



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 42h, 17/02

Zgłoszono: 03.XII.1969 (P 137 303)

MKP G01j 3/00

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.II.1973

Twórca wynalazku: Józef Koszewski

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Fizycznej),
Warszawa (Polska)

Spektrofotometr z układem pamięciowym

1

Przedmiotem wynalazku jest spektrofotometr z układem pamięciowym, w którym wykorzystuje się pamięć dynamiczną do usprawnienia pomiaru spektrofotometrycznego. Wynalazek znajduje szczególnie korzystne zastosowanie w szybkiej spektrofotometrii, gdzie wynik pomiaru można bezpośrednio odwzorować w postaci krzywych widmowych na ekranie monitora odczytu, z szybkością od kilku do kilkudziesięciu widm na sekundę.

Znane spektrofotometry, przeznaczone do szybkich pomiarów, wyposażone są w człony szybkiej komutacji torów optycznych (praca dwuwiazkowa) mające na celu normalizację pomiaru absorpcji badanej substancji w stosunku do odnośnika. Układy realizujące pracę dwuwiazkową składają się często z elektromechanicznych elementów drgających bądź wirujących oraz z układów elektronowych normalizujących sygnał pomiarowy. Stosowany jest przy tym pojedynczy detektor fotoelektryczny. Znane są również spektrofotometry, w których pracę dwuwiazkową osiągnięto przez zastosowanie dwóch bliźniaczych detektorów fotoelektrycznych, wiąże się to jednak z wykorzystaniem tylko połowy dostępnego promieniowania oraz wymaga identyczności charakterystyki widmowej obu detektorów. Warunek ten jest trudny do spełnienia tak w produkcji spektrofotometrów, jak i w czasie ich eksploatacji.

Wzrost prędkości przemiatania powoduje pogorszenie dokładności spektrofotometrycznego pomiaru

2

widm absorpcji. Prędkość ta wyznacza niezbędne częstotliwościowe pasma przenoszenia toru pomiarowego, określając stosunek sygnału do szumów. Sygnał szumu stanowi składową błędów pomiaru. Zmniejszenie wartości sygnału szumów może być osiągnięte przez zmniejszenie prędkości przemiatania (zawężenie pasma) przy danej rozdzielczości lecz tylko w takim stopniu, na jaki zezwala zmienność próbki badanej w czasie pomiaru.

W znanych, szybkoanalizujących spektrofotometrach istotnym problemem jest uzyskanie dogodnego do odczytu i interpretacji, stabilnego zobrażenia na ekranie monitora serii różniących się wzajemnie krzywych widmowych. Takie rodziny krzywych uzyskuje się w pomiarach kinetycznych. Celem utrwalenia obrazu serii krzywych widmowych, stosuje się dotychczas synchroniczne kamery fotograficzne bądź lampy elektronopromieniowe z elektrostatycznym utrwalaniem obrazu. Są to jednak urządzenia kosztowne złożone i uciążliwe w eksploatacji.

Znane są także spektrofotometry wyposażone w elektroniczne układy przetwarzania danych wyjściowych i urządzenia cyfrowej rejestracji wyników takie, jak drukarki lub urządzenia rejestrujące krzywe widmowe na przyrządach samopiszących. Wymienione urządzenia wyjściowe stosuje się jednak tylko w spektrofotometrach wolnoanalizujących.

W szybko-przemiatających (szybkoanalizujące)

spektrofotometrach do odwzorowania widm stosuje się dotychczas wyłącznie monitory elektronowe, pracujące w układzie oscyloskopu bądź w układzie odwzorowania rastrowego. Żadne z dotychczasowych rozwiązań nie pozwala na uśrednianie wyniku serii analiz, celem poprawy stosunku sygnału do szumów.

Celem wynalazku jest taki spektrofotometr, który pozwalałby na uśrednienie wyniku kilku analiz, poprawę stosunku sygnału użytecznego do sygnału szumów oraz w którym możliwe byłoby uzyskanie stabilnego obrazu rodziny krzywych widmowych.

Cel ten osiągnięto w spektrofotometrze według wynalazku przez to, że ma on wielościeżkową dynamiczną pamięć połączoną z kanałem zapisu sygnału odniesienia oraz z kanałem zapisu impulsów próbkujących połączonym z generatorem synchronizacji przemiatania oraz ma układ selekcji odczytu sterujący układem sumującym i komutator połączony z wyjściem układu przetwarzania sygnałów pomiarowych, a także ma układ faktów pamięci połączony z kanałem zapisu sygnału odniesienia, z monitorem i komorą monochromatora. Generator synchronizacji przemiatania jest przy tym połączony z generatorem przemiatania. Ponadto kanał zapisu impulsów próbkujących jest połączony z monitorem, natomiast kanał sygnału odniesienia jest połączony ze wzmacniaczem o sterowanym wzmocnieniu.

Korzyścią techniczną, jaką zapewnia wynalazek, jest przede wszystkim możliwość uśrednienia sygnałów pomiaru absorpcji odnośnika, które w dalszych pomiarach służą jako sygnał odniesienia jak też poprawa stosunku sygnału do szumu, przez uśrednianie wyniku kilku analiz bez konieczności zmiany szybkości przemiatania. Korzyścią jest również możliwość uzyskania na ekranie monitora stabilnego obrazu rodziny krzywych widmowych w sposób dogodny do pomiaru i do rejestracji fotograficznej.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia spektrofotometr z układem pamięciowym w schemacie ogólnym, fig. 2 przedstawia graficznie przebiegi napięciowe w poszczególnych punktach oznaczonych na fig. 1, natomiast fig. 3 przedstawia schematycznie przykładowe wykonanie pamięci spektrofotometru z fig. 1.

Spektrofotometr według wynalazku zawiera monochromator optyczny 1 z układem przestrajania 2 oraz źródłem promieniowania 3. W sąsiedztwie monochromatora 1 znajduje się komora 4 mieszcząca kuwetę pomiarową 5 i kuwetę odniesienia 6, zaś na wprost szczeliny wyjściowej monochromatora ustawiony jest detektor fotoelektryczny 7. Wyjście detektora 7 jest połączone z wejściem wzmacniacza 8, który automatycznie reguluje wzmocnienie sygnałów z detektora 7. Do wizualnego odwzorowania widma służy monitor 9 połączony z układem sumującym 10, generatorem przemiatania 11 oraz z dynamiczną pamięcią 12 i kanałem zapisu impulsów próbkujących 13. Monitor 9 połączony jest także z układem przetwarzania 14 sygnałów pomiarowych, do którego jednego z wejść jest dołączony generator impulsów próbkujących 15.

Spektrofotometr zawiera ponadto komutator 16 sterowany z układu przetwarzania 14, generator synchronizacji przemiatania 17 połączony z generatorem przemiatania 11, jak też układ taktów pamięci 18 sprzężony poprzez klucz 19 z kanałem zapisu widma odniesienia 20 i układem selekcji odczytu 21.

Dynamiczna wielościeżkowa pamięć (fig. 3) przykładowo składa się z magnetycznego nośnika informacji o kształcie krążka, który jest wprowadzony w ruch obrotowy względem rozmieszczonego promieniowo, nieruchomego zestawu głowic g_1, g_2, g_3, g_4, g_5 . Czas trwania jednego obrotu odpowiada dokładnie okresowi przemiatania T_0 . Średnica krążka z nośnikiem jest zależna od założonej gęstości zapisu sygnałów i od żądanej dokładności magazynowania sygnałów impulsowych. Na nośniku wykorzystywane są koncentryczne ścieżki: ścieżka impulsów próbkujących β , ścieżki impulsów pomiarowych $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ oraz ścieżka sygnałów odniesienia p . Trwałość nośnika jest osiągana przez zastosowanie zapisu bezkontaktowego (ze szczeliną powietrzną).

Działanie spektrofotometru według wynalazku opisano niżej.

Częstość przemiatania, czyli okres analiz widmowych spektrofotometru, jest wyznaczona impulsami synchronizującymi wytwarzanymi po uruchomieniu pamięci 12 przez sprzężony z nią generator synchronizacji przemiatania 17. Otrzymane z generatora 17 okresowe impulsy α_0 przez okres T_0 (fig. 2a) uruchamiają znany generator prądu linowonarastającego, służący jako generator impulsów przemiatania 11. Impulsy α_0 uruchamiają przestrajanie długości fali w układzie przestrajania 2 przy monochromatorze 1, w wyniku czego uzyskuje się liniowe przemiatanie, czyli zmianę fali λ w czasie T_0 (fig. 2b). Celem uzyskania związanej z przemiataniem skali λ w monitorze 9 odwzorowującym widma, impuls z generatora impulsów przemiatania 11 powoduje odchylenie, wzdłuż jednej z osi, strumienia elektronów w kinieskopie monitora 9.

W pierwszym takcie działania pamięci 12, wiązka promieniowania z monochromatora 1 przechodzi w komorze 4 przez podstawioną w tor wiązki kuwetę odniesienia 6. Sygnał $U_{x1} = f/t$ (fig. 2c) otrzymywany z detektora fotoelektrycznego 7 jest proporcjonalny do przepuszczalności odnośnika, czułości widmowej detektora i gęstości widmowej mocy źródła promieniowania 3. Jest to sygnał zwany „nieunormowanym”. Sygnał U_{x1} po wzmocnieniu we wzmacniaczu 8 jest skierowany przez zamknięty w tym trakcie klucz 19 do kanału 20 magnetycznego zapisu odniesienia. W wyniku tego sygnał U_{x1} dochodzi poprzez odpowiedni modulator na ścieżkę p (fig. 3) w dynamicznej pamięci 12, w której zostanie zmagazynowany. Na tym kończy się pierwszy takt działania pamięci.

W takcie drugim, w wiązkę promieniowania zostaje wprowadzona kuweta pomiarowa 5 z badaną próbką. Sygnał U_{x1} otrzymywany z detektora fotoelektrycznego 7, po przejściu przez wzmacniacz 8 jest proporcjonalny do przepuszczalności próbki i unormowany względem odnośnika, gdyż ze ścież-

ki p zapisu sygnałów odniesienia pobierany jest sygnał U_{y1} odnośnika (zmagazynowany w takcie pierwszym), który to sygnał jest kierowany do wzmacniacza 8, automatycznie regulując jego wzmocnienie. Daje to w efekcie eliminację wpływu nierównomierności charakterystyki widmowej detektora fotoelektrycznego 7 i źródła promieniowania 3 na kształt krzywej widmowej próbki, czyli zachodzi „normalizacja” pomiaru. Sygnałem normującym U_{y1} można też sterować natężenie źródła promieniowania 3, jak zaznaczono linią przerywaną na fig. 1.

Unormowane sygnały pomiarowe U_{x2} , przykładowo według przebiegu przedstawionego na fig. 2d, kierowane są do układu przetwarzającego 14. Układ przetwarzający 14 stanowi znane urządzenie próbkujące sygnał ciągły U_{x2} z częstotścią określoną przez generator impulsów próbkujących 15. Układ 15 jest konwerterem amplitudy sygnału U_{x2} na proporcjonalne do tej amplitudy opóźnienie (fazę) impulsów, odniesione do położenia β w czasie (fig. 2e). Jest to znane przekształcenie fazowo-impulsowe dogodne jako postać modulacji w zapisie magnetycznym.

W czasie jednego okresu T_0 przemiatania przypada odpowiednia ilość sygnałów próbkujących. Impulsy z układu przetwarzającego 1 przechodzą przez układ sumujący 10, który jako typowy bierny układ logiczny uniezależnia wzajemny wpływ wejść tego układu, a następnie przedostaje się do monitora 9 rozjaśniając punkty rastu na ekranie, co powoduje odwzorowanie rastrowe mierzonej krzywej. Raster jest synchronizowany wzdłuż osi oznaczonej jako oś przepuszczalności 8, przez wspomniany już generator impulsów próbkujących 15 wytwarzający impuls β . Natomiast impulsy α z generatora przemiatania 11 kierowane są do komutatora 16, który pełni funkcję rozrządczą.

Komutator 16 działa jako samoczynny przełącznik impulsów, przełączający je co okres T_0 na kolejne wyjścia komutatora. Cztery kolejne takie okresy przełączeń przedstawiono przykładowo na fig. 2f. Dzięki komutatorowi 16 seria kilku kolejnych analiz z widmowych zostaje zmagazynowana w postaci impulsowej na kolejnych ścieżkach dynamicznej pamięci 12. Tak więc, w drugim takcie krzywe widmowe próbki są zobrazowywane na monitorze 9 oraz cała ich seria jest kolejno magazynowana w pamięci 12.

W trzecim takcie działania pamięci zachodzi odczyt zmagazynowanych w pamięci 12 sygnałów pomiaru serii widm. Odczytany sygnał U_{x2} jest pobierany z poszczególnych ścieżek dynamicznej pamięci 12 poprzez układ selekcji odczytu 21. Układ 21 umożliwia dwa rodzaje wykorzystania zawartości pamięci 12. Pierwszy wariant stosuje się

przy pomiarach serii widm, które w czasie pomiaru nie zmieniają swoich charakterystyk widmowych. Wtedy układ selekcji odczytu 21 odbiera równocześnie sygnały z wszystkich ścieżek pamięci równolegle i na wyjściu układu 21 wydzielony zostaje impuls δ , którego faza stanowi średnią fazę impulsów $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \dots$ (fig. 2k), a więc uśredniony sygnał z zapisanych widm. W wyniku tego, na monitorze 9 będzie odwzorowana w okresie T_0 krzywa widmowa, jako średnia z kilku kolejnych analiz, a więc zmniejszony zostaje przypadkowy błąd pomiaru.

Drugi wariant wykorzystania zawartości pamięci stosuje się przy pomiarach kinetycznych, a więc w przypadku, gdy kolejne widma w serii różnią się będą na skutek zmian w widmowej charakterystyce próbki. W tej sytuacji układ selekcji odczytu 21 pracuje podobnie jak komutator 16, pobierając kolejno przez okresy T_0 sygnały odczytu U_{x2} ze ścieżek z impulsami $\gamma_1 \dots \gamma_n$. Wtedy na monitorze 9 pojawiają się kolejne zobrazowania widm od pierwszego do ostatniego, z powtarzaniem przez dowolny czas odczytu. Odbierany jest wówczas cały zbiór widm, tzn. rodzina krzywych z pomierzonej serii. Umożliwia to wykonywanie dokumentacji fotograficznej serii widm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Spektrofotometr z układem pamięciowym, zawierający przestrajany monochromator ze źródłem promieniowania i komorą mieszczącą kuwety pomiarową i odniesienia oraz zawierający monitor odwzorowania widma w układzie rastrowym połączony z układem przetwarzania sygnałów pomiarowych i z generatorem impulsów próbkujących, **znamienny tym**, że ma wielościeżkową dynamiczną pamięć (12) połączoną z kanałem (20) zapisu sygnału odniesienia oraz z kanałem (13) zapisu impulsów próbkujących połączonym z generatorem synchronizacji przemiatania (17) oraz ma układ selekcji odczytu (21) sterujący układem sumującym (10) i komutator (16) połączony z wyjściem układu przetwarzania (14) sygnałów pomiarowych, a także ma układ taktów pamięci (18) połączony z kanałem (20) zapisu sygnału odniesienia, z monitorem (9) i komorą (4) monochromatora.

2. Spektrofotometr według zastrz. 1 **znamienny tym**, że generator synchronizacji przemiatania (17) jest połączony z generatorem przemiatania (11).

3. Spektrofotometr według zastrz. 1 **znamienny tym**, że kanał (13) zapisu impulsów próbkujących jest połączony z monitorem (9), natomiast kanał (20) sygnału odniesienia jest połączony ze wzmacniaczem (8) o sterowanym wzmocnieniu.

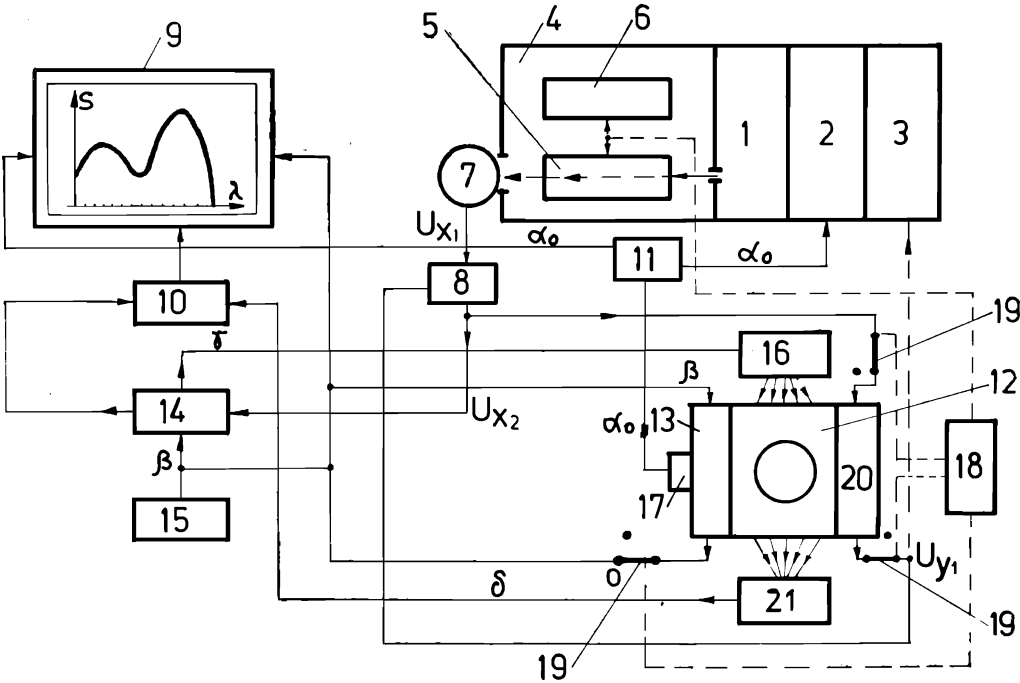


Fig.1

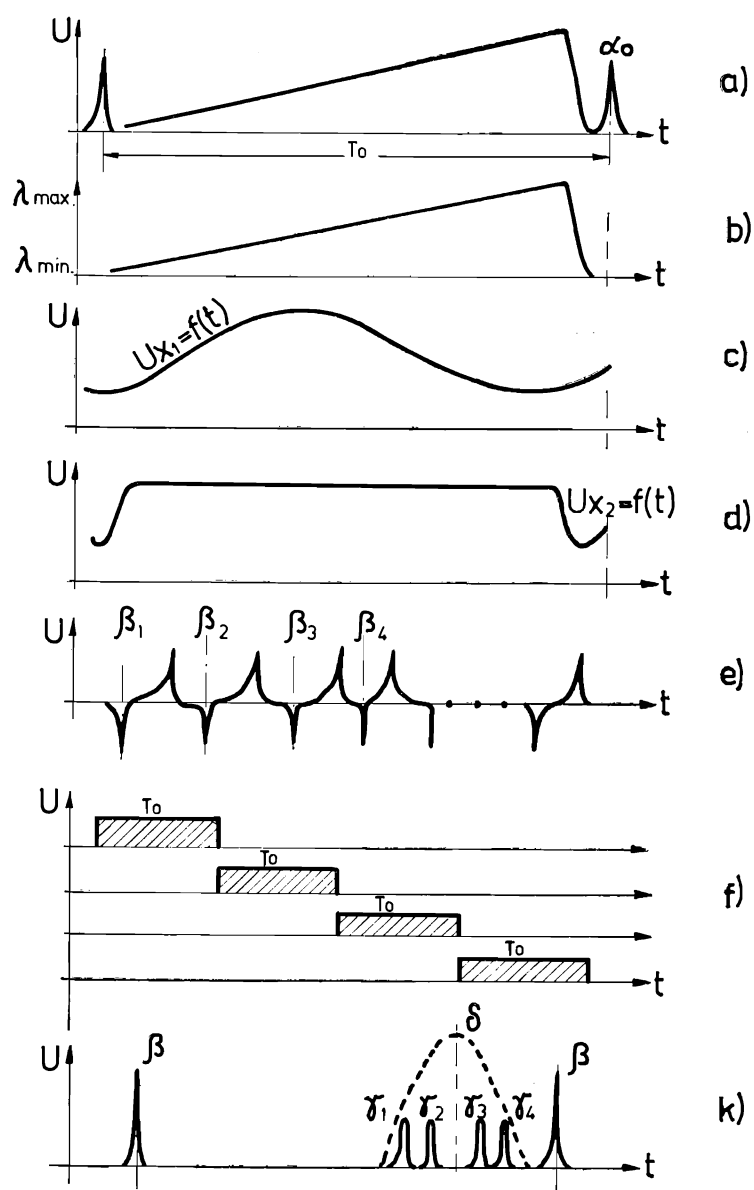


Fig. 2

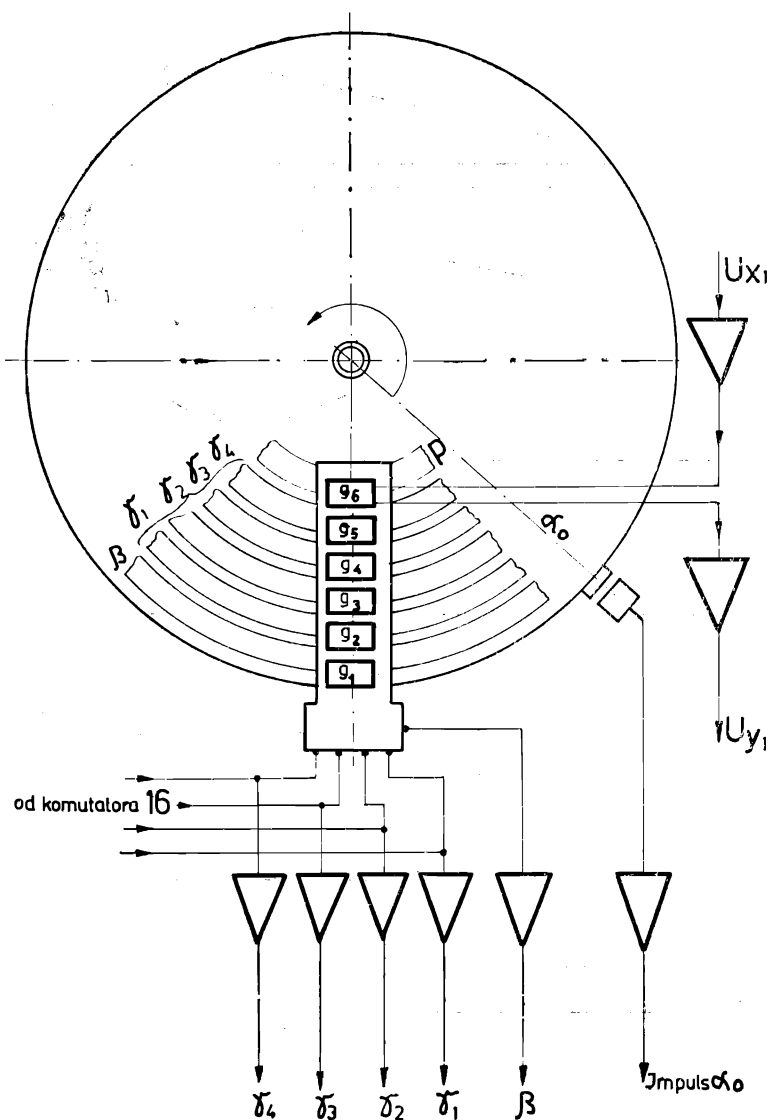


Fig. 3