilterung wird der momentane Gleichanteil ermittelt und anschließend zur Stellgröße USOLL aufintegriert. Bei dem Prinzip dieser Regelung handelt es sich um die bekannte Nachlaufsynchronisation.

Die Scheibe des Choppers 12 ist zweigeteilt, so daß während einer Umdrehung der Chopperscheibe zwei Meßzyklen durchlaufen werden. Um den Einfluß mechanischer Fertigungsungenauigkeiten der Scheibe auf die Regelung auszublenden, wurde an beiden Eingängen der Regeleinheit 6 ein Frequenzhalbierer eingebaut, der dafür sorgt, daß nur jedes zweite der CHOP- und SENSOR-Signale zur Auswertung gelangt. Dadurch wird immer dieselbe Kante des Choppers 12 beobachtet.

Sobald und solange sich der Chopper 12 im eingeschwungenen Zustand befindet, wird dies der Steuereinheit 5 durch Hochsetzen eines Signals LOCKED gemeldet. Solange dieses Signal nicht hochgesetzt ist, wird die Datenübergabe an das Terminal 4 unterbunden, so daß erst dann Spektren ausgewertet werden, wenn die Synchronisation der Chopperphasen mit den Meßzeiten gewährleistet ist. Das Signal LOCKED wird aus dem vom Phasenkomparator erzeugten DELTA-Signal gewonnen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Spektroskopieverfahren unter Verwendung eines Detektors in Form eines linearen Arrays von Detektorelementen, die aus einem fotoleitfähigen Halbleitermaterial hergestellt sind, wobei
  - von einer Probe kommende Strahlung spaltförmig begrenzt wird, spektral zerlegt wird, mit dem so erhaltenen Spektrum der Detektor beleuchtet und unter Ausnutzung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Halbleitermaterials von der Strahlungsintensität ausgewertet wird,
  - zur Erzeugung von Dunkelphasen und Hellphasen der Strahlengang zwischen Probe und Detektor mittels eines Choppers periodisch unterbrochen wird,
  - mind. ein Meßzyklus durchgeführt wird, wobei ein Meßzyklus die Messung eines kompletten Spektrums in einer Hellphase und eines kompletten Spektrums in einer benachbarten Dunkelphase umfaßt und die Meßwerte einer von der Leitfähigkeit der Detektorelemente des Detektors eindeutig abhängigen Meßgröße sowohl während der Dunkelphase als auch während der Hellphase in jeweils einer Meßzeit bestimmt werden,
  - aus dem Vergleich der in einer Hellphase bestimmten Meßwerte mit den in der Dunkelphase bestimmten Meßwerten die Intensität der in der Hellphase auf den Detektor auftreffenden Strahlung ermittelt wird,
  - die Strahlungsunterbrechung und die Meßzeiten so zueinander synchronisiert werden, daß eine Meßzeit entweder nur innerhalb einer Hellphase oder nur innerhalb einer Dunkelphase liegt und

- 12 -

- die Meßzeit variabel und einstellbar ist, die Unterbrechung des Strahlengangs in Abhängigkeit von der Meßzeit eingeregelt wird und erst dann ein Spektrum ausgewertet wird, wenn die Synchronisation der Phasen des Choppers mit den Meßzeiten gewährleistet ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jede Meßzeit frühestens nach Ablauf eines bestimmten Anfangsreservezeitraumes nach Einsetzen einer Hell- bzw. Dunkelphase des Choppers beginnt und spätestens vor Beginn eines bestimmten Endreservezeitraumes vor Ende der Hell- bzw. Dunkelphase des Choppers endet.
  3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Synchronisation der Unterbrechung des Strahlengangs mit den Meßzeiten Frequenz und Phase des Choppers sowie die Anfangs- und Endzeitpunkte der Meßzeiten durch eine Steuereinheit (5) vorgegeben werden.
  4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Ablauf der Meßzeit der Meßwert jedes Detektorelements zunächst einem sample-and-hold-Glied zugeführt und dort zwischengespeichert und die sample-and-hold-Glieder später sequentiell ausgelesen werden, insbesondere daß die Zeitpunkte der sequentiellen Auslesung der einzelnen sample-and-hold-Glieder von der Steuereinheit (5) vorgegeben werden.
  5. Spektrometer zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, mit
    - einer Spektraleinheit (11) zur spektralen Zerlegung der von einer Probe ausgehenden Strahlung,
    - einem Detektor in Form eines linearen Arrays von Detektorelementen (7, 8), die aus einem fotoleitfähigen Halbleitermaterial hergestellt sind,
    - einem zwischen Probe und Detektor befindlichen, den Strahlengang periodisch unterbrechenden und damit auf dem Detektor Hell- und Dunkelphasen erzeugenden, mechanischen Chopper (12), und
    - einer Phase und Frequenz des Choppers (12) sowie Beginn und Ende jeder Meßzeit vorgebenden Steuereinheit (5), die so ausgelegt ist, daß

- 13 -

- die Meßzeit variabel und einstellbar ist, die Unterbrechung des Strahlengangs in Abhängigkeit von der Meßzeit eingeregelt wird und erst dann ein Spektrum ausgewertet wird, wenn die Synchronisation der Phasen des Choppers mit den Meßzeiten gewährleistet ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen im Strahlengang vor der Spektraleinheit (11) befindlichen, als Blende dienenden optischen Spalt, dessen Flächenmaß vorzugsweise nicht größer als das entsprechende Flächenmaß des Detektors ist.
  7. Spektrometer nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch ein die Phase des Choppers (12) feststellendes Sensorelement, das insbesondere als ein induktiver Näherungssensor oder als eine Reflexlichtschranke ausgebildet ist.
  8. Spektrometer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das fotoleitfähige Halbleitermaterial PbS oder PbSe ist.
  9. Vorrichtung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch mindestens einen zur sequentiellen Auslesung der Meßwerte der einzelnen Detektorelemente dienenden Multiplexer (9, 10).
  10. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß jedem Detektorelement ein zur Zwischenspeicherung eines Meßwertes dienendes sample-and-hold-Glied zugeordnet ist.

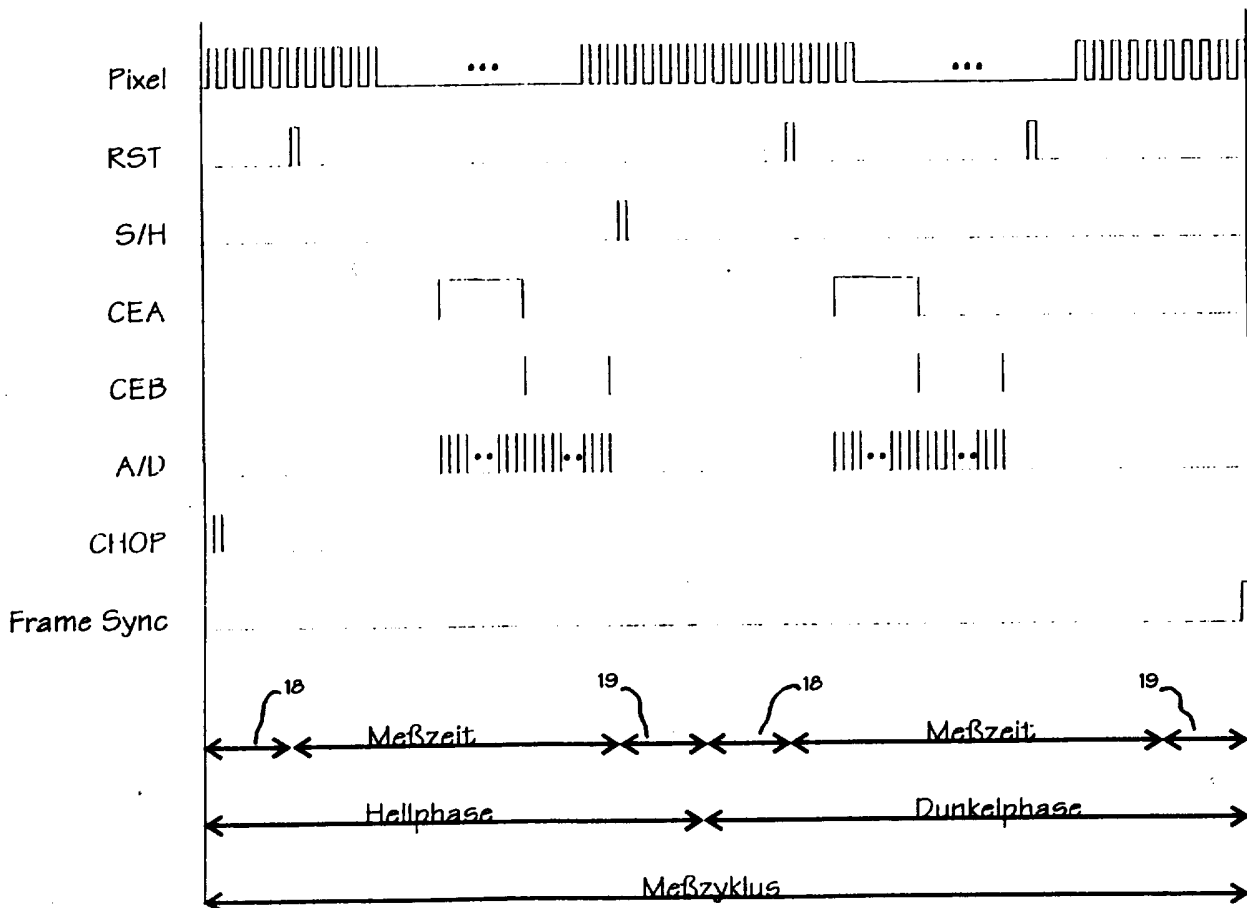
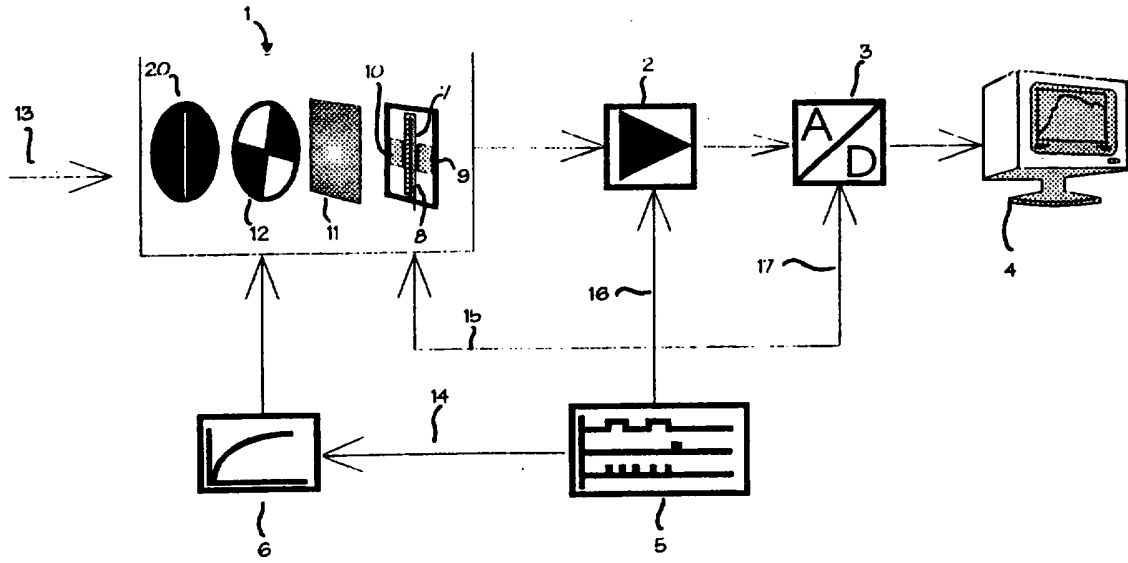


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/DE 96/00662

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 G01J3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 G01J H04N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 897 155 (SMYTHE LLOYD EARLE) 29 July 1975 see figures	1-3,5
A	US,A,4 158 505 (MATHISEN EINAR S ET AL) 19 June 1979 cited in the application see column 3, line 64 - column 6, line 2 see column 11, line 59 - column 13, line 68; figures 2,3	1,3-5,7, 10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 1996

Date of mailing of the international search report

28.08.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheu, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/00662

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3897155	29-07-75	AU-B- 473524 AU-B- 5866673 GB-A- 1396806 JP-A- 49133084	24-06-76 30-01-75 04-06-75 20-12-74
-----			
US-A-4158505	19-06-79	NONE	
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ionales Aktenzeichen  
PCT/DE 96/00662

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 G01J3/28		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 6 G01J H04N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 897 155 (SMYTHE LLOYD EARLE) 29.Juli 1975 siehe Abbildungen	1-3,5
A	--- US,A,4 158 505 (MATHISEN EINAR S ET AL) 19.Juni 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 6, Zeile 2 siehe Spalte 11, Zeile 59 - Spalte 13, Zeile 68; Abbildungen 2,3 -----	1,3-5,7, 10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
12. August 1996	28. 08. 96	
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Scheu, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 96/00662

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3897155	29-07-75	AU-B- 473524	24-06-76
		AU-B- 5866673	30-01-75
		GB-A- 1396806	04-06-75
		JP-A- 49133084	20-12-74
-----			
US-A-4158505	19-06-79	KEINE	
-----			