

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01J 3/427 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815363.7

[45] 授权公告日 2009 年 2 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 100462700C

[22] 申请日 2003.4.4 [21] 申请号 03815363.7

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 29 [33] US [31] 10/135,854

[86] 国际申请 PCT/US2003/010335 2003. 4. 4

[87] 国际公布 WO2003/093776 英 2003. 11. 13

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 28

[73] 专利权人 密苏里大学管理机构

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 戴维·W·拉森 徐 治

韦恩·加弗

[56] 参考文献

US4929078A 1990. 5. 29

US4922309A 1990. 5. 1

US6002477A 1999. 12. 14

US4848904A 1989. 7. 18

审查员 杨延春

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 王景刚 李瑞海

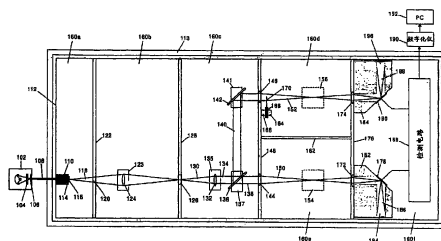
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 10 页

[54] 发明名称

超敏分光光度计

[57] 摘要

本发明的一个方面是一种分光光度计检测电路 (189, 934, 1031)。根据本发明的这一方面, 由参考光束和样品光束产生的电流通过电流模式抵消。检测电路产生与电流差成比例的第一电压和与参考光束和样品光束之一成比例的第二电压。两个电压均可得到, 以同时进行测量和分析。本发明的另一方面涉及热稳定性。依据本发明, 在壳体 (112, 900, 1000) 与光学系统的元件之间建立热传导, 以促进平衡。另一个优选实施例具有整体的固体金属壳体 (900, 1000), 该壳体包括中空部件 (900a, 1000a), 以安装和放置光学系统元件。对分光光度计主要噪音的识别和辨认是本发明的另一方面, 这在优选实施例的特点及特点结合中得到体现。



1. 一种分光光度计，包括：
 - 一个没有内部光源的密封壳体；
 - 用于产生光束的光源，所述光源在所述壳体的外部；
 - 一个安装在所述壳体上的参考池；
 - 一个安装在所述壳体上的样品池；
 - 一个位于壳体内的光学系统，用以至少通过两个路径传递由所述光源产生的光束，一个路径穿过参考池，另一个穿过所述样品池；
 - 一个用来检测穿过参考池的参考光检测器；
 - 一个用来检测穿过样品池的样品光检测器；
 - 一个将从所述光源发出的光束传输到所述光学系统的光导。
2. 如权利要求1所述的分光光度计，进一步包括将所述光导安装在所述壳体上的密封支架。
3. 如权利要求1所述的分光光度计，进一步包括光学连接于所述光导的波长过滤器，其中所述波长过滤器位于所述光源和所述光导之间。
4. 如权利要求3所述的分光光度计，其中，所述波长过滤器包括一个紫外截止过滤器和一个红外截止过滤器。
5. 如权利要求1所述的分光光度计，其中，所述光导包括一个光纤。
6. 权利要求5所述的分光光度计，进一步包括用于减小光和所述光导的偏振相关性的装置。
7. 如权利要求6所述的分光光度计，其中，所述减小偏振相关的装置包括全息散射器。
8. 如权利要求6所述的分光光度计，进一步包括一个绝缘分光器，用于将光束成分开的两个路径，一个路径上为样品光束，另一个路径上为参考光束。

超敏分光光度计

技术领域

本发明涉及一种分光光度计。本发明的装置和方法可用于分光光度计的所有用途，即，除了光在边界面的吸收、反射和散射外，还可测量光在液体、气体和固体中的吸收和散射。很多光谱和分析仪器及装置可应用本发明。本发明可应用于，例如紫外可见（UV-Vis），红外（IR），原子吸收（AA），旋光（CD）分光光度计以及高效液相色谱（HPLC）。

背景技术

一个样品，不管它是气体、液体或固体，其一个基本特性是在特定波长具有或不具有吸收或散射光的可能性。一个样品具有吸收、散射或传播可能性的特性是分光光度学的基础。其它示例性应用包括生产产品的测试和空气或水质的测试。

定量分光光度学的所有应用的要点在于可以在数值上定性一个样品，以发现样品的特性或使其与其它样品区分开来。不考虑其应用，定量分光光度学关键的方面在于其灵敏度、精密度和准确度。分光光度测量法的灵敏度与检测具有类似吸收特性的样品之间微小差别的能力有直接关系。灵敏度越大，就可以检测到越细微的差别。分光光度测量法的精密度可以看作是一个在不同时间对相同的样品重现相同测量能力的函数。分光光度测量法的准确度可以看作是一个正确确定样品组成的数值测量的能力的函数。例如当想要定量一个样品中的一未知元素时，后者至关重要。在给定的浓度范围内，测量量由精确度和准确度的特定水平来表征。然而，在低于浓度范围的最低极限时，精确度和准确度均受到相反的影响。该最低极限即特定分光光度仪器的检出限（detection limit）。随着灵敏度增加，检出限减小。增强灵敏度的同时，最好同时保持高水平的精确度和准确度。

分光光度学的一个公知的应用是用于分光光度化学分析。该项技术的研究对阐明当实际装置用于测量光的吸收时所遇到的问题有帮助。分光光度化学分析是一种用于检测液体和气体中吸光物质浓度的标准方法。如果研究溶

液，该物质称为溶质。实际上，所测量的量是吸光度（ A ），比尔-朗伯定律将吸光度定义为 $A = -\log T$ ，其中， T 是透射率。吸光度单位(AU)中给出的吸光度 A 同吸光物质的浓度 C 成比例，关系为 $A = \epsilon LC$ ，其中， L 为穿过样品的光路的长度， ϵ 为比例系数，叫做吸收率，吸光物质具有特定的吸收率。为使等式成立，项 A 和 T 必须仅和溶液对光的吸收相关。任何干扰，例如除了基于溶质本身的吸收以外的吸收，均要进行修正。在实际的装置中，这种类型的干扰可源自各种源头，例如基于溶剂的吸收/散射或者被用于测量吸收的装置部分所产生的光反射。

分光光度计通常包括一可控光学系统，一个样品，检测系统和数据分析设备。光学系统产生一束或多数可控光束，光束穿过样品，然后被检测器收集。检测器的输出用于数据分析，而检测器的输出值大小和光的功率成比例。一个典型的分光光度计具有一个双光束光学系统，配有两个池，叫做样品池和参考池。池中产生的光功率产生检测电流 i_S 和 i_R ，它们各自转化为电压 V_S 和 V_R 。为了精确测量 A ，通过进行两个单独的检测来完成干扰修正。首先，在 S 池和 R 池内同时放入纯净的溶剂，确定比率 $Q_0 = V_{S0} / V_{R0}$ 。然后，在 S 池内放入溶液，在 R 池内放入纯溶剂，确定比率 $Q = V_S / V_R$ 。最后，计算 $T = Q / Q_0$ ， $A = -\log T$ 。讨论吸光度时必须注意，因为一些系统响应 A 和这里定义的 A 不同。该响应可用于以监测为目的的定性示值参数，它通常被称为“吸光度”。本申请中所指的吸光度值是指比尔-朗伯定律中所定义的吸光度值，一个定量的测量。

有些人已经认识到分光光度学中的一些灵敏度极限，并做过尝试来减少噪音。不同的分光光度仪器具有不同的极限。灵敏度极限随着所考虑的光谱范围变化。假定一个紫外-可见扫描仪器，这类仪器被广泛应用于化学分析。该仪器用一个钨灯光源以获得可见光范围内的所有可见光波。检测器可以是光电二极管，也可以是光电倍增管。普遍被采用的高质量的工业设备的标准噪音规格（吸光度标准偏差）为 $\sigma_A = 5 \times 10^{-5}$ AU（在500纳米波长处，时间常数为1秒）。有一些误解，即认为检测器产生的噪音为散粒噪音（shot noise）。然而，随着配有硅光电二极管检测器的光度计的使用，在实验室环境下就可以很容易地检测到具有稳压电源的钨灯的功率输出。我们对所获得结果的分析表明，相对的噪音标准偏差 σ_V / V 约为 5×10^{-5} ，（由比尔-朗伯定律）它等于约为 2×10^{-5} AU的噪音级别标准偏差，与工业噪音级别规范相类似。而且，

该噪音同散粒噪音的基本特性相反，不依赖于由检测器接受到的光功率。当然，其它光源类型具有不同的噪音特性。

此外，正如在本实施例中，该噪音级别约比用1-2 μ A的检测电流计算的散粒噪音大100倍。因而，在确定分光光度计灵敏度上，源噪音是一个比检测散粒噪音更重要的因素。Haller和Hobbs认识到那个源噪音限制特性。见K.L. Haller和C.D.Hobbs, SPIE 1435卷298-309页（1991）。

当确定源噪音主导时，可采取步骤来减少噪音。利用源噪音同双光束分光光度计的两束光相干涉这一现象，这样，众所周知，至少可抵消一些噪音。专利文献和其它地方曾引用过Hobbs的检测电路（美国专利No.5,134,276号）。噪音消除的产生是因为源电流和参考电流在电路流的一个节点处达到平衡。为此，用作为电流分流器的差动晶体管对将参考电流分开。差动电压通过穿过晶体管基极的电流分流器的两个支线以控制部分电流。电流的平衡可通过应用外部差动电压手动完成，或者通过使用反馈回路来供应差动电压来自动完成。电路作为一种消除激光噪音的方法已经应用于通讯和分光光度方面。

Hobbs电路也用于毛细分离系统中的噪音抑制，见Yeung等的美国专利No.5,540,825号。使用激光监测流过毛细管的液体，这样，当光吸收物质进入被监测的毛细管区域时，就可以监测到它。用Hobbs电路代替商业检测系统，就可以减小噪音。Hobbs电路的商品形式以“Nirvana”的商标名出售。

要使用Hobbs电路，需要测量电压输出， $LOGO = K \ln(i_R/i_S - 1)$ ，其中，K是比例常数。因而，知道K，就可以由LOGO计算出 $Q = i_S/i_R$ 。因为K由分压网络中的电阻器决定，所以易于调节。电路的自动平衡特性使之使用非常方便。然而，它有一个不能立即察觉的缺点，即必须处理项 $\ln(i_R/i_S - 1)$ 的参数。这个函数当 $i_R \rightarrow i_S$ 时变为无穷，这样，对于特定操作检测器电流的充分不平衡是必要的。取决于不平衡的大小，可能需要测量叠加在相对大的电压上的小的变化。例如，具有Hobbs给出的电子元件值，一个钨灯，硅光电二极管检测器，参考和样品检测电流的典型值分别为2.5 μ A和2 μ A，LOGO值为1.470089V。如果样品电流减小1ppm（百万分之一），LOGO值为1.470077V。这个例子中，数字表明，为测量 10^{-6} 的吸光度，必须由七个重要的数值（若干部分的准确度为 10^{-7} ）来确定LOGO。由于潜在的循迹误差和数字化需求，故这是一个潜在的很大的缺点。

当 $i_R \rightarrow 2i_S$ 时, 项 $\ln(i_R/i_S - 1)$ 趋向于零, 这样就可以通过将光束强度调节为 2: 1 的比例使 LOGO 变小。正如 Haller 和 Hobbs 关于激光的研究, 在单个波长或者在一个很小的波长范围内进行测量时, 这很容易实现。然而, 对于常用目的的分光光度计, 如扫描仪或多路过滤单元, 则在一个很大的波长范围内进行测量。在这种情况下, 变化的分光器的分光率使 LOGO 值在一段波长范围内变大, 这会产生和上面讨论的循迹误差和数字化需求相关的测量极限问题, 而分光率极大地依赖于波长。Haller 和 Hobbs 还认识到, 完成高灵敏度分光光度测定的实验装置易产生严重的噪音和偏移问题。

He 在美国专利 No. 5,742,200 中描述了另一种噪音消除电路。该电路通过类似于 Hobbs 电路的回路运转, 可进行偏置, 这样, 背景输出可被调节至零伏特。然而, 必须连续调节偏压电压, 以在一个很广的波长范围内维持平衡。

这些噪音消除技术可用于特殊的应用来消除连续噪音。虽然可以使用上面描述 (或者其它) 的电路中的任一种电路来消除连续噪音, 但是一般的分光光度测量当用于常规化学分析和类似的应用时会产生其它的问题。一般地, 源的波长必须可调, 故通常不能使用激光。而且, 一旦源噪音被消除, 热噪音/偏移将变为主要问题, 下面将对之进行详细的叙述。因此, 在技术上仍存在需要。本发明试图对分光光度测量的现有技术进行改进。

发明内容

本发明涉及分光光度测量的改进。本发明的诸多方面可独立或整体地用于增加分光光度测量的灵敏度。现在简单总结本发明的示例性的优选方面和实施例。

为了解决前述技术问题, 本发明提供一种分光光度计, 其包括: 一个没有内部光源的密封壳体; 用于产生光束的光源, 所述光源在所述壳体的外部; 一个安装在所述壳体上的参考池; 一个安装在所述壳体上的样品池; 一个位于壳体内的光学系统, 用以至少通过两个路径传递由所述光源产生的光束, 一个路径穿过参考池, 另一个穿过所述样品池; 一个用来检测穿过参考池的参考光检测器; 一个用来检测穿过样品池的样品光检测器; 一个将从所述光源发出的光束传输到所述光学系统的光导。

本发明的另一方面是一个分光光度计的检测电路。在本发明的这一方面中, 参考和样品光束产生的电流以电流模式被消除掉。检测电路产生与电流

差成比例的第一电压，以及与参考光束和样品光束之一成比例的第二电压。两个电压均可得到，以同时进行测量和分析。本发明的另一方面是一个独特的分光器结构，它使用三个分光器，使得单个光源产生的相对功率、相态和两个光束的偏振在一定的波长范围内保持为常量。本发明的另一方面涉及热稳定性。依据本发明，在壳体和光学系统元件之间建立热传导，以促进平衡。一个优选实施例中有一个整体的固体金属壳体，它有一个空心部分，用于安装和放置光学系统元件。

本发明的再一方面涉及分光光度计源光束的光学过滤。在分光光度计的一个具体实施例中，使光学源处于其它装置元件的外部，并经过一个光纤导入而使其被隔离。光纤产生局部偏振光。发明人认识到，偏振效应依赖于环境温度及由此产生的光学系统中潜在的微分偏差。一个优选实施例的分光光度计使用一个全息扩散器，来减少分光比率对偏振变化的依赖。

对分光光度计中主要噪音源的识别和辨认是本发明的内容之一，而本发明的内容包括优选实施例中的特征和特征的结合。在传统的分光光度测量中很多噪音源通常并没有被考虑，因为特殊噪音源的大小决定装置的性能。因而，本发明的另一方面是处理由光路上的空气传播微粒、所研究的液体中的气泡和悬浮颗粒以及液体池内玻璃/液体界面变化的温度所导致的潜在干涉。本发明的另一方面是处理由检测器表面的光反射导致的潜在干涉。

附图说明

参照附图，通过阅读详细的描述，本领域技术人员可明显地得知本发明的其它特征、目的和优点，其中，

图1是将盖子移走后的分光光度计的一个优选实施例的俯视示意图；

图2A和2B给出检测电路的优选实施例；

图3给出液体池的一个优选实施例；

图4给出当时间常数为1秒、波长为633纳米时，帕金-埃尔默λ-14紫外-可见分光光度计（现有技术）显示的吸光度单元的噪音级别；

图5给出当时间常数为1秒、波长为633纳米时，示例性试验样机显示的吸光度单元的噪音级别；

图6给出当时间常数为0.3秒、波长为633纳米时，使用0.2 μm 液体样品过滤器的示例性试验样机，对以甲醇为溶剂的 $5 \times 10^{-10}\text{M}$ 尼罗河蓝进行吸光度测试的结果；

图7给出当时间常数为0.3秒、波长为633纳米时，未使用0.2 μm 液体样品过滤器的示例性试验样机，对以甲醇为溶剂的 $5 \times 10^{-10}\text{M}$ 尼罗河蓝进行吸光度测试的结果；

图8给出涂有尼罗河蓝的染料的亚单原子层的光学石英滑片上所做测量的结果，此时时间常数为0.3秒、波长为633纳米，涂层密度近似为 1.2×10^{11} 分子/平方厘米；

图9是多波长测量的第二个优选实施例的俯视图（移去盖）；而

图10是空气传播颗粒检测器的示例性优选实施例的俯视图（移去盖）。

具体实施方式

本发明被广泛的应用于提高分光光度测定法的灵敏度。在对本发明原理的说明中，部分讨论将参照一个试验样机装置进行。然而本领域技术人员认识到，本发明并不限制于此。本发明更深层次的方面包括分光光度测定中噪音产生元件的识别，以及在一个给定的实施例中优选特征进行组合选取。

I 分光光度测定法的灵敏度

A.检测 and 评价

增大分光光度测定法的灵敏度的一个方法，是首先识别噪音增加元件。如上所述，现有技术中已经对源噪音进行识别。限制传统分光光度计灵敏度的另一个因素来自传统的用于评价 Q 和 Q_0 的方法。在标准型的设备中，参考和样品电压被分别测定，产生时样误差， T 标准偏差为

$$\sigma_T = T[(\sigma V_S/V_S)^2 + (\sigma V_R/V_R)^2 + (\sigma V_{S0}/V_{S0})^2 + (\sigma V_{R0}/V_{R0})^2]^{1/2}$$

因为电压输出大小近似相等（ $V_R \approx V_S \approx V_{R0} \approx V_{S0}$ ），故标准偏差也近似相等（ $\sigma V_R \approx \sigma V_S \approx \sigma V_{R0} \approx \sigma V_{S0}$ ）。此外，如果我们测量小的吸光度， $T \approx 1$ ，于是我们得出结论： $\sigma_T \approx 2(\sigma V_R/V_R) \approx 4 \times 10^{-5}\text{AU}$ ，它非常接近上面提到的商业规格 $5 \times 10^{-5}\text{AU}$

B.具体实施例在消除连续噪音和散粒噪音限制后的透射率测量

噪音的消除需要给出特定的形式来实施消除，这样可以测定吸光度。对我们的发明，我们引入一个新的变量 $V_D = V_S - V_R$ 。这样，待测定的项， $Q =$

V_S/V_R , 可以表示为 $Q = V_D/V_R + 1$, 在 V_D 的测量中消除的连续噪音。因为两个光束的相对噪音级一定, 随着 $V_S \rightarrow V_R$, 确保实现消除。VR 的测定值的相对噪音不变, 测量误差给出一个标准偏差: $\sigma Q = [V_D/V_R] [(\sigma V_D/V_D)^2 + (\sigma V_R/V_R)^2]^{1/2}$ 。实际操作中, 因为尽管导致 V_D 产生的源噪音很小, σV_D 本身也会达到一个其它噪音源, 如散粒噪音所规定的极限, 且因为 $\sigma V_R/V_R = 10^{-5}$, $(\sigma V_D/V_D) \gg (\sigma V_R/V_R)$, 故 $\sigma V_D/V_D \approx 10^{-2}$ 。因而: $\sigma Q \approx (\sigma V_D/V_D)$ 。原理上, 所有的噪音源可以被最小化到检测器的非连续散粒噪音的基础级, 这种情况下, $\sigma V_D \approx [2]^{1/2} \sigma_{\text{SHOT}}$, $\sigma Q \approx [2]^{1/2} (\sigma_{\text{SHOT}}/V_R)$, σ_{SHOT} 是单个检测器所产生的噪音, 因为有两个检测器, 故出现因子 $[2]^{1/2}$ 。透射率的标准偏差由 $\sigma_T = 2T\sigma_{\text{SHOT}}/V_R$ 给出。

通过试验样机装置论证本发明的一些原理。对这些装置和测量方法的讨论将有助于阐述本发明, 但本发明并不限于此。因为在本发明的特定应用中, 专门制造的元件相对于以前制造的试验样机将增大例如配合和公差, 所以也可以产生超出样机性能的性能上的增加。

在我们的实验条件下, $\sigma_{\text{SHOT}} \approx 1.7 \times 10^{-7} - 2.0 \times 10^{-7} \text{ A U}$ 。因而, 当使用钨灯光源时, 潜在的噪音减少近似为: $\sigma V_R/\sigma_{\text{SHOT}} \approx 10^2$ 。本发明的一些实施例试图通过将本发明的各个方面进行结合, 例如将个别方法, 应用于所有可识别的噪音源来减少这种类型的潜在噪音。在这些优选实施例中, 这种减少只有当所有重要的噪音源被识别和最小化后才能实现。本发明的优选实施例所显示的噪音级别和散粒噪音的极限很接近。

II 第一个优选实施例的分光光度计, 包括噪音减少/增加灵敏度的特征的优选结合

图1示出第一个优选实施例的分光光度计。图1所示的分光光度计包括本发明的多重方面, 包括噪音源的识别和处理噪音源的方法。整个实施例提供一个用于说明本发明各方面的有用轮廓, 而本领域技术人员对本发明的理解会比图1所示的优选实施例更宽, 且应用更广泛。为说明方便, 图1所示的优选实施例设备为单波长的过滤元件, 其在可见光范围内启动白炽灯(钨灯)。

图1所示的优选实施例中的常用光路为用于分光光度测定的典型双光束结构。光源102, 如钨灯, 发出的光穿过两个宽带滤光器104, 106, 由光导108引入仪器, 光导优选为光纤电缆。光导108具有低的热传导性, 可防止热

从光源传到装置中，且通过一个密封的支架110连接到装置上。支架110被密封，以防止灰尘和偏离的光进入壳体。支架110直接连在壳体壁112的内表面。

这可用于隔离光源102。特别选择这种类型的光源是根据特殊的应用要求。本发明可在从紫外到远红外的整个光谱范围内实施，且可适当地选择光源。其它示例性的适合的光源包括如下光源：氙灯、氙灯、氢灯、氘灯、钨灯、弧光灯、空心阴极灯、Nernst发光元件、镍铬合金线、碳硅棒以及激光。光源102设置在外部，使之和优选分光光度计的其它元件热隔离。

光源通常能产生大量的热，这些热可以传到分光光度计的光学和检测部分。将热光源102放在外部可以使传递的热传导到周围环境中，从而使传到装置的传导热减为最少。此外，隔热层113使从周围环境传到优选分光光度计中的热减为最少。滤光器104和106优选包括可截断紫外和红外的滤光器，以缩小传输的光的能量范围，于是，产生了“冷光”，且限制了由辐射传递的热。

优选的光纤光导108有一个偏振比，偏振比受光纤芯的位置和曲率所影响。光纤光导108连接在座110上，座110包括一个全息扩散器114和一个孔116，全息扩散器减小偏振，孔将实际的光源直径减小到如1/8"大小，以更好的瞄准和调焦。

发射光束118穿过壁122上的另一个孔120，由共轭比为1: 1的双凸透镜124收集并重新调焦。窄带发射光束130在穿过壁128上的干涉滤光器126后，穿过一个平凸校准透镜132，产生一束校准光束134。校准光束134的直径比透镜144和146的开放光孔隙小。透镜124和132分别由安装在热传导性的支架123和135上的商用的光学固定器固定。支架具有大的热容量。这些支架优选为实心金属块。

绝缘分光器136沿着不同的路径产生一透射(样品)光束138和一反射(参考)光束140，反射光束进一步被镜子142反射。分光器136由我们制造的铜质固定器固定，镜子142由商用的可调节的固定器固定，它们分别由光学支架137和141所支撑。这些支架的结构同支架123和135类似，具有大的热容量。绝缘分光器136的分光比受到入射光束134的偏振的影响。例如，对于一个平均为60%透射和40%反射的分光器来说，对s偏振光仅有42%的透射，而p偏振光有76%的透射。单色光镜和光纤发射的光是部分偏振的，偏振比受热偏移和机械偏移所影响。在本发明的一个示例性试验样机中，光纤108线芯直

径为3/8"。偏振比极易受光纤线芯的位置和曲率的影响。室温的改变可以轻易改变相对差异电压比 V_D/V_R ，它是两束光束之间不平衡的一个量度，约为 10^{-5} 或更大一些。光纤发射的光穿过全息扩散器114可以使偏振比减少100的因子。因而，基本上彻底克服了偏振，且分光受热偏移的影响比较小，这样就增加了差异稳定性。发明人还发现，传统的具有粗糙表面的玻璃扩散器由于无法有效的克服偏振干扰，故效果不好

样品光束138和参考光束140穿过墙148上的聚焦透镜144和146，聚焦光束150和152分别进入样品池固定器154和参考池固定器156。样品池固定器154位于分隔间160e内，参考池固定器156位于分隔间160d内。两个室被墙162隔开。优选实施例以及普通的具有绝缘分光器136的光学系统的整体热稳定特性有利于光束的平衡。为使两光束平衡，参考光束152的功率可优选通过调节高精度的光衰减器164来减小。衰减器包括支架166、微米型精度螺杆168和细杆170。光束继续穿过安装于墙176上的聚焦透镜172和174，并分别被热传导壳体182和184上的检测器178和180收集。检测器优选的与入射光呈45度角安装于壳体182和184内。这样，被检测器表面反射的光束186和188分别在壳体内被捕获到陷光器（light trap）194和196里。光电二极管检测器产生光电流，光电流被导入到检测电路189中。一个适当的检测器会产生一个以和入射（样品和参考）光束成精确比例变化的电流。可选择的电压检测器包括，例如，光电倍增器、光电器、光电池、电荷转换导体、热电偶、测辐射热仪、焦热电电池和红外监测器。电路产生输出电压，输出电压通过壳体112导入到数字转换器190和分析电路192，实际操作中，如计算机。

通过具有大热容量的基座（未示出）在内部元件间建立一个热传导电路。在试验样机中，基座为3/4英寸的实心钢，支架123、135、137、141、154和156、各个壁和外壳直接连接于此。基座、未示出的顶盖、和壳体外壁112同内部元件形成一个传导性的热传输电路。盖子、基座和壳体外壁112同环境相隔绝，例如通过1/2英寸的商用装置。这减慢了内部温度对外部环境变化产生的响应。内部的热传导促进了内部元件之间的平衡。

图2A给出一个优选实施例的检测电路。依据图2A（上面）的实施例的示范性试验样机电路是由廉价、可购买的元件制成。

在图2A中，样品（S）和参考（R）光电二极管178和180（图1）产生的电流分别表示为持续电流源200和202。这样设置光电二极管，使得节点204

处出现其光电流之间的差异。S光电流200被变流器208（包括A208、R208和C208）转化为电压后，被引入电位计P209的一端。S光电流202被变流器210（包括A210、R210和C210）转化为电压后，被引入电位计P209的另一端。变流器208的输出电压是负的，而变流器210的输出电压是正的，故穿过P209的全部电压差下降。这个电压将与光源的直流电功率对应，且还含有光源的噪音和偏移成分。P209输出电压的极性和大小随着电位计位置变化而变化。举个例子，电压可由 KV_R （为正值）经零连续变为 $K'V_S$ （为负值）。常数 $K = R_{212}/R_{210}$ ， $K' = R_{212}/R_{208}$ 。P209的电压通过反馈电阻器R212被转化为电流，并返回到节点204。反馈电流精确的追踪光源功率，其大小和极性由多个元件（R208、R210、P209和R211）的值决定。因此，将反馈电流加到节点204可以增加S光电流或R光电流的大小，这取决于对P209的设置。在这种条件下，通过使用电位计P209来仔细调节反馈电流使S和R光电流达到平衡，这样，可以很大程度的消除源噪音。如果S光电流比R光电流大，调节P209，提供所需的正电压输出，反之亦然。选择成分值以产生合适大小的反馈电流，从而使S光电流和R光电流达到平衡。在我们的样机实施例中，当凭借光衰减器164（图1）使光电流达到初步的平衡后，所需要的反馈电流小于S光电流的1%，易于达到一个很小程度的光电流失衡（如 10^{-5} ）。因为源噪音消除的程度等于电路中光电流失衡的程度，所以 10^{-5} 的失衡足够获得检测器的散粒噪音。在我们的示例性样机实施例中， 10^{-3} 的光电流失衡就足够保证散粒噪音的限制性能。

在单波长下测量吸光度，检测电路首先必须同时与样品池和参考池中的溶剂相平衡。然后，可测量样品池中的分析样品。因为平衡只需进行一次，故P209如图2A和2B中所示是一个简单的电位计。然而，在一段波长范围内，如用一个扫描元件测量吸光度时，检测电流必须在多个波长下同样品池和参考池中的溶剂相平衡。这通常需要P209在每个波长下有不同的设置，这样，当光谱在样品池内扫描分析样品时，必须在测量每个扫描的数据点前改变P209的设置。P209的每个设置将与在特定波长下保证平衡的值相对应。为此，P209可以用一个电脑控制的数字电位计来替代，在其存储器中储存了每个波长的设置。

在平衡条件下，差异放大器212输入的总电流归零，这就实现了噪音的消除。在节点204处以当前的方式实现了源噪音的消除，这样直接减少了S和

R光电流。于是，差异在差异放大器212（包括A212、R212、C212和D212）处转化为输出电压。这是最简单且最准确的方法。差异放大器212的输出通过低通滤光器214（包括R214和C214）被导入到附加电压放大器216获得增益G，以产生并输出差异电压 $G V_D$ 。输出 $G V_D$ 的标准偏差取决于检测器的散粒噪音，而不是上述的源噪音。

检测大的吸光度值，则不需要消除噪音，可通过208和210的输出直接获得透射率。对于大的吸光度，二极管D212限制向差异放大器212的电压输出。这样控制了差异放大器212的输出引起的干涉。在试验样机装置中，我们发现，在差异放大器产生约与电压相同的输出后的一段时间易于发生偏移，且在输出216处对细微 V_D 值的准确测量产生干扰。

如果 $|V_R| > |V_S|$ ，吸光度的确定需要测定 $Q = V_D / V_R + 1$ ；如果 $|V_R| < |V_S|$ ，吸光度的确定需要测定 $Q = [1 - V_D / V_S]^{-1}$ 。放大器216的输出电压除以放大器216的增益G得到 V_D ， V_R 为210的输出除以因子K， V_S 为208的输出除以因子K'。 V_D 、 V_S 和 V_R 可用作各自的输出电压，这样 V_D 以及 V_S 和 V_R 二者中的一个可同时测量，这对于避免造成源偏移的误差来说是必须的。因为 V_D 和 V_S （或 V_R ）均与源功率直接成比例，所以必须考虑源功率的偏移。如果没有同时测量 V_D 和 V_S （或 V_R ），那么随着源功率的改变，它们之间的比各次测定的结果均不同。然而，同时测量，则消除了源噪音的相关性。

检测电流内的校准借助一个光学天平，它可位于参考光束或样品光束内，或者在两个光束内。整个光学设计应保证光束接近平衡。一个优选的特征还采用一个平衡调节，以微调光束的平衡。如果光束在装置的整个设计中接近平衡，则有两个优选的方法来调节平衡度。首先，有一个安装在壁上的衰减器164（图1），它可以进入参考光路，衰减参考光束。在示例性的样机中，壁支架166安有一个 $1/4$ -40的机械螺杆168。螺杆168安装于光束边缘的附近，且处于垂直于光束方向的轴上。螺杆的末端拧到一个1毫米直径、5毫米长的细杆170上。细杆的位置可用细螺纹来精确调节。螺杆可用于平衡光电流 i_S 和 i_R 至千分之一，它提供一个相对的粗调。其次，如上所述，输出到212（图2）的光电流可通过调节电位计P209（图2）来电子清零。由于具有电子调节性能，光电流可被平衡至优于十万分之一。通过使反馈线圈的时间常数近似于检测器的上升时间，可将细微平衡电流中循迹误差减至最小。除了通过R211产生的非常微弱的电流（ $< 2\%$ ）外，从任一检测器流出的所有电流

都不受电子滤光器的控制，电子滤光器可以衰减源噪音的高频部分。这确保了准确消除噪音度所要求的快速响应。此外，检测电流的主要部分不流经任何电子元件。最后，通过将电阻器R211做成足够大，其存在于差异放大器的输入电路中而产生的额外噪音也会很小，试验发现，它低于检测器的散粒噪音。可以通过对光束进行准确的电子平衡使差异放大器212的输出为约为 $10\mu\text{A}$ 那么小。在对示例性试验样机的试验中，我们将改输出设置为约 $102\mu\text{V}$ ，这样，如果放大器212的 $G = 100$ ， V_D 约为 10mV 。样品和参考输出 $K'V_S$ 和 KV_R 都要足够大，以获得所需的反馈电路从而达到光电流的零输入。然而，在优选实施例中，所需电压小于 1V 。这样避免了对高清晰度数字化的需要。

图2A所示的电路适于使用扫描仪的场合，且光的波长在获得数据的过程中连续变化。在对每个离散波长进行测量之前，必须如上所述地对光束进行平衡。因为样品光束和参考光束的相对功率会在扫描的波长范围内变化，改变反馈电流的正负性的能力则是电路中所包含的一个理想的特征。图2B给出另一个优选实施例的检测电路，其中共同的元件用图2A中的附图编号进行标记。该电路适用于在单波长下操作的元件，如过滤器装置。用这种仪器，因为仅在一个波长下进行测量，故不必要改变反馈电流的正负性。在图2B中，通过开关206选择源自样品或参考的平衡电流，这样通过对开关206的设置，在任何给定的时间仅可得到单个极性电流。

我们在实验室研究中发现，当源噪音被消除后，热偏移变为主导因素。相应的，本发明的另一方面在于对差分光功率比下的热偏移进行限制。优选地，在数据获得过程中，将差分光功率比下的热偏移 $\Delta P/P_R = (P_S - P_R)/P_R$ 限定为低于 10^{-6} ，而数据获得过程在本发明或其一些方面的某些实际应用中可长达15分钟。相对差分电压比 $V_D/V_R = (V_S - V_R)/V_R$ 为 $\Delta P/P_R$ 的试验测量值，这样，试验所关注的是微分电压的稳定性。对于第一个优选实施例，确定并选择一些设计数据，来限制热偏移并保证高水平的差异稳定性。特别的，我们试图减少温度偏移，这样在测量的时间间隔内，第一个实施例中 V_D/V_R 的热导改变将约为 10^{-6} 或更少一些。这和在检测器散粒噪音极限的总噪音相一致。当想要测量 10^{-6} 的光功率变化时，下面给出的确定因子的优选就变得很重要。因为这些因子对人们检测约 10^{-4} 或更大的功率变化的能力产生的影响很小，所以人们还没有注意到热稳定性的重要性。对热偏移的分析需要用到许多热系数，当它们可以从文献中查到时，可直接使用文献中的数据，当无

法从文献中查到时,我们就对系数做合理的估计。在一些情况下,通过直接测量来得到所需的系数。本发明这部分的另一方面包括选择元件来对依据本发明应用的分光光度计的进行最优化。

分光器136是最可能造成差异不稳定性的光学元件。除了入射光束134的偏振外,分光比也非常容易受光的入射角和波长的影响。由 V_D/V_R 决定的入射角为 6×10^{-3} /度。这意味着,入射角仅0.001度的改变就会引起 V_D/V_R 改变约 6×10^{-6} 。因为存在温度导致的膨胀以及分光器固定器的弯曲,所以入射角很容易出现这样微小的变化。实际产生的所有变化的大小很大程度上取决于分光器支架的结构和材料。由实心钢块制成的相对大的支架137具有热稳定性和机械稳定性。试验样机中的分光器固定器为1/2''厚的铜板,3''高3''宽。

示例性试验样机中使用的干涉滤光器126的温度系数为 $0.023 \text{ nm}/^\circ\text{C}$,而对于绝缘分光器136,由其微分比 V_D/V_R 决定的波长为 $5 \times 10^{-4} \text{ nm}$ 。这给出了一个复合系数 $1 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。

温度的改变也会引起分光器136反射率的改变,它反过来在入射角为 45° 角时会对 V_D/V_R 产生约 $6.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 微小的影响。这是由温度导致的所使用光学材料折射率的改变所引起的。

对于使用液体样品的应用,温度对位于池固定器154和156内的液体池窗口的两个固-液交界面的折射率产生的影响,被认为是产生热偏移的一个因子。例如,硅/甲醇交界面反射率的温度系数是 $-1.45 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。因为每个池有两个表面,于是引入一个因子2,所以在相对差分电压比上转化为 $2.9 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 。固液界面处反射率的导热系数较大是因为液体的热膨胀系数较大。如果样品池的液体频繁更换,则不能通过使用两种同样的液体池来消除这种热偏移。这是因为,每次液体被更换,样品池的温度稳定性会受到不利影响,而参考室的温度稳定性则不会受到这样的影响。

温度的改变还会使两个检测器178和180的无照电流发生改变。由于图2A和2B中的优选实施例的检测电路的完善,检测器178和180的无照电流趋向于被消除。然而,检测器不匹配会减小消除的效果。在严重不匹配的情况下,剩余无照电流会有150pA大小。无照电流的温度系数为 $115\%/^\circ\text{C}$,在微分无照电流内会转化172 pA/ $^\circ\text{C}$ 大小。在示例性试验实施例中,光电流约为 $2.0 \mu\text{A}$ 。因此,检测器电流会在相对差分电压比 V_D/V_R 上产生 $8.6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ 的潜在偏移率。

在试验观测资料的基础上,并考虑到需要一个合理的时间进行测量(直至15分钟),我们提出一个优选实施例方案的最优化目标。发明人估计,与 1×10^{-6} AU的测量相符的最大允许的热偏移率约为 $0.001^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。通过精确的电热调节器获得我们的试验样机实施例的壳体内部多个位置的试验测量的温度偏移率,观测的热偏移率处于或低于这个优选极限。

本发明的另一方面在于元件的热稳定性。本发明实施例主要的被动热稳定性具有两个方面。在壳体内,元件由具有高热传导性的材料,如实心铝、钢、铜和其它金属制成。内部元件的热传递促进了本发明实施例内部的热平衡。另一方面是和外部环境相隔绝,通过减慢装置对周围环境的反应,使仪器不受周围环境变化的影响。装置配有具有大热容量的厚的底板,如一个由3/4英寸不锈钢板制成的厚的底板,它作为内部元件的热传递的基础。大体积的金属光学支架液具有大热容量和良好的机械稳定性。在示例性的试验样机中,支架为直接安装在底板上的约3/4'厚的实心钢块。在示例性的试验样机中,整个仪器(图1)的热容约为 $25\text{KJ}/^{\circ}\text{C}$ 。整个壳体由一层1/2英寸的商用的绝缘材料113进行隔热。这用于减慢装置对周围环境的变化的响应。正如上面所述,在示例性的试验样机中,内部热偏移率测量为 $0.001^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 或更小,根据分析,这就意味着样机具有在15分钟长的时间内,测量到光功率产生 1×10^{-6} AU(吸光度单位)变化的能力。在图1的优选实施例中,分区结构和安装在壁上的元件也有利于提高热稳定性。优选实施例包括六个分开的隔间160a-160f。分区有很多好处,可以直接和间接地减少热偏移的敏感性。首先,分区可以使一些光学元件安装于壳体壁上,这就提供了好的热接触和稳定性。壁122、128、148、162和176便于实现图1的优选实施例的目的。其次,它可使样品池和参考池在光学上相隔绝,使偏离光所产生的问题最小化。通过壁148、162和176可以很方便的实现这些目的。此外,壁和壳体的内表面优选涂覆吸光材料,如不光滑的黑涂料。

透镜、滤光器和镜子,如114、124、126、132、142、144、146、172和174的设置可防止因温度变化度引起的性能改变。光学元件的支架为实心的且体积大。大尺寸是为了在热膨胀情况下保证稳定性。分光器的固定器制成非常大,如3英寸的方形、1/2英寸厚,以使电压热偏移最小化。尽管分光器的精确温度系数还不清楚,但是分光器引起的微分偏移在15分钟内低于 1×10^{-6} 或者 $6.7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。

标准的硅光电二极管在可见光范围内（400-750nm）具有接近20%的反射率。经确定，从检测器表面捕获反射光是很有帮助的。传播回样品固定器154或参考固定器156的光会导致不期待的反射和散射。如果允许反射光传播回样品固定器或参考固定器154和156，就会产生池、透镜和检测器表面之间的多重反射。存在多重反射，导致这些元件中任一个元件重新定位的任何小的热变化都会妨碍对 10^{-6} 级别的光改变的检测。在优选实施例中对该问题的处理方式是对检测器表面的反射进行控制。反射控制的优选方式包括在一个与入射光不垂直的角度使样品检测器178和参考检测器180的表面成一条直线。

在优选实施例（图1）中，检测器的入射角为 45° ，这样，反射光的传播方向和入射光成 90° 。检测器的壳体182和184在一个合适的角度安装检测器，将反射光束186和188引入到相应的陷光器194和196内。可以采用处于足够将光引入陷光器的下限和使光被检测器收集的上限之间的角度。这些极限的值通过光束和检测器的横截面积来确定。反射光186和188由陷光器194和196捕获，陷光器内表面被涂成黑色。我们发现，在依据第一个实施例的试验样机中，具有反射控制和陷光器的检测器壳体对于获得再现数据是很重要的。检测器表面捕获反射光对于低于 5×10^{-5} AU的吸光度的测定很重要。所有类型的通过样品或参考的光束路径内的杂质或微粒都将导致干涉。象这里所使用的，杂质和微粒被确定为，包括例如，气泡、溶解气和灰尘。举个例子，如果在样品区域的光束横截面积约为5平方毫米（正如依据第一个实施例的试验样机中），任何横截面积大于5平方微米或直径大于2.3微米的颗粒都会产生大于 1×10^{-6} AU的干扰峰。在研究中我们发现，导致问题产生的空气传播颗粒通常在关闭腔室后的20分钟内沉降到样品腔室的底部。在依据第一个实施例的示例性样机的测试过程中，样品光束中所存在空气传播的灰尘颗粒导致在吸光度上出现一系列正的尖峰。灰尘的峰随着颗粒的沉降时间的延长而减小。另一方面，对于液体中的颗粒，因为存在布朗运动，故通常需要数小时才能使颗粒沉到池的底部。此外，任何温度的变化都会在整个液体池内使颗粒运动重新活跃起来。这对于在液体样品中检测很微弱的吸光度是一个很严重的问题。在我们的测试中，这些颗粒可以轻易产生 5×10^{-5} AU那么高的干扰。

在测试中，检测结果显示由于大气灰尘的存在，普通的带塞子的试管不适宜于检测低于 5×10^{-5} AU的吸光度，因为在清洗池或更换液体过程中灰尘随

时会进入试管内。而且，打开样品间往往会将大气颗粒引入到光学系统。实心金属体上的钻孔用作液体流的必经通道，且以开孔作为首选。除了灰尘引起的问题外，发明人同样说明了其它潜在的噪音源。例如，检测结果显示液流的温度可能与池温相差几度。常用石英池的导热性相对较差，因此通常需要五分钟或更长的时间以使液体温度恒定。本发明的另一方面说明了由灰尘/颗粒及池温度变化所产生的潜在噪音。

图3A和图3B给出了一个优选实施例的液体池。该池包括一个由具有大热容及良好热传导性材料制成的壳体302且该池内有一个封闭的液体传输系统。壳体如用于普通仪器，其对于多数有机溶剂同样应该是化学稳定的，如用于特殊用途则可仅对特定溶剂化学稳定。在池内壁涂一层薄的特氟龙或其它材料可增强其化学稳定性。在试验实施例中使用的是不锈钢体。

通过端盖308和310的衬垫固定的视窗304和306，同样应选择具有热稳定性和化学稳定性的材料制成。在示例性试验原型中，使用1/4"厚的光学片、熔融的石英圆盘作为窗口。窗口通过端盖（308和310）固定，在窗口与池体间、窗口与两个端盖间用薄的特氟龙衬垫作为密封。

光通过端口312和314进出池，并穿过池内的窗口304和306之间的通道限定的交互区。池有三个出口：底出口318、侧面出口320和排放口322。排放口322维持池内部压力与环境之间的平衡。排放口322通过配件324与管326（在示例性试验样机中，直径1/16英尺，不锈钢材质）连接，其终端有一个过滤器328（在样机中，1 μ m的过滤器）以防止空气中的灰尘颗粒进入系统。通过排放口设置的小窗330，可方便地监测池内的液位。尽管在自动化仪器中无需设置，但它在人工监测时十分有用。在自动化仪器中，液位是通过液体传送系统332和/或其它的电子液位监测方法来实现精确控制的。可以通过选择感应器，例如传导感应器进行液位监测。但选择必须仔细以避免对液体产生热效应。侧面出口320通过使用密封的液体传送系统332如注射器，用于样品进样。出口320连同液体传送系统332通过配件334和管336，以及过滤器338（示例性样机中，0.20 μ m特氟龙过滤器）来清除液体中的所有的残留颗粒。底出口318连接至一可控制的排空，如旋塞阀，该阀可实现池的排空。排空线通过管342和配件344连接。

优选的过滤方法使得可通过清洗程序对池内的颗粒进行有效地清除。在试验性样机中，发现通过初次对池进行5次或6次的清洗即可清除灰尘颗粒。

例如在商业实施例中，在设备安装时将进行这种清洗。此后，只要液体进样通过合适的过滤器，池将始终保持清洁。由于在“洁净”液体中的颗粒浓度非常低，每个过滤器可工作相当长的一段时间，而上述颗粒浓度可用特殊的仪器如化学分析仪测定出。图3所优选的池将安置在装置内，这使得在包括液体进样及排出操作的测量过程中可保持整体结构的密闭性。在只用作液体分析的商业实施例中，最好将池作为一个封闭系统永久的固定在室内，而由池的液体传送系统进样。整个图1中的优选实施例也最好有大的热容。最好使用大热容和良好导热性能的材料来制作图3中的样品池，以保持热稳定性。在示例性试验样机中，依据图3，池的容积大约为 2.6cm^3 ，而池的光学通径长度约为 1.0cm 。

对进入图3中样品池的液体进行过滤可消除灰尘和颗粒。然而，气泡和溶解的气体有可能产生噪音。本发明的另一方面在于从液体样品中消除溶解气体。这是通过在进入样品池前对液体进行脱气预处理来实现的，例如超声波处理。依据本发明的实际操作中，对于液体样品，最好将溶剂和待分析的溶液都进行脱气。脱气程序消除了溶解在溶液中的气体。由于在密闭系统中传送，通常图3的样品池不会出现气泡。当然，脱气程序同样可明显的消除气泡。

III 依据第一个实施例的试验样机的测试结果

发明人对试验样机进行了测试以证实本发明的诸多特点将提高灵敏度。如前所述，依据本发明的特殊制作的装置将产生更好的结果。噪音表现为相对快的随机波动和相对慢的偏移。两类噪音相似但出现在不同的时间范围。

A. 第一个样机测试——仪器噪音级别

图4给出帕金-埃尔默 λ -14紫外-可见分光光度计所展示的吸光度单位的噪音级别。利用将波长设置为 633nm 且时间常数为1秒的时间驱动器来记录数据。没有放入样品及参考池，因此图显示的是仪器的基础噪音。显示的 $2.5 \times 10^{-5}\text{AU}$ 标准偏差噪音级别与公布的商业用分光光度计的噪声规定相符。我们发现所测噪音级别随时间在 2.5×10^{-5} 与 $4.5 \times 10^{-5}\text{AU}$ 之间变化。图4中可清楚的看到数字转换器有限的分辨率。噪音不规则地呈高斯分布，通过仔细分析图4，能看出可能由相对慢偏移所导致的噪音。

图5给出示例性样机的对应平面图，其数据基本上是在相同条件下(633nm 和0.3秒时间常数)获取的。图5中的刻度比图4的小100倍。两图的比较

显示本示例性样机装置的噪音级别比商业用仪器的小约100倍。如果对样机的时间常数设定为1秒，噪音级别将更低。此外，由于装置的噪音级别很低，发明人预计它可能可以测定接近 1×10^{-6} AU的吸光度值。

图5中的标准偏差噪音级别为 3.0×10^{-7} AU，而两个检测器总的散粒噪音的标准偏差经计算等于 2.4×10^{-7} AU。因而所检测的噪音基本处于散粒噪音的极限。由于源噪音约 2×10^{-5} AU而散粒噪音为 2.4×10^{-7} AU，假设光束的不均衡性是1%，源噪音将被消除至散粒噪音的极限。这显示无需对光束进行临界平衡调节，只要将其平衡至0.1%即可保证相对于散粒噪音，源噪音可忽略。

B.第二个试验样机测试——尼罗河蓝溶液的液体样品

本测试中，测定了 5×10^{-10} M的尼罗河蓝甲醇溶液的吸光度值。依据图3A和3B构建的液体池在试验中用来盛装液体。该池路径长度为1.9cm，测量是在633nm及0.3秒时间常数的条件下进行的。光束的平衡是通过结合使用衰减光束的透明玻璃片、衰减器164（图1）的调节及P205（图2）的调节来实现的。

比尔-朗伯定律表明 $A = -\log T$ ，其中 $T = Q/Q_0$ ，除所分析的化学物的吸收外，它需对所有的光损失进行校正。如前所述计算该项， $Q_0 = V_{D0}/V_{R0} + 1$ 且 $Q = V_D/V_R + 1$ 。由于 $A = -\log(Q/Q_0) = -\log Q + \log Q_0$ ，可认为 $-\log Q_0$ 为一个基线，它可通过将纯甲醇（溶剂）放入样品池并测定 Q_0 得到。测定前，样品池需用纯溶剂多次清洗以消除池内残留杂质，尤其是可悬浮灰尘及颗粒物。清洗充分后，可测定出 Q_0 ，则可算出 $-\log Q_0$ 。原则上，基线值可以为零。对于充分平衡的样品和参考光电流是这种情况， $V_D = 0$ ， $Q_0 = 1$ ， $-\log Q_0 = 0$ 。实际上，充分平衡光电流仅仅可以保证消除适当的噪音，这样 V_D 值小，但不为零， $Q_0 \neq 1$ ， $-\log Q_0 \neq 0$ 。其次，用尼罗河蓝溶液多次清洗池后，通过样品池内的溶液确定 Q 值，并计算 $-\log Q$ 。最后，用池内的甲醇再次确定基线和 $-\log Q$ ，以确保有很少或没有基线漂移。

图6给出其结果。标记为“A”的区域为用甲醇测定的 $\log Q_0$ （基线）测量值，区域“B”为用尼罗河蓝溶液测定的 $\log Q$ 测量值。吸光度等于区域A和区域B读数的绝对误差，其值同依据比尔-朗伯定律的尼罗河蓝浓度成比例。在图6中，所有的数据点减去 $-\log Q_0$ ，这样，基线A的读数等于零吸光度（这需要定义），基线A的读数等于1.9厘米路径长 5×10^{-10} M的尼罗河蓝溶液的吸光度，其中除去了所有的干扰。

发明人发现,如图6所示,当测定液体时,存在如图5所示的高于仪器固有级别的额外噪音。我们认为,为了得到仪器的绝对噪音级别,必须谨慎的最小化三个噪音源:(i)空气传播的灰尘,(ii)悬浮在液体中的颗粒及(iii)溶解的气体。用 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器去除悬浮在液体中的颗粒;这样,额外的噪音就源于液体中溶解的气体。因为实验是在没有打开腔室的情况下而直接向池内注入液体来进行的,所以图中没有显示由空气传播的灰尘颗粒所导致的噪音。

如前面提到的,我们还确定,在进行分光光度测量之前,通过去除液体中溶解的气体可以减小噪音级别。在样机试验中,可以通过将含有液体的玻璃瓶放置在超声清洁单元内5分钟来完成。实际上,溶剂和分析溶液都必须被脱气。

C第三个样机试验——未过滤的尼罗河蓝溶液

我们通过研究标准的商业用硅玻璃管内的未过滤液体来测试颗粒的干扰作用。图7给出没有使用 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器过滤的 $5\times 10^{-10}\text{M}$ 的尼罗河蓝甲醇溶液的测试结果。池的路径为1.0厘米。很明显,存在较高的整体噪音和较大的噪音峰。因为实验是在没有打开腔室的情况下而直接向池内注入液体来进行的,所以该图中没有显示空气传播颗粒所导致的噪音。

D第四个样机试验——具有尼罗河蓝涂层的玻璃滑片的研究

准备一个具有尼罗河蓝涂层的玻璃滑片来检查空气传播的灰尘的影响。该测试使用一个两边均涂有 1.2×10^{11} 分子/平方厘米级别的尼罗河蓝染料亚单原子层的光学质量的石英滑片。用一个干净(无涂层)的光学质量的石英滑片作为参考。因为不是液体样品,就不需要考虑溶解气体和悬浮颗粒所产生的问题。图8给出结果。附有涂层的滑片吸光度值约为0.00003AU。很明显,除了空气传播颗粒所引起的一些大的正向噪音峰外,整体的噪音比图7所示的噪音低的多。无论何时,只要打开样品室比如更换滑片,就会将空气传播颗粒引入样品室。噪音较少的原因是样品不是液体的,因而没有气泡。

IV第二个优选实施例,多波长分光光度计

第一个实施例关于噪音减小/增大灵敏度的特点可应用到很多仪器中。由于技术工人明了第一个实施例综合特征的一般应用,及其任一特征的独立性,因此此处就不一一举例了。图9给出第二个优选实施例,我们将对其为第二类基础仪器提供了优选方案进行讨论,该类基础仪器具有测定一段波长

的能力。图1所述的第一个优选实施例使用了过滤器，该过滤器使得测定可以进行，且每次仅使用一个过滤器。第二个优选实施例是具有可扫描一段波长功能的装置。为了实现此功能，该装置须接受单色仪的光输出。除非有特殊说明，第二个实施例应具有第一个实施例的未注明特点。

图9所述实施例的热恒定主要是通过整体实心金属壳体900来实现的。其使用了具有良好导热性的材料，如铝。将一段中空的900A切开一定的形状和深度，以安装和放置设施组件。用固体金属材料的盖板（未给出）封住壳体900，该室每个面包括盖板在内都是绝热的。室900的整体结构使其具有出色的机械稳定性。整体实心金属壳体可在紧凑的结构中实现热聚集，因此可使装备的体积比图1所示的更小。如图9所示，可选组件间的间距是示例性的，整体壳体容许缩短光学路径长度且此时同样可获得本发明的稳定性。经测定，依据第二个实施例的试验装置的热偏移 $<0.0005^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

来自单色仪的单色光通过光学纤维901和带有孔903的适配器902后，进入壳体900。光束904通过校准透镜905，经校准的光束以 45° 的入射角度穿过分光器907后，产生透射光909和反射光908。光束909以 45° 的入射角度穿过第二分光器910后，产生透射光911和反射光912。分光器910与分光器907相同。光束911被陷光器913所俘获。相似的，光束908以 45° 的入射角度穿过相同的第三分光器914后，产生透射光915和反射光916。壁900b经机加工后可精确的安装分光器907、910及914并使其入射角度为 45° 。光束916被陷光器917所俘获。在该点上，光束912与915应十分匹配（相同的相态、强度、极性）。这种分光器的布置可获得相匹配的，波长范围从紫外到远红外的十分宽的光束。然后光束通过聚焦镜918和919，聚焦透镜将光束920和921聚焦到样品池固定器922和参考池固定器923。经过聚焦透镜924和925再聚焦的光束，进入检测室928和929，并在那儿穿透检测器926和927。分光器更适宜于安装在固体金属壳体900的壁结构900b上。透镜固定于安装在底板上的固定器上。这使得热传导性和机械稳定性均较好。另一个方案是将预定狭槽作为中空部件900a的一部分，例如在壁900b上，并安装透镜。来自检测器表面的反射光进入检测室的930和931部分并在此被俘获。检测器光电流通过传导器932和933后进入检测电路934，并在此经处理转化为电压输出935。

在第二个优选实施例中三个分光器将导致最初的光功率损失一半以上。准确的损失量取决于分光器的特征参数。为使光损失最小化，应使用

具有50/50 (T/R) 分光比率的商业用分光器。除了光强损失的因素, 采用三个相互匹配的分光器还是具有突出优点的, 比如在所有波长范围内的两束自然光其强度均相等, 如: $P_{915}=P_{906}R_{907}T_{914}$ 且 $P_{912}=P_{906}R_{907}T_{910}$, 而对于反射光部分, $R_{907}=R_{910}=R_{914}$, 对于透射光部分, $T_{907}=T_{910}=T_{914}$ 。另外在所有波长范围内的光束还具有相同的偏振性和相态。这就极大地简化了光束平衡的问题。我们进行的初步测量和计算显示在现实条件(机械容受性及商业用分光器)下, 波长范围从紫外到红外时, 光束强度彼此间仅相差不到0.5%, 这就足以消除源噪音至散粒噪音极限以下。图2B给出优选检测电路, 当光束具有相同强度时, 该电路工作最佳。

可从市场购得的镜面棱镜可以在第二个优选实施例中用作三个分光器的替代物。通过使用镜面棱镜, 经校准的光束被棱镜的两个镜面反射后分为两束强度相同的光束。这两束光的夹角是 180° , 因此若想使其平行, 必须使用两个额外的反射镜使其改向。由于顶点光的潜在散射性, 镜面棱镜的该部位通常被遮蔽, 无法接触光束。可通过移动棱镜或合理的放置孔来调节光束的强度比。然而, 根据我们的经验, 我们认为对于热偏移, 本项调整比采用三分光器的调整更易被接受。

V 示例性附加实施例及应用

A. 调节

可有两类调节方法: 使用断路器的源光束振幅调节、源频率的调节。通常, 本发明不使用其中的任一种调节方法, 因为切断光束效果甚微或没有效果, 而源频率的调节则过于昂贵。然而, 有些情况下, 切断光束源是必要的, 如将本发明应用于原子吸收。

B. HPLC检测器

高效液相色谱流出物的分析是本发明理想的示例性应用。用白炽光源或用滤镜或单色谱可提供选择波长的必要范围。流体导入后经换热器恒定温度以消除热偏差。HPLC的流速可在 $0.1 \sim 10\text{mL/min}$ 之间, 但典型的流速为 2mL/min , 此时流速足够慢使得恒温容易实现。恒温后, 液体将进入样品池, 使用噪音消除电路可检测到更低的噪音级别。

C. 空气中传播粒子的检测器/分析仪

本发明的另一示例性应用是对空气中传播粒子进行分析。空气中传播粒子的分析可用于天气的研究, 科学分析, 对包括生物危险物的危险物的检测。

大气中含有特定颗粒尺寸的生物危险物如炭疽细胞时将尤其危险。当人体暴露于该大气时，如受感染，通常在潜伏期内无症状。这将导致两个不幸的结果。首先，受感染者将在不经意间传播该疾病，其次，他将无法接受非常关键的早期治疗。为避免出现上述情形，检测出，并尽可能早的检测出危险大气中的物质就显得十分重要。因此希望出现类似“烟感报警器”的东西。

如果该装置能测定大气中颗粒的直径就更优选了。颗粒直径在某特定范围时其危害性尤其大。大气将被连续检测且可检测单个颗粒。通过一段时间后，可测出粒径分布，它作为基线显得很重要。

依据图1或9的样机仪器可测出横截面积小于 $1\mu\text{m}^2$ 的大气灰尘颗粒，而且，颗粒的横截面积可通过计算颗粒“噪音”的高度得到。这就获得了检测颗粒直径的方法。影响颗粒直径最小检出限灵敏度的因素有两个，一个因素是噪音级别背景，有必要如前述本发明第一个实施例中那样最大限度的降低噪音，同样应注意的是，可通过使用更强的光源而减小相对噪音级别，从而可将散粒噪音极限降到最低，这是因为相对散粒噪音与（源强） $^{-1/2}$ 成正比。这样，由于其相对高的源强，激光源用于该用途将十分有用。另一个因素是光束的横截面横贯样品池。由于光束被聚焦后变细，受阻光/通过一给定尺寸粒子的发散光的量将增加。结果是颗粒尺寸的检出限将降低。在这方面激光是理想的光源，因为它可轻易的被聚焦至非常小。如果能连续测定颗粒的尺寸及数量，可用分配参数来定义常见背景。偏离背景意味着潜在的威胁。

在检测分析时同样能区分生物颗粒和非生物颗粒。一束通过大气中颗粒的光将被弹性（瑞利）和拉曼散射。瑞利散射取决于颗粒的截面积，截面积越大，光被散射的部分就越多。散射还取决于颗粒本身，因此有机颗粒的散射截面与同粒径的无机颗粒的不同。通过在与光束相垂直的轴上放置检测器，就可以很轻易地检测到颗粒的瑞利散射，同时可如前所述检测出颗粒的粒径。通过这些数据，可测定出被绝对颗粒截面积标准化的散射光强度。在此基础上，可区分生物颗粒/非生物颗粒间的差别。同样可检测到拉曼散射，它也同样可用于区分生物颗粒/非生物颗粒。对于监视仪，须确定拉曼散射的特定波段。通过对可得到的特定数据的分析，可确定以下内容：1.颗粒粒径分布参数；2.被绝对颗粒截面积标准化的瑞利散射强度；及3.一个或多个拉曼波段的强度。从这些数据中可以知道何时会出现潜在生物威胁（病原体的存在）的高几率。

图10给出了一个示例性的优选实施例的特定应用。第三个实施例与第二个实施例相似，有一个实心的壳体1000，被做成可放置组件的中空部分1000a，供分光器安装的壁结构1000b，并拥有和第二个实施例一样出色的光学稳定性。现在参考图10，一束激光1001作为光源被支座1002支撑着。激光通过光束扩大器1003及孔1004。光束1005穿过分光器1006后被分为两束光。透射光1007穿过分光器1009而反射光1008穿过分光器1013。透射光1011和反射光1014分别在相应的陷光器1012和1016中被俘获。光束1010和1015通过相应的透镜1018和1017。聚焦镜在石英池1019和1020的中心将光束沿着一维方向聚焦。开放部分1021和1022容许空气通过仪器。两个池产生的光束均穿过安装在壳1025和1026上的检测器1023和1024。在壳上安装了陷光器1027和1028以捕获从检测器表面反射的光。池1019产生的散射光穿透检测器1034和1038，池1020产生的散射光穿透检测器1032和1036。

开放部分1021和1022的设置方式使得空气可沿与透射光和散射光的轴相垂直的轴通过池1019和1020。经聚焦的光束在池中的截面是一条窄缝，它与空气流的轴垂直，因此通过池的颗粒穿过滑片的长轴。池1019作为样品池而池1020作为参考池，因此可用如图2所示类型的电路进行激光噪音的消除。

安装在池1019上的两个检测器之一将用于检测来自受监测空气样品的瑞利散射（Rayleigh scattering）。安装在池1020上的类似检测器将用于检测来自参考空气样品的背景瑞利散射。这可从普通大气标准获取。由两个检测器输出的光电流之间的差异将经过差异放大器（图2中的212）放大，这样就可以检测到大气中的颗粒。此外，由空气分子所产生的背景散射干扰也将被消除。

安装在池1019和1020上的第二组检测器将用于监测拉曼散射。拉曼检测器将配备恰当波长的干扰过滤器。由样品检测器和参考检测器输出的光电流之间的差异将经过另一差异放大器进行放大，这与前述检测锐利散射是一样的。如需要，池内可在与激光束垂直的轴上安装多个拉曼检测器。如前所述，可用检测器/分析仪电路1031产生的电流来测定颗粒的粒径及散射光强度。当检测到异常时，该装置将发出多种报警输出。例如，将发出现场报警1041。数据也可传送到本地计算机1042中以进行记录和分析。这些数据另一种的可能用途是，数据/报警将被传送到国家生物防卫网络1043。

已给出并说明了本发明的多种实施例，因此可认为其它的修改、替代及

更换显然只是技术上的一般调整。这些修改、替代及更换都未超出由权利要求限定的本发明的精神及范围，如所附的权利要求所述。

本发明的各种特征将在所附的权利要求中予以阐述。

图 1

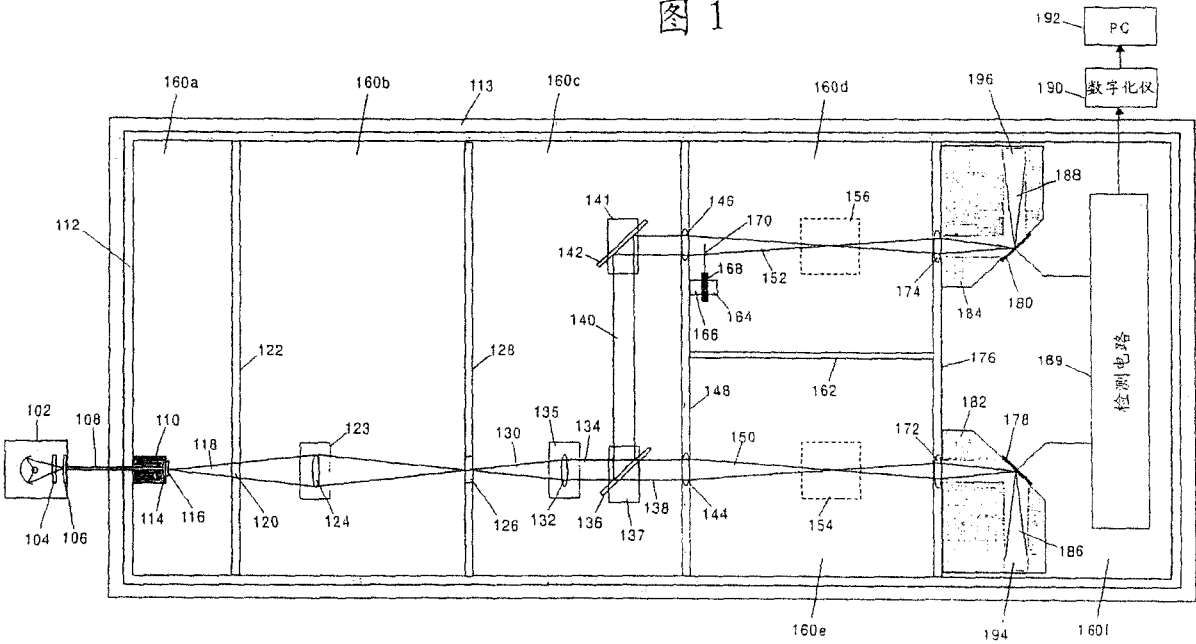


图 2A

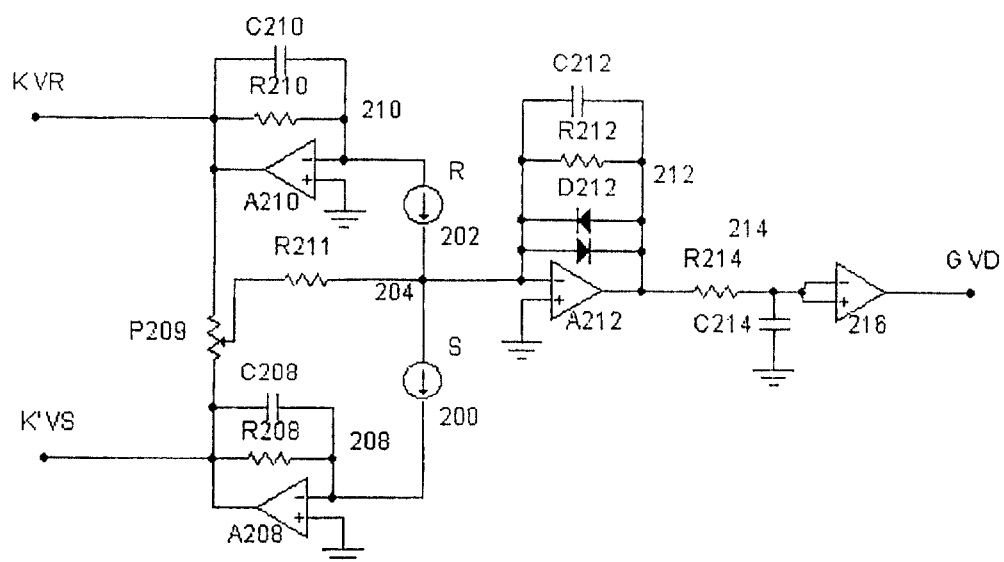
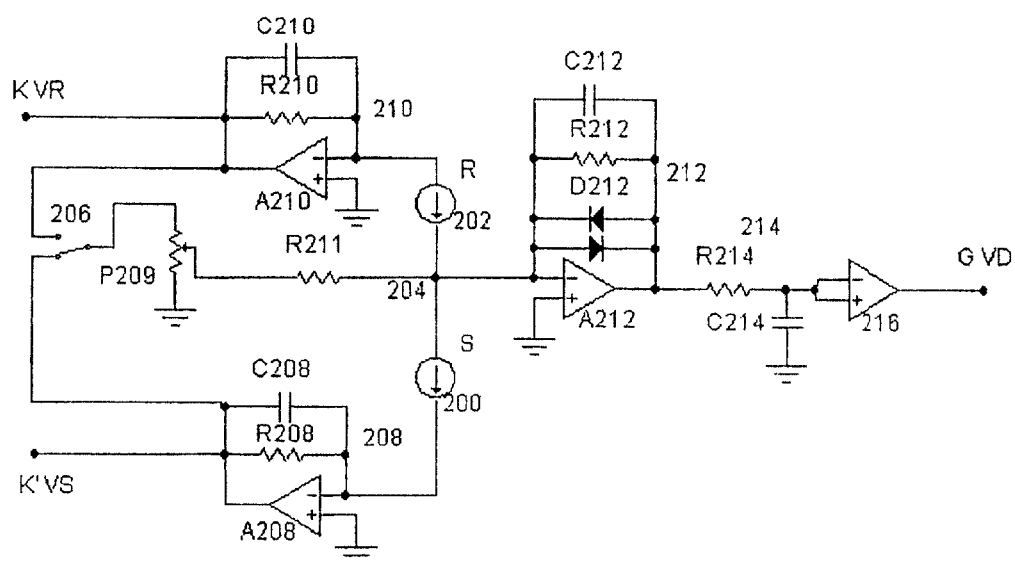


图 2B



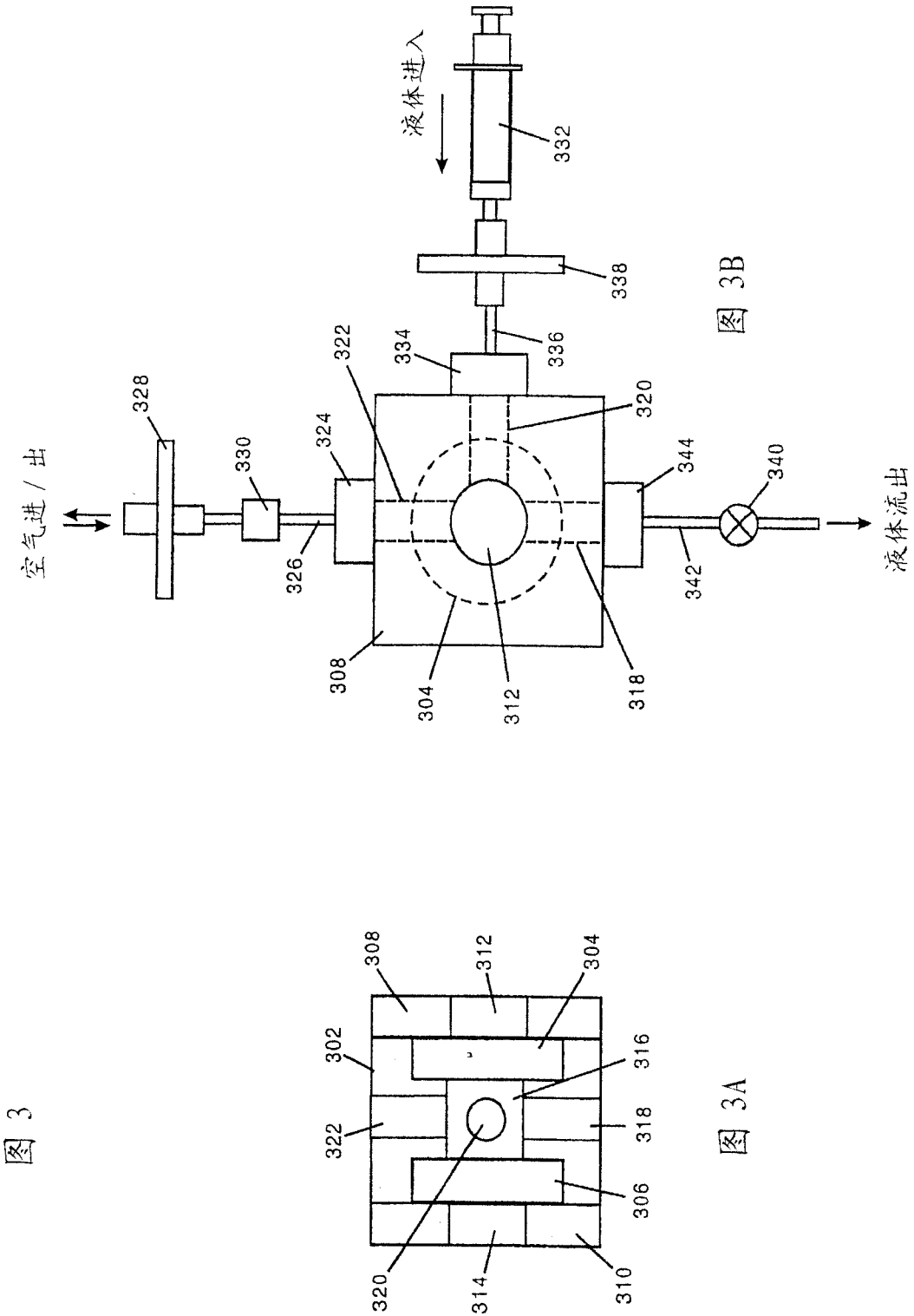


图 3

图 3A

图 3B

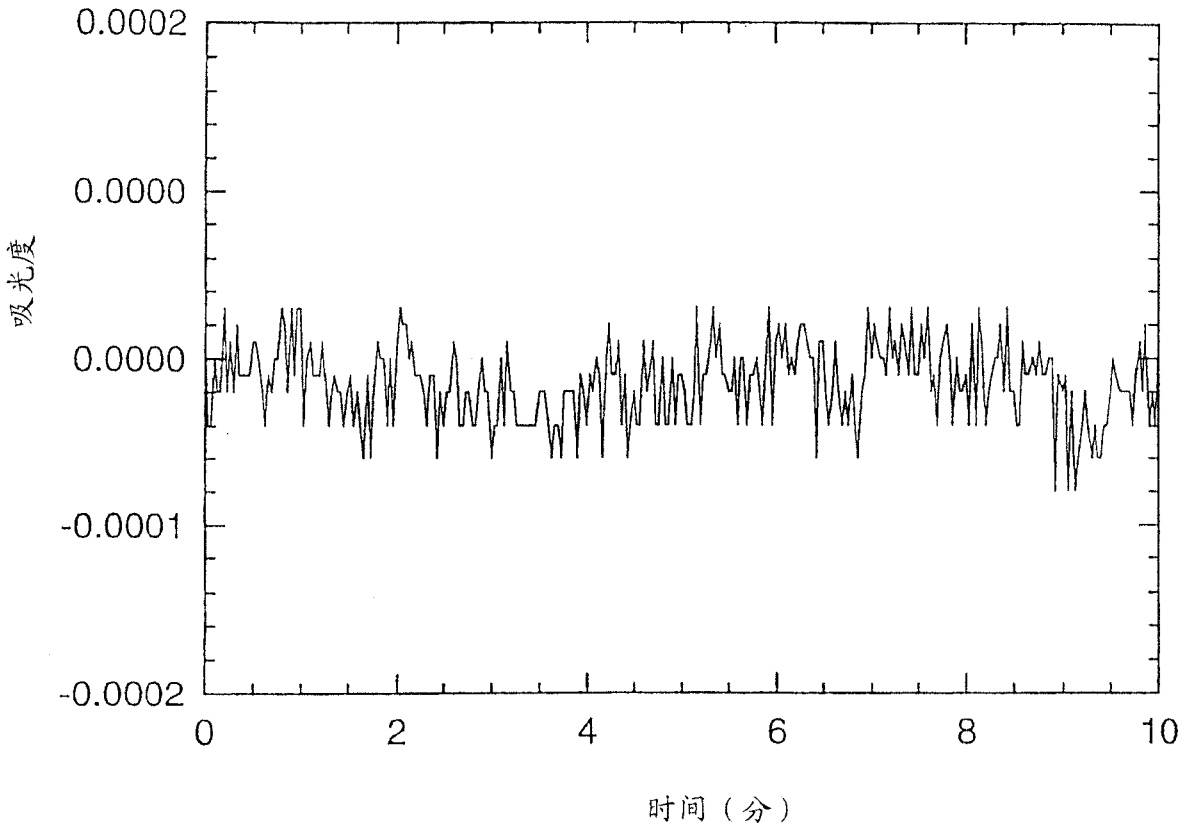


图 4

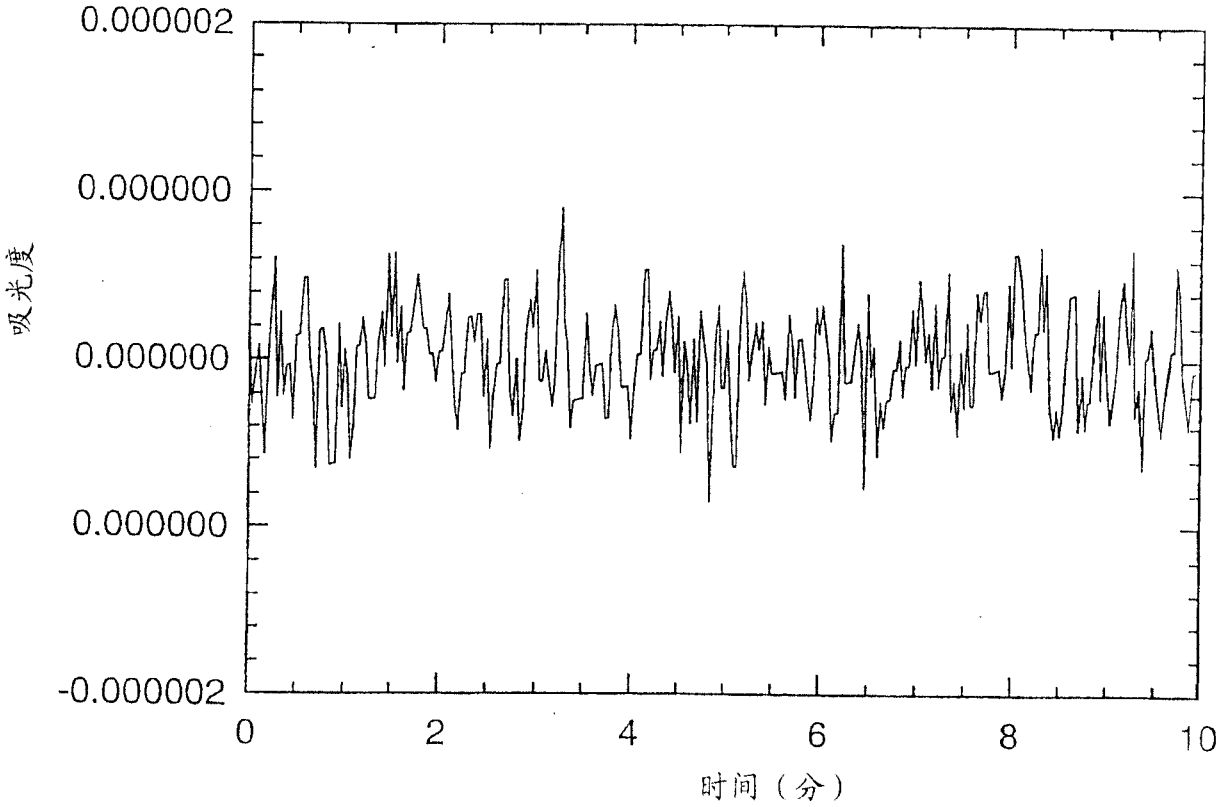


图 5

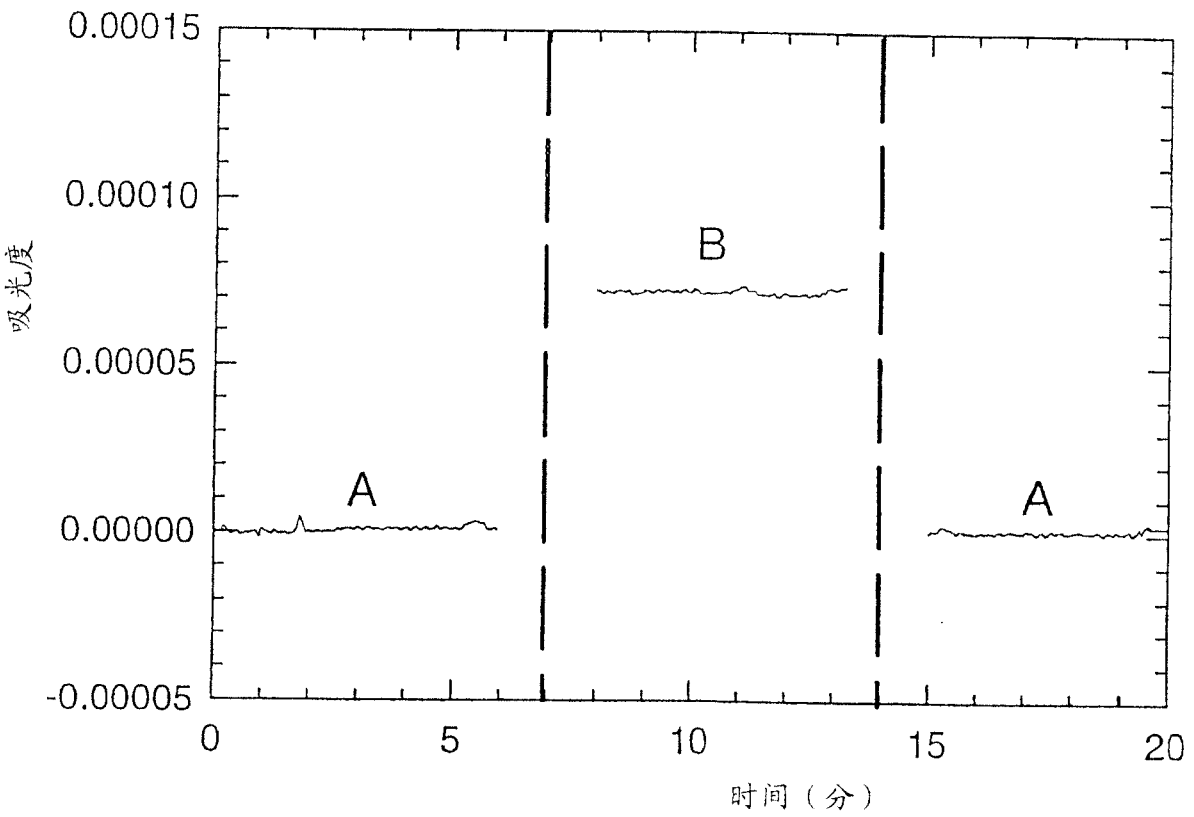


图 6

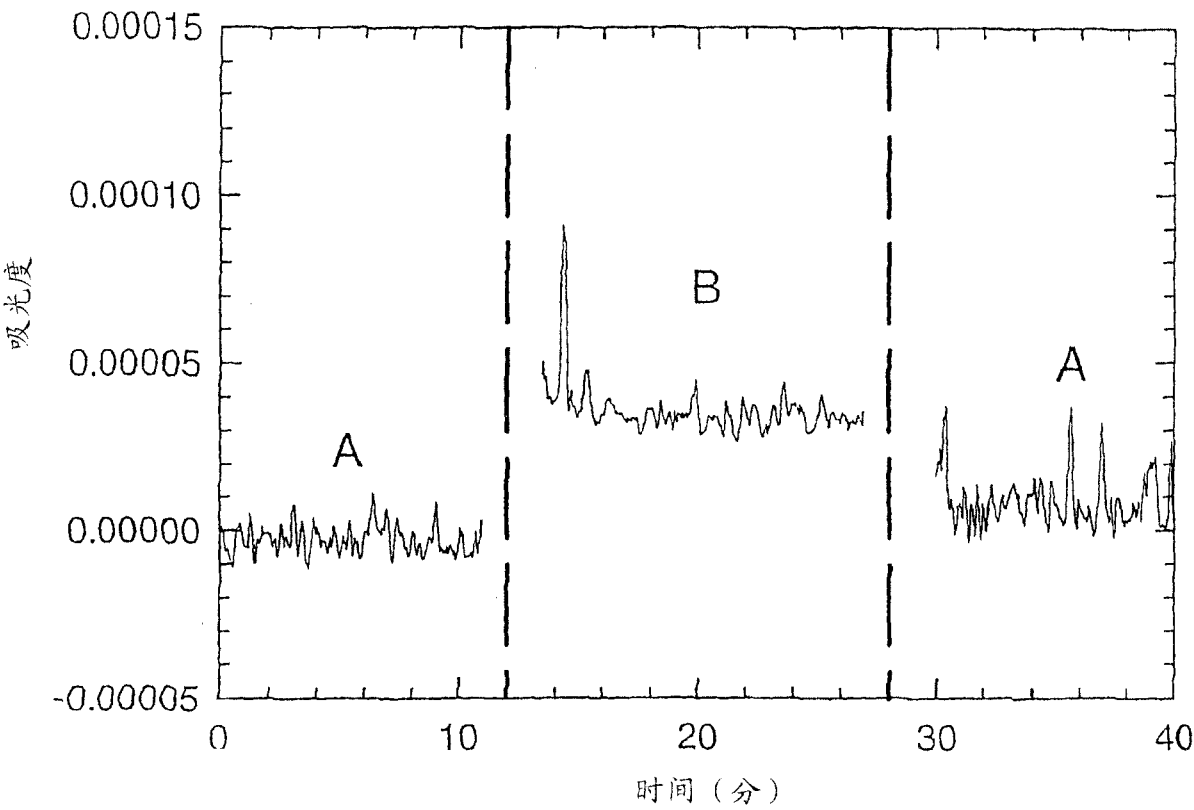


图 7

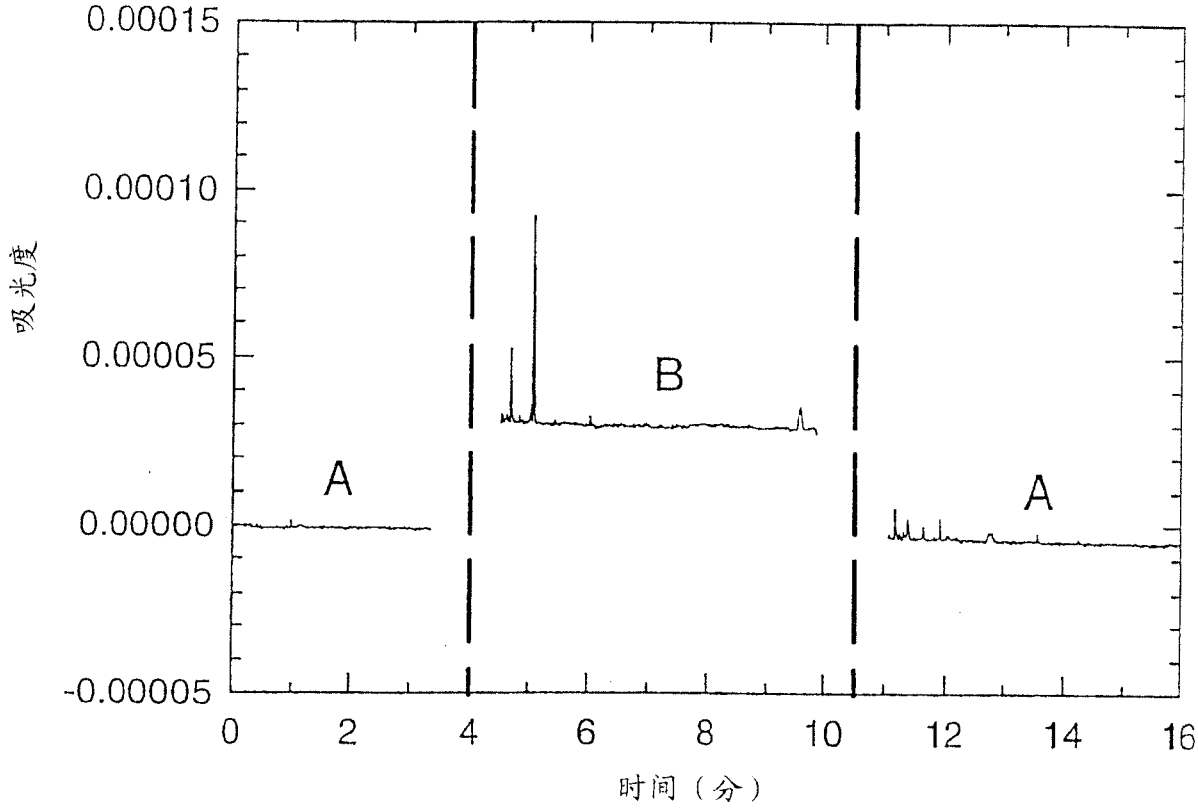


图 8

图 9

