

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193313.2

[45]授权公告日 2002年2月20日

[11]授权公告号 CN 1079533C

[22]申请日 1995.5.15 [24]颁证日 2002.2.20

[21]申请号 95193313.2

[30]优先权

[32]1994.5.27 [33]US [31]08/250,396

[86]国际申请 PCT/US95/05991 1995.5.15

[87]国际公布 WO95/33189 英 1995.12.7

[85]进入国家阶段日期 1996.11.27

[73]专利权人 伊斯特曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 丹尼尔·查尔斯·阿斯米尔

布芮达·阿谢克·加拉

文森特·阿尔特·尼塞里

[56]参考文献

APPLIED SPECTROSCOPY SPECTROSCOPY VOL. 42, NO. 8
1989. 1. 1 MANN ET AL . THE USE OF FOURIER DECON-
VOLUTION, ETC

APPLIED SPECTROSCOPY VOL. 42 NO. 8 1988. 8. 1 MICHAELIAN ET AL . DECONVOLUTION OF INSTRUMENTAL BROADENING, ETC

审查员 李璐

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

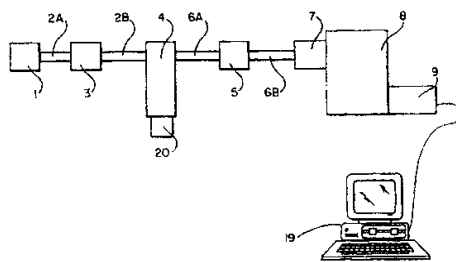
代理人 程伟

权利要求书 6 页 说明书 21 页 附图页数 10 页

[54]发明名称 喇曼光谱测定仪和方法

[57]摘要

本发明提出了一种可以测量并且补偿其中的变化的喇曼光谱测定仪,它由以下几个部分组成:单色光辐射源;同时辐射样本和参考物质的装置;同时在多个波长处获取样本的卷积喇曼光谱和参考物质的卷积喇曼光谱的装置;以及确定卷积光谱的卷积函数,并应用卷积函数来调整样本的卷积喇曼光谱以由此产生样本的标准喇曼光谱的装置、本发明还提供了一种获取样本的标准喇曼光谱的方法;此方法包括以下步骤:(a)用单色光辐射源同时辐射样本和参考物质;(b)同时在多个波长处获取样本的卷积光谱和参考物质的卷积光谱;(c)选择参考物质的标准光谱;(d)由样本的卷积喇曼光谱,参考物质的卷积光谱,和参考物质的标准光谱确定卷积光谱的卷积函数;和(e)运用卷积函数来调整样本的卷积光谱,以由此产生样本的标准喇曼光谱。



ISSN 1008-4274



权利要求书

1. 一种可以测量并且补偿在仪器中产生的变化的喇曼光谱测定仪，包括基本单色光的辐射源，其特征在于：
可同时用所述辐射接触样本和参考物质的装置；
在多个波长处同时获取所述样本的卷积喇曼光谱和所述参考物质的卷积光谱的装置；以及
由所述卷积光谱和所述参考物质的标准光谱决定所述卷积光谱的卷积函数，并应用所述卷积函数来调整所述样本的所述卷积喇曼光谱以由此产生所述样本的标准喇曼光谱的装置。
2. 根据权利要求 1 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的辐射源是激光器。
3. 根据权利要求 2 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的激光器是二极管激光器。
4. 根据权利要求 3 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的二极管激光器是多模二极管激光器。
5. 根据权利要求 1 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的样本的卷积喇曼光谱包括所述参考物质的卷积喇曼光谱。
6. 根据权利要求 1 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的可以同时辐射接触所述样本和所述参考物质的装置是光学探头。
7. 根据权利要求 6 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的光学探头包括至少有一根光纤。

8. 根据权利要求 7 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的光学探头还包括一个放置所述参考物质的窗口或单元。
9. 根据权利要求 1 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的在多个波长处同时获取所述样本的卷积喇曼光谱和所述参考物质卷积喇曼光谱的装置包括一个和多通道阵列探测器一起使用的摄谱仪。
10. 根据权利要求 9 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的多通道阵列探测器是一个光电二极管阵列，一个增强型光电二极管阵列，一个电荷耦合装置，一个照相胶片，一个光导摄像管，或一个电荷注入装置。
11. 根据权利要求 10 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的多通道阵列探测器是一个电荷耦合装置。
12. 根据权利要求 1 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的在多个波长处同时获取所述样本的卷积喇曼光谱和所述参考物质卷积光谱的装置包括带有一个具有一系列窄缝的可移动屏蔽装置的一个干涉仪或一个色散光谱仪。
13. 根据权利要求 1 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的用以确定所述卷积喇曼光谱的卷积函数并应用该卷积函数到所述样本的卷积喇曼光谱以产生所述样本的标准喇曼光谱的装置包括一个傅立叶变换算法或一种迭代计算。
14. 根据权利要求 13 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的装置包括一个傅立叶变换算法，该算法用于所述样本的卷积喇曼光谱、所述参考物质的卷积光谱、以及所述参考物质的标准光谱。

15. 根据权利要求 1 所述的喇曼光谱测定仪, 还包括将辐射分成至少两束光束的装置。
16. 根据权利要求 15 所述的喇曼光谱测定仪, 其中所述的用于将辐射分成至少两束光束的装置包括熔合的光纤光束分束器、棱镜、或者半银反射镜。
17. 根据权利要求 16 所述的喇曼光谱测定仪, 其中所述的光束分束器包括熔合的光纤光束分束器。
18. 一种获取样本的标准喇曼光谱的方法, 其特征在于包括以下步骤:
 - (a) 用基本单色光辐射源同时辐射所述样本和参考物质;
 - (b) 同时在多个波长处获取所述样本的卷积光谱和所述参考物质的卷积光谱;
 - 5 (c) 选择所述参考物质的标准光谱;
 - (d) 由所述样本的卷积喇曼光谱和所述参考物质的卷积光谱以及所述参考物质的标准光谱确定该卷积光谱的卷积函数; 以及
 - (e) 运用所述卷积函数来调整所述样本的卷积喇曼光谱, 以由此产生所述样本的标准喇曼光谱。
19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中所述的辐射源是激光器。
20. 根据权利要求 19 所述的方法, 其中所述的激光器是二极管激光器。
21. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中所述的二极管激光器是多模二极管激光器。

22. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述的样本的卷积喇曼光谱包括所述参考物质的卷积喇曼光谱。
23. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述的参考物质的卷积喇曼光谱包括样本溶剂的卷积喇曼光谱。
24. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述的参考物质的卷积光谱包括弹性散射辐射。
25. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述的参考物质包括钻石。
26. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述的在多个波长处同时获取所述样本的卷积喇曼光谱和所述参考物质的卷积喇曼光谱是通过带有多通道阵列探测器的第一个摄谱仪实现的。
27. 根据权利要求 26 所述的方法，其中所述的多通道阵列探测器包括一个电荷耦合装置。
28. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述的对所述参考物质的标准光谱的选择是通过以前获取的所述参考物质的卷积光谱的乘积取平均实现的。
29. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述的对所述参考物质的标准光谱的选择是通过以前获取的所述参考物质的光谱进行调整实现的。
30. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述的卷积函数的确定是通过傅立叶变换算法实现的。

31. 根据权利要求 26 所述的方法，其中所述的参考物质的标准光谱是用第二个摄谱仪获取的。
32. 根据权利要求 1 所述的喇曼光谱测定仪，包括：
- 一个光学波导；
 - 一个辐射过滤器；
 - 一个光学探头；
 - 5 一个摄谱仪；
 - 一个可以同时多个波长处监控所述样本的卷积喇曼光谱和参考物质的卷积光谱的探测器；以及
 - 一台带有所述卷积光谱和所述参考物质的选择的标准光谱确定所述卷积光谱的卷积函数的数学例程的计算机，该卷积函数然后用于
 - 10 调整所述样本的卷积喇曼光谱，由此产生所述样本的标准喇曼光谱。
33. 根据权利要求 32 所述的喇曼光谱测定仪还包括一个光束分束器。
34. 根据权利要求 32 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的辐射源是激光器。
35. 根据权利要求 34 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的激光器是多模二极管激光器。
36. 根据权利要求 32 所述的喇曼光谱测定仪，其中所述的光学探头包括至少一根光纤。

37. 根据权利要求 33 所述的喇曼光谱测定仪, 其中所述的光束分束器包括熔合了光纤的光束分束器。
38. 根据权利要求 32 所述的喇曼光谱测定仪, 其中所述的摄谱仪是一个色散摄谱仪或傅立叶变换干涉仪。
39. 根据权利要求 32 所述的喇曼光谱测定仪, 其中所述的探测器是多通道阵列探测器或复合探测器。
40. 根据权利要求 39 所述的喇曼光谱测定仪, 其中所述的多通道阵列探测器是一个电荷耦合装置。

喇曼光谱测定仪和方法

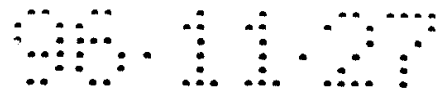
本发明所属技术领域

本发明涉及光谱测定技术，尤其涉及到一种可以测量并补偿在系统中的变化的标准喇曼光谱测定仪。

5 本发明的背景技术

在分析实验室中，为了测量物质的物理和分析属性所使用的光谱测定技术已是一门很健全的技术了。喇曼光谱测定正是这样一种技术，它可以提供有关化学物质的组成和分子结构的定性的和定量的信息。当入射的辐射粒子接触物质表面时，它要经历一种叫做散射的处理。散射辐射可能是弹性散射，其中，散射辐射的入射波长没有改变；散射辐射也可以是非弹性散射，其中，散射辐射的波长和入射辐射的波长不一样。在非弹性辐射散射的一种形式中（称为喇曼散射），入射光子在散射过程中要么获取一定的能量，要么失去一定的能量。散射辐射和入射辐射中的这种能量的差异通常称为喇曼转换（Raman Shift）。由此产生的喇曼转换光谱可以提供不同的分子振动能级，并将其转换成所要研究物质的化学的和分子的信息。

喇曼散射的效应是非常微弱的；典型地，在成千上万的弹性散射光子中，只有极少的喇曼散射光子。这种存在于大量的弹性散射信号中的少量喇曼信号对于收集有用的喇曼光谱的任何光谱仪的设计提出了迫切的需求。



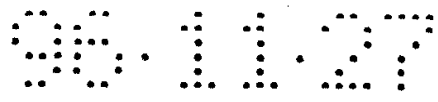
许多辐射源可以在物质表面产生喇曼散射。对于分析测定，这些辐射源需要发出高强度的单色光辐射，在这一点上，激光器很适合做辐射源。美国专利 No. 3,556,659 描述了一种喇曼光谱测定仪，在这中仪器中，装在试管中的样本被放置于试管轴心位置的激光辐射源辐射。

- 5 激光辐射源有许多种，它们包括：气体激光器如氦氖，氮，氩离子和氦离子；固体激光器如红宝石激光器和 Nd:YAG（钕：掺钕钇铝石榴石）激光器；染料激光器；化学激光器；以及固体激光器如单模和多模二极管激光器。

- 10 在这些激光器中，气体激光器由于其较好的波长稳定性被作为特别适合于色散喇曼光谱测定技术的激光器而广泛地接受。不幸的是，他们要么特别昂贵而且需要频繁的维护，要么他们的输出功率较低。在喇曼测定技术中使用半导体二极管激光器（它可以在一小体积粗糙的装置中提供较高的输出功率，但是其输出性能存在着固有的不稳定性）曾经在 Wang 和 McCreery 的 Anal. Chem. 1990，第 62 卷，第 2647-2651 页中描述过。

因为喇曼散射处理涉及到入射波长的转换，所以不同的激光器将提供在不同波长区域中的光谱。然而，在这些区域中的喇曼转换光谱是相似的，并且重要的是，通过使用不同的入射激光波长可以获得同样的结构信息。

- 20 荧光是一种这样的处理，在此中，所吸收的辐射将导致大量的发射，分子结构特征。观察这种荧光信号，可以发现它通常是幅值大于喇曼信号的许多光谱序列，并且在很多情况下可以完全掩盖喇曼转换光谱。这样，选择可以减少荧光发射处理的入射波长就非常迫切了。



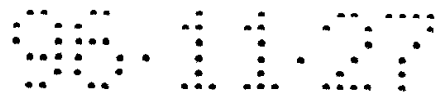
一种可以减少荧光的背景问题的已知方法是使用可以产生红色和近红外辐射的激光器，它的波长范围从大约 660 毫微米到 1100 毫微米，如同曾在 D. B. Chase 的 J. Am. Chem. Soc., 1986, 第 108 卷, 第 7485 — 7488 页描述的一样。由于荧光发射分布和入射波长无关，并且喇曼处理是入射波长的转换，所以这种方法非常有用。用于这一区域中的典型的辐射源有氦离子气体激光器、单模二极管激光器、多模二极管激光器、和 Nd:YAG 激光器。

对于喇曼弹性散射，要获取大比例的喇曼散射光子，需要一种高效的光子分离方法。传统地，要做到这点需要用两倍或三倍摄谱仪系统，这种系统由两个或三个色散元件构成。其他辐射滤光器装置足以抑制弹性散射光子，从而允许使用更小的、更有效的单色散元件摄谱仪装置；例如，在 Carrabba et al.的 Appl. Spec., 1990, 第 44 卷, 第 1558 — 1561 页中描述了全息布喇格衍射滤光器。

探测仪元件对于喇曼仪器的性能是至关重要的，它们必须要能够分辨出及其微弱级别的辐射。传统的单色扫描仪系统采用了可以观察低光子信号的光电倍增管。最近设计的仪器中采用了阵列探测器，如光电二极管阵列 (PDA) 或电荷耦合器件 (CCD)。阵列探测器由可以同时观测从光谱的一个区域到整个喇曼光谱的多个光学元件组成。电荷耦合器件探测器是多维的，它可以同时观测多个波长的多个喇曼光谱。

以上提到的由 Wang 和 McCreery 所著的论文中描述了在高强度喇曼光谱仪中与近红外线二极管激光器一起使用的电荷耦合器件。另外，在 Newman et al.的 Appl. Spec., 1992, 第 46 卷, 第 262 — 265 页描述了和带有与样本接触的光纤接口的平面图象摄谱仪一起使用的电荷耦合器件和二极管激光器。

由带有一个电荷耦合器件探测器的单色散收集摄谱仪、单模二极管激光器、光纤电缆、光纤探头、和一台计算机组成的喇曼光谱测定仪可



以在几秒钟内完成传统仪器要用几分钟乃至几小时来完成的工作。然而，摄谱仪、探测器、以及其他光学接口的机械稳定性如同二极管激光器的不稳定性一样，将对它最终的定量能力产生严重的局限。

5 傅立叶变换 (FT) 喇曼光谱测定技术一直都被认为是定量化学分析领域中最适合的技术。然而，由于仪器的不同，就是在最佳的情况下，分析结果通常也都被限制在只有 1% 的可重复性，如同在 Seasholtz et al. 的 Appl. Spec., 1989, 第 43 卷, 第 1067 — 1072 页和 Simth 和 Walder 的“ Quantitative Analysis Using FT-Raman Spectroscopy,” Nicolet Instrument Corporation technical publication (Nicolet 仪器公司技术出版物) AN-9145, 1991, 所描述的一样。对于许多定量的应用来说，带有这种不确定性的仪器是远远不够的。

本发明的目的

在定量的化学测定中为获取光谱而使用的喇曼仪器由于系统的变化的最大限度受到限制。这种在喇曼光谱测定仪中的变化性有许多原因，
15 列示如下：

(a) 辐射源强度的不同和/或波长的不同，这些表现在入射光束的能量分布中 (波长) 或分布的波长位置中 (入射辐射的能量) ；

(b) 光排列的不同，例如，在输入光装置中；

(c) 摄谱仪性能的不同；

20 (d) 探测器的位置不同； 以及

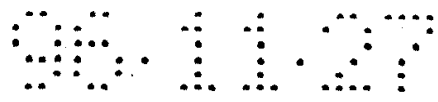
(e) 在光子统计中的随机探测器噪声 (称为 “ 散粒噪声 ”) 的不同，在探测器元件中的分子和电子的随机运动 (称为 “ 黑噪声 ”) ，和探测器中电信号到模拟信号的转换中过程的不稳定性 (称为 “ 标记噪声 ”) 。

Michaelian 等人在《实用光谱学》(Applied Spectroscopy, 1988, Vol. 42, No. 8, pp. 1538-1543) 中讨论了对仪器扩展喇曼光谱解析的增强。所述的方法描述了 CCl_4 的喇曼光谱的测量, 以及随后进行的对使用相同的光学和电子系统的霓虹灯的光谱的测量。

- 5 Fryling 等人在《CCD/喇曼光谱仪的灵敏度的比较以及强度的校准》(Applied Spectroscopy, 1993, Vol. 47, No. 12, pp. 1965-1974) 揭示了使用校准的钨源以及光纤对仪器反应进行喇曼光谱的校正。确定了重要的光谱图, 该图可以提供光谱仪灵敏度的定量比较, 以及信号与干扰的比率。
- 10 Tans 等人的美国专利 4,630,923 揭示了对未知气体用喇曼光谱测定, 并与用同一光源测定已知气体的结果相比较, 从而确定该未知气体的组份。

上述三份文献中, 没有一份提及激光强度的漂移。因此, 由于这种漂移而造成的误差就得不到补偿, 所获结果就难以精确。本发明则解决了先有技术中的这一问题。

15



差异分析具有独特的光谱质量要求，例如，对两种物质的比率分析（对这两种物质，其元件的光谱不同，而且其强度和波长的不稳定性的相互不重叠的容限是相当大的）。美国专利 No. 5,139,334 描述了一种分析碳氢化合物混合物的方法，在这个方法中，样本的喇曼光谱被分离成两个相互不重叠的区域，在每一区域中散射辐射的强度被综合，对这种综合的强度值进行比较以提供一种样本特性的测量方法。然而，在对具有相似光谱的许多元件的复杂分析中，对于要充分分析的必要特性，可能会不存在两个互不重叠的区域。对喇曼光谱测定仪中的辐射源和其他元件中的变化的补偿，如同本发明中所提供的补偿一样，可以通过使用统计基础处理（如多线性回归或偏最小二次幂），从而做到对复杂混合物的精确分析。

对于光谱测定仪的定量重复性的一个简单测试的方法是在两个不同的时间收集同一物质的两个光谱。其中，一个光谱是从另一个光谱中减出来的，以形成不同的光谱，从中可以看出这两个光谱的非重复特性的结果的残数。在最佳的情况下，象从探测器得到的标记噪声以及光子到达率中的振动产生的散粒噪声之类的源中产生的残数随着波长的不同会有随机强度的不同。任何看似原始光谱（强度不稳定性），原始光谱的首次微分（两个光谱之间波长位置的转换），原始光谱的二次微分（两个光谱之间相对谱线加宽），或者以上情况的组合的残数，展示了在仪器中元件的不稳定性。

本发明的技术方案

本发明提出了一种可以测量并且补偿在其中产生的变化的喇曼光谱测定仪，它包括以下部分：单色光辐射源；同时可用辐射接触的样本和参考物质的装置；同时在多个波长处获取样本的卷积喇曼光谱和参考物质的卷积喇曼光谱的装置；以及，确定卷积光谱的卷积函数，并应用该

卷积函数来调整样本的卷积喇曼光谱以产生样本的标准喇曼光谱的装置。

本发明还提供了一种获取样本的标准喇曼光谱的方法，此方法包括以下步骤：

- 5 (a) 用单色光辐射来同时辐射样本和参考物质；
- (b) 同时在多个波长处获取样本的卷积光谱和参考物质的卷积光谱；
- (c) 选择参考物质的标准光谱；
- (d) 由样本的卷积喇曼光谱，参考物质的卷积光谱和参考物质的标准光谱确定卷积光谱的卷积函数；以及
- 10 (e) 运用卷积函数来调整样本的卷积光谱，以由此产生样本的标准喇曼光谱。

本发明的有益效果

15 本发明提供的喇曼光谱测定仪和光谱标准化方法可以测量并补偿由于在仪器的不同元件中的不稳定性造成的样本和参考物质的光谱的变化，因此，在标准化之后，不同的光谱仅带有随机探测器噪声的振动特性。依照本发明获取的标准的喇曼光谱使得对样本的精确的定量测定成为可能，使其在化学处理（如蒸馏，聚合）中可以大量地应用于监视过程。

20 附图的简要说明

图 1 是单探头喇曼光谱测定仪的示意图；

图 2 是双探头喇曼光谱测定仪的示意图；

图 3 是获取样本和参考物质的卷积光谱的处理的示意图；

图 4 是为了标准化卷积样本光谱而测量标准光谱和卷积的参考光谱之差的傅立叶变换处理的示意图；

图 5 是多探头喇曼光谱测定仪的示意图；

5 图 6 是多源喇曼光谱测定仪的示意图；

图 7 是在标准化了的光谱中的减少变化的示意图；

图 8 是在仪器中的变化之后的标准化光谱的减少变化的示意图；

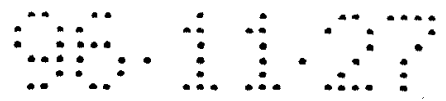
图 9 是从双束光谱测定仪的气体激光器中产生的标准化光谱的减少变化的示意图；以及

10 图 10 是从双束光谱测定仪的多模二极管激光器中产生的标准化光谱的减少变化的示意图。

本发明的最佳实施例

15 本发明的喇曼光谱测定仪可以测量并且补偿在各元件部分中的长期或短期变化和不稳定性。它采用一种参考技术，该技术同时获取具有未知特性的样本和参考物质的卷积光谱，这里，所有的光谱都有同样的不稳定性。这种喇曼光谱测定仪在对物质的结构和组成特性的精确定量测量应用中非常有用，在由于粗糙性、简单性、价格、速度等方面的原因而可以方便地使用不稳定的或变化的光谱测定元件的情况中也非常有用。

20 美国专利 No. 4,620,284（该文结合于此以为参考）描写了一种用于比较未知物质的喇曼光谱和已知物质的参考光谱的仪器和方法，它的参



考光谱数字地存放在一台计算机中，比较的处理也在计算机中完成。然而，它不能测定并补偿在分光光学仪器中的长期或短期的变化和不稳定性。

5 本发明描述了一种喇曼光谱测定仪和一种方法，在这种技术中，为了获取喇曼光谱，可以测量对于已获取的喇曼光谱的辐射源、探测器的变化和/或机械位置的不稳定性，从而可以提供必要的补偿。本仪器的一个优选实施例使用了由辐射源、光学部件、色散元件、和多通道阵列探测器构成的仪器，并有一个用于获取卷积函数并且产生样本的标准喇曼光谱的的数学例程。

10 在二极管激光器中的最小不稳定性可以通过对温度和不必要的发射的适当控制来实现，如同在 Carrabba et al. 的“Compact Raman Instrumentation for Process and Environmental Monitoring,” SPIE, 1991, 第 1434 卷, Environmental Sensing and Combustion Diagnostics 第 127 — 134 页所描述的。对于不必要的激光发射的控制, Carrabba et
15 al. 描述了在激光波长上具有较高光学强度的全息光学边缘滤光器。

如果没有所述的控制，二极管激光器不稳定，由此被认为是对喇曼光谱研究没有用的。况且，任何二极管激光装置的波长将随着装置年龄的增长逐渐地变化。一个二极管激光器装置，尽管在短期内是稳定的，但其长期而言是不稳定性，这将导致慢速漂移，以至仪器的可靠性下
20 降。对于二极管激光设备在应用于喇曼光谱测定技术时所出现的这种长期不稳定性问题，至今还没有公开的解决方案。

和气体激光器相比，典型的单模二极管激光器要相对便宜，但是只有较低的输出功率。多模二极管激光器（它具有固有的波长不稳定性）可以比单模二极管激光装置有更强的输出功率，但是它的波长强度分布

总是在变化。因此，多模二极管激光器的较强的输出功率虽然很吸引人，但在提供可重复的喇曼光谱方面至今还没有被认为是有用的。

一般地，喇曼光谱通过散射具有比仪器精度（分辨率）小得多的波长传播和变化的激光辐射获得。然而，通过降低精度，附加的信号终究可以获得，并可使用较宽的波段。例如，多模二极管激光器比传统的辐射源具有更低的光谱纯度和稳定性，但是可用较小的代价提供 stronger 的信号。虽然低分辨率只能提供较少的信息，但是宽带信号和窄带信号所包含的信息是类似的，这些信息可以通过适当的数学例程抽取出来。

造成在在线处理控制环境中使用的光谱仪的变化的另一种原因和维护或修理操作有关。例如，光谱仪中的一个主要元件可能由于失效需要更换。如果一个探测器被取出来，并且再装上，位置的不精确（那怕是毫微米级的）导致的光谱错误也足以破坏定量标定。如果一个二极管激光器被替换了，新的激光器和被替换的激光器可能会有较大的性能差异。在化学处理工业中，光谱检测仪表中的这种更换是经常发生的。为了提供有用的处理分析工具，光谱测定仪必须足以应付这类变化而不致对仪器的标准带来问题。

在喇曼光谱测定中，观测信号通常是所需要信号和仪器响应的卷积。一般地，仪器的响应将增大、转换或者畸变所需的信号。

卷积处理尽管在可观测光谱上是非线性的，但是可以在时间域上用乘法表示。傅立叶变换技术通常用于完成到/从时间域的转换。在时间域上，解卷积处理是一种直接除法，用观测信号的复数除以仪器的响应函数，该复数包括实数部分和虚数部分。

在理想的情况下，仪器的响应可以凭借经验或理论计算获取。然而，当仪器的响应随着时间的变化而变化时，如不稳定的激光器和其他

部件的情况下，使用傅立叶变换卷积来补偿仪器的效果的传统方法是不适当的。

5 根据本发明的喇曼光谱测定仪可以如此构成，以致从激光器来的辐射首先要进行光过滤，然后传到样本物质；喇曼散射辐射被收集，光过滤，传送到色散元件，在该处，各个波长被分离并由多通道阵列探测器所监控。

10 探测器一直监控着样本物质的光谱和合适的参考物质的光谱。参考物质的卷积光谱（也被称为卷积参考光谱）由光谱碎片（fragment）组成，该光谱碎片具有辐射源的所有随机不稳定性和/或仪器的机械不稳定性已知卷积光谱特性。采用和样本的卷积光谱（同样也被称为卷积样本光谱）一样的方法，卷积参考光谱也由设备卷积。

15 在实施本发明的处理中通常会碰到两种情况：一种是由样本提供合适的光谱碎片作为卷积参考光谱，另一种情况中则不存在这样的光谱碎片。通常，很少会有样本展示合适的光谱碎片，因此后一种情况较普遍，是本发明方法的优选的实施例。

参考物质可以和样本进行同质混合，例如，作为一种溶剂的方式和样本混合，或者不同质混合，例如，作为小颗粒的方式和样本混合。参考物质装在一个用于辐射样本的同样光束辐射的窗口或小单元中。另一种方式则是用具有同样特性的相互分离的光束辐射参考物质样本。

20 图 1 示意了一种喇曼光谱测定仪，它可用于在样本 20 中存在合适的参考光谱碎片的时候。这种仪器由辐射源 1、一个激发光波导 2A 和 2B、激发滤光装置 3、光学探头 4、入射波抑制设备 5、收集光波导 6A 和 6B、摄谱仪接口 7、摄谱仪 8、探测器 9、以及一台带有合适数学例程的计算机组成。

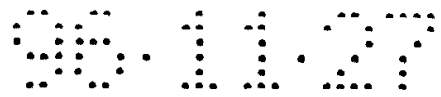


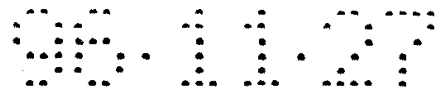
图 2 示意了一种更为普遍的喇曼光谱测定仪，它可用于样本的光谱中不存在参考光谱碎片的情况。这种仪器和图 1 中的仪器不同在于它需要一个附加的光束分束器 10，一个附加的激发光波导 2、2C 和 2D，附加的激发滤光装置 3A 和 3B，附加的光学探头 13，附加的入射光抑制设备 5A 和 5B，附加的收集光波导 6C 和 6D，以及一个要求，即阵列探测器 16 应是多维的。

激发光波导 2，2A，2B，2C 和 2D 可以是不同的透镜、反射镜、光纤电缆、或是一些可以在所须的距离传送辐射的装置的组合。通常，波导是低羟基容量的石英光纤电缆。

10 激发滤光装置 3，3A，和 3B 需要在激光辐射接触样本之前从源光束中除去杂散辐射。这种装置可以放在不稳定的激光器的附近、光学探头的附近，或在这两个装置中间的任何地方。典型的滤光装置包括光栅色散、电介质干扰，或全息带通滤光片，用于将入射辐射和不要的杂散辐射分开。

15 入射波抑制设备 5，5A，和 5B 用于从喇曼散射辐射中除去弹性散射辐射。这种装置可以放在光学探头的附近、入射光学装置的附近，位于这两种装置中间的任何地方，或者作为摄谱仪系统的一部分。典型的装置包括色散光栅、全息凹口抑制滤光器、掺铟碲碲化物晶体、电介质凹口抑制滤光器、和电介质长通带边缘过滤器的组合。通常，这种抑制
20 装置必须能够将抑制每一个喇曼光子的多于 100,000 弹性散射光子。

光学探头 4 和 13 是分别用于接口样本和参考物质的入射辐射的。这种装置通常包括透镜、反射镜、窗口、和/或光纤电缆（通过光纤电缆，入射辐射可以作用于样本物质和/或参考物质，通过它喇曼散射辐射被收集）的组合。美国专利 No. 4,573,761 描述了一种光纤探头，它包括
25 至少一根用于辐射到样本的光纤和至少两根用于从样本收集辐射的光纤。美国专利 No. 5,112,127 示出了一种光纤探头，它有一个光学装置，



用于通过光纤过滤散射和荧光，将过滤后的光聚焦于外部的样本上，从样本收集散射辐射，再将散射辐射聚焦于出口光纤上。

5 光束分束器 10 将入射的激光辐射分成至少两束不同路径的光束。这种装置通常通过将两根或多根光纤熔合在一起，或使用特殊的光束分离光学装置（如棱镜或半银发射镜）构成。光束分离装置的具体结构对于本发明来说并不重要，只要每一路径都有相似的入射辐射的表示。这类装置很多都可以通过商业途径获取，包括有位于加利福尼亚州的 Irvine 的 Melles Griot 提供的棱镜型和平板型光束分束器，有位于加拿大的 Ontario，Carp 的 Oz Optics 提供的光纤耦合棱镜，有位于新泽西州 10 的 Trenton 的 Oz Optics 和 C-Technologies 提供的熔合光纤的光束分束器。

摄谱仪接口 7 通常包括摄谱仪入射光学装置和一个用于单色仪的可调缝隙。入射光学装置用于匹配收集波导口径和摄谱仪口径。可调缝隙将影响最终喇曼光谱的精度。

15 摄谱仪 8 用于色散喇曼辐射的各个波长。这种装置通常由色散光栅元件、反射镜、和/或透镜组成。通过商业途径可得的适合本发明具体实施的摄谱仪包括位于新泽西州爱迪生市的 Instruments S.A, Inc.，新墨西哥州阿布柯克市的 chromex 公司，或马塞诸塞州爱克通市的 Acton Inc. 提供的单光栅色散仪器，位于密歇根州安阿伯市的 Kaiser Optics 提供的全 息色散仪器，以及位于威斯康辛州麦迪生市的 Nicolet Instrument Corp. 提供的傅立叶变换干涉仪。 20

用于色散仪的探测元件 16 可以是多通道阵列探测器，如 PDA 或电荷耦合器件，它使得光谱的所有波长可以被同时监控。当使用了不同的样本和参考物质通道时，探测器是多维的就显得非常重要了。有用的多 25 通道阵列探测器包括光电二极管阵列、增强型光电二极管阵列、电荷耦

合器件（ CCD ）、照相胶片、光导摄像管、以及电荷注入器件。重要的是这种探测器具有很低的噪声特性，以致测量仅受到光子的散粒噪声的限制，而没有探测器标记噪声或黑流噪声的限制。满足这些要求的适合的优选的探测器是电荷耦合器件（ CCD ）。

5 合适的数学例程对于本发明的实施同样很重要。收集的光谱通过一个标准化处理进行数学处理，这个标准化处理可以补偿除随机探测噪声变化以外的所有变化。在这个处理中，以下的光谱信息是很重要的：卷积样本光谱、卷积参考光谱、标准参考光谱、标准样本光谱、和卷积函数。

10 卷积样本光谱， $S'(X)$ ，是未知样本物质的喇曼光谱的数字表示，如同从摄谱仪探测器中获取的一样。这种光谱受到来自仪器（激光器和/或机械）的不稳定性和样本中的结构变化的影响。

如上所述，卷积参考光谱， $R'(X)$ ，包括具有卷积了所有仪器不稳定性的已知形状特性的光谱碎片。这种光谱碎片和卷积样本光谱一样，
15 必须用同样的卷积函数卷积。

卷积函数 $C(X)$ 可以补偿由于辐射源的变化和/或仪器的机械不稳定性导致的变化，该卷积函数包括可以将标准光谱转换成卷积光谱和将卷积光谱转换成标准光谱的必要信息。

标准参考光谱 $R(X)$ 是选择的光谱，它应该是卷积参考光谱的基本形状的真实描述。标准参考光谱可以是卷积参考光谱的不变部分的理论数学描述；也可以是已经调整了或平滑过的参考物质的预先获取的卷积光谱。优选地，它是对参考物质的多个预先获取的卷积光谱的乘积求平均而得到的光谱。然而，用于提供标准参考光谱的光谱没有必要从和用于获取样本和参考物质的卷积光谱的同样仪器中获取。
20

标准样本光谱 $S(x)$ 是由本发明提供的仪器和方法中获取的，它是除了消除了随机探测器噪声以外的所有随机仪器变化以后的最终样本光谱。这种光谱将随着化学组分的不同而不同，从而使对样本的精确定量分析成为可能。

5 如前所述，有两种普通的情况可适合本发明的实施。图 3 展示了在这两种情况下获取未知卷积样本光谱和卷积参考光谱的处理。在情况 A 下，在喇曼样本光谱中存在合适的参考光谱碎片，样本光谱集合（图 3(a)）对标准化处理很有效。合适的光谱碎片应是在样本进行组合或温度变化处理中都保持不变的。数学例程用于从光谱的无关部分中分离出
10 参考碎片，例如，谱线(a)中的函数和谱线(b)中的函数相乘以获取谱线(c)中的函数。最终的波形将成为卷积参考光谱（图 3(c)）。

在情况 A 中的变化，弹性散射辐射将当作参考物质的卷积光谱来使用。

在情况 B 中，在样本光谱中不存在合适的参考光谱带，激光光束将
15 分成两束或两个通道，其中的一个进入参考物质，另一个进入样本。合适的参考物质应是一致的、可靠的光谱碎片。钻石的喇曼光谱具有在‘指纹印’区 $500 - 2000\text{cm}^{-1}$ 的中间位置 1332cm^{-1} 处存在的单个强振动，因此钻石是一种特别合适的优选参考物质。以这种方式，卷积样本光谱（图 3(d)）和卷积参考光谱（图 3(e)）是同时用二维阵列探测器测
20 量得到的。无关的谱段通过数学例程从参考光谱中除去了，例如，函数(e)和函数(f)相乘得到函数(g)，它提供了卷积参考光谱（图 3(g)）。

图 4 示出了测量标准和卷积参考光谱之间的光谱变化，并且运用这些测量结果来调整卷积样本光谱，以获取标准样本光谱的常规处理。通过迭代计算可能执行这个处理，尽管它是极为费力的。最好是在获取了
25 光谱 $R'(X)$ 和 $S'(X)$ 之后，他们可以通过使用傅立叶变换方法被转换到时间域，这种傅立叶变换方法曾经在 W. H. Press et al. 的 Numerical

Recipes: The Art of Scientific Computing, 1986, 剑桥大学出版社, 第 381 — 383 页和第 407 — 412 页 (该文件结合于此以为参考) 描述过。

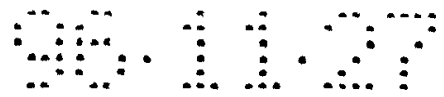
$R'(X)$ 也转换成时间域, 并且 $C'(X)$ 是通过将 $R(X)$ 进行傅立叶变换分成 $R'(X)$ 的傅立叶变换来确定的。由于 $R(X)$ 和 $R'(X)$ 的傅立叶变换阵列中包
5 括了复数, 这种除法必然计算实数部分和虚数部分。在图 4 中使用的符号 $[/]$ 和 $[*]$ 分别代表傅立叶变换时间域中的复数除法和乘法。

所求得的卷积函数, $C(X)$, 包含了用于对发生在光谱获取过程中的仪器变化和不稳定性进行译码的必要信息。然后, $S'(X)$ 的傅立叶变换 (在两个阵列中都包括复数) 由 $C(X)$ 除得到 $S(X)$ 的傅立叶变换。通过
10 计算基于这个结果的反傅立叶变换, 可以获得标准样本光谱 $S(X)$, 它精确地描述了样本的组分。

如果需要的话, $S(X)$ 可以进一步处理, 以获取平滑曲线或光谱导数。这些过程在光谱被用于反复地抽取定量组成信息时非常有用。曲线平滑方法在 A. Savitsky 和 M. J. E. Golay 的 Anal. Chem., 1964, 第 36
15 卷, 第 1627 — 1639 页中描述过。

获取标准样本光谱的方法可以在不同形式的仪器中实现, 然而, 和卷积样本光谱一样, 卷积参考光谱也是从同样的卷积函数中推导出来的。在图 5 和图 6 中展示了本发明的另外两个实施例。

图 5 示出了可以同时监控三种物质的喇曼仪器的各个部件。它包括
20 带有可以将辐射导向三个独立的样本和一个参考物质的一个四通道光束分束器的一个辐射源。各个部件和图 2 中的仪器的相应部件是相似的, 在图 2 中, 每一个样本通道分别用(a)、(b)、和(c)表示。仪器可以由所须的任意个数的样本通道构成, 其仅受限于辐射源的可接受辐射量和/或二维阵列探测器的物理维数。在刚才提到的 Angel et al. 的 “Simultaneous
25 Multi-point Fiber-Optic Raman Sampling for Chemical Process Control Using Diode Lasers and a CCD Detector”, SPIE, 1991, 第 1587 卷, Chemical,



Biochemical, and Environmental Fiber Sensors III, 第 219 — 231 页, 和 Vess 和 Angel 的 “Near-Visible Raman Instrumentation for Remote Multi-Point Process Monitoring Using Optical Fibers and Optical Multiplexing,” SPIE 1992, 第 1637 卷, Environmental and Process Monitoring Technologies, 第 118 — 125 页中描述过一种电荷耦合器件探测器, 它可以同时监控多达 10 个通道。本发明更为普遍, 而且不受探测器当前物理维数的限制; 只要部件的大小适当, 在一个喇曼仪器中可以同时监控多于 100 多个样本。

图 6 示出了本发明的另一个实施例, 在这实施例中, 使用了各自带有参考和样本臂的多个激光器。这个实施例和图 5 展示的实施例很相似, 只是每一个样本通道都相应的有一个用于提供为标准化处理所必要的信息的参考通道。

其他实施例可以是这些实施例的组合, 其中, 多个辐射源直接辐射多个样本, 每一个辐射源都有各自的参考样本。如果使用了多通道仪器, 则两个通道之间的仪器响应是有差异的。众所周知, 在通道之间存在的仪器响应差异可以用通过比较从不同通道获取的普通物质的光谱而得来的卷积函数来测定和描述。如果在本发明的实施例中使用了多通道仪器, 这些仪器响应的通道之间的不同可以通过运用本发明的标准卷积以外的合适的卷积来修正。

通过除去激光器的不稳定性、探测器的位置等的不确定性, 在相继标准化光谱之间发生的改变可以和样本物质中发生的组成变化相关起来。标准光谱可用于监视组分浓度、反应率, 以及其他和在样本中随时间变化而发生的改变相关的重要变化。

本发明的另一个实施例是使用标准的喇曼光谱, 该光谱是由喇曼系统中的辐射源采集的, 在该喇曼系统中的探测器是傅立叶变换光谱仪而不是阵列探测器。傅立叶变换光谱仪也可同时采集全部的光谱。如果辐

射特性的变化比光谱仪的扫描速度慢，则在对光谱进行标准化处理时将使用来自光谱的光谱碎片。在傅立叶变换光谱仪中，光谱通常包括扫描时的激发波长。这样，可以选择滤光器以便让足够的光通过，从而作为卷积的参考光谱的光谱碎片。

- 5 其他复合的探测器阵列，例如，阿达玛（Hadamard）光谱仪，可以用于实施本发明。阿达玛变换光谱学使用了带有一系列狭缝并位于聚焦平面的可移动屏蔽装置以及一个色散光谱仪，在 J. A. Decker, Jr.的 Applied Optics, 1971, 第 10 卷, 第 510 — 514 页和 D. A. Skoog 和 D. M. West 的 Principles of Instrumental Analysis 第二版, 1980, Saunders 大学, Philadelphia, 第 254 页中对此进行了描述。
- 10

实例 1 用多模操作的 Nd: YAG 激光器获取的甲苯 FT 喇曼光谱

喇曼光谱是在配备有 Nicolet FT 喇曼附件的 Nicolet 60SX 傅立叶变换光谱仪中采集的。喇曼光谱是用 5 瓦的 CVI Nd: YAG 激光器激发的，在样本中这种激光器工作在大约 1.25 瓦的多模配置环境下，并且使用 15 180 度的散射几何范围来采集该喇曼光谱。甲苯（Burdick and Jackson 高纯度溶剂）放置于石英管中可以产生最大信号的的位置。光谱是 1000 次扫描的叠加，扫描时间是每两秒钟一次。其精度是 8 波数。数据传送到计算机进行适当的处理。

20 每一个光谱碎片都要采集，以致可以观察弹性散射辐射。由于这种光谱碎片指示了激光的波动，它常用于卷积的参考光谱。标准参考光谱被选择作为 δ 函数的峰值，它在后来被平滑成傅立叶域中的高斯形状。使用所述的处理确定卷积函数和每一标准化的光谱。光谱和光谱中的不同大大地减少了。

图 7 示出了可以减少噪声的一个例子。谱线 B 和 A 是经过了采集（卷积）和各自标准化处理后的甲苯的喇曼光谱。谱线 C 和 D 分别展示了不同于标准化了的光谱的平均谱线的卷积谱线。（谱线 A 和 C 分隔开的目的是为了清晰）。从谱线 C 和 D 可以清楚地看出标准光谱的变化具有明显的减少。

实施例 2 喇曼系统对机械调整的敏感度

喇曼摄谱仪的组成如图 1 中所描述的，它有一个光纤探头。来自工作在 752nm 的 Lexel 氦离子气体激光器的辐射通过光纤探头照亮甲苯样本。SA 仪器公司生产的 0.3 米单光栅摄谱仪（型号 HR320）带有一个
10 光纤摄谱仪接口组件和一个冷却液体氮电荷耦合器件探测器（每 25 平方微米有 578×416 个像素），它用于收集、色散、和监控喇曼信号。通过调整摄谱仪光栅的位置和摄谱仪接口狭缝的宽度获取了一系列光谱。通过移动谱带位置并加宽或变窄谱带，这种细微的调整导致光谱的形状产生巨大的改变。

15 位于 950cm^{-1} 和 1050cm^{-1} （249 — 314 个像素，图 8）之间的喇曼振动谱带是用做确定卷积参考光谱的光谱碎片。初始收集的卷积参考光谱用做标准光谱。接下来得到的每一个光谱都将使用所述的数学处理进行标准化，以确定标准样本光谱。

20 图 8 示出了甲苯样本的光谱，谱线 A 是摄谱仪位置移动造成的残留变化，谱线 B，以及标准化处理后的残留变化，谱线 C。（在 X 轴上的 0 — 500 个像素的范围相当于 $540 - 1330\text{cm}^{-1}$ 的范围。）注意谱线 B 指出了由于不稳定的仪器的典型的变化图，它在弯曲点区上有很程度的变化。在谱线 C 中，这种变化全部被消除了。

实施例 3 使用多模激光器对钻石进行的喇曼光谱测量

和 1.2 瓦的中心波长为 800nm 的多模 GaAlAs 二极管激光器（光谱二极管实验室）一起还使用了和实施例 2 中同样的摄谱仪和探测器。这种激光器展示了不断变化的波长和能量分布。辐射被导向钻石段，并且喇曼散射辐射也得到了测量。钻石的喇曼光谱展示出了位于 1332cm^{-1} 的一个强谱段。有 200 多个后续文件会被获取并且标准化以得到理论形状的高斯曲线。

对实验数据的分析发现原始光谱具有最大 3% 的标准偏差。这种程度的变化对于高精度的定量工作是太大了。把每一个钻石光谱中的 1332cm^{-1} 的光谱碎片当作卷积参考光谱来分析原始光谱。由数学导出的 3.5 倍高斯波宽被用做标准参考光谱。经过标准化处理后，对数据的分析说明了在 200 多个光谱的整个数据集上的最大标准偏差小于 0.2%。这种偏差的主要原因是测量处理中的基本散粒噪声的限制。

实施例 4 用气体激光器以钻石作为参考物质对甲苯的双束光谱分析

喇曼摄谱仪由和实施例 3 中同样的探测器和摄谱仪组成，并有和图 2 中相似的两个探头。来自工作在 752nm 的 Lexel 氦离子气体激光器的辐射被光束分束器（Oz 光学装置）分开并分别进入每个探头，用它来照亮液体甲苯（样本）和钻石碎片（参考物质）。来自每个样本的 200 多个光谱对被采集和保存。

从每一个钻石光谱来的 1332cm^{-1} 波段被用做卷积参考光谱，并且数学导出的 3.5 倍高斯波宽光谱用做标准参考光谱。为每一个光谱对确定卷积函数，并用它来对每一个甲苯卷积样本光谱进行标准化。在最终的标准光谱中的变化将接近散粒噪声的限制。

这种变化的减少情况多于图 9，图 9 还展示了采集的（卷积）甲苯光谱中的均方根（RMS）变化，谱线 a 是标准甲苯光谱中的均方根变化，谱线 b 和基于光子统计的散粒噪声的估计，谱线 c。（在 X 轴上的 0—500 象素范围相当于 $360-1940\text{cm}^{-1}$ 的范围。）小插图是为了显示清楚而对谱线 b 和 c 的放大。可以清楚地看出，标准化处理对于除去大部分在系统中的喇曼仪器的随机不稳定性是很有效的。

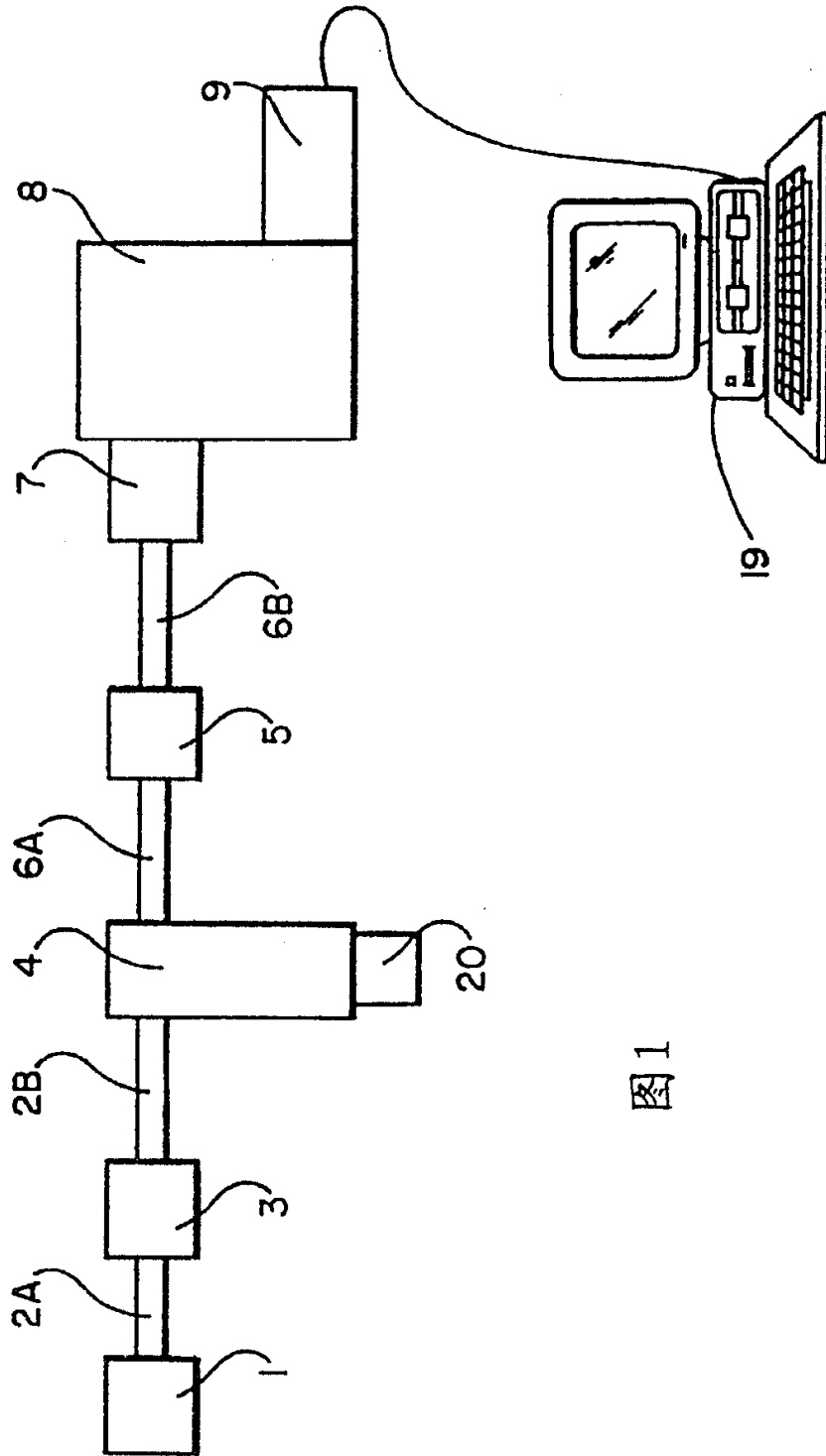
5 实施例 5 用二极管激光器以钻石作为参考物质对甲苯的双束光谱分析

喇曼摄谱仪由和实施例 3 中相同的探测器和摄谱仪组成，并有和图 2 中相似的两个探头。从 1.2 瓦的工作在 800nm 下的多模 GaAlAs 二极管激光器（光谱二极管实验室）来的辐射被光束分束器（Oz 光学装置）分开并分别进入每个探头，用它来照亮液体甲苯（样本）和钻石碎片（参考物质）。来自每个样本的 200 多个光谱对被收集和保存。

从每一个钻石光谱来的 1332cm^{-1} 波段被用做卷积参考光谱，而且数学导出的 3.5 倍高斯波宽光谱用做标准参考光谱。为每一个光谱对确定卷积函数，并用它来对每一个甲苯卷积样本光谱进行标准化。在最终的标准光谱中的变化将接近散粒噪声的限制。

多模激光器有固有的不稳定性，它展示了快速改变的光谱分布。在图 10 中的原始卷积光谱的均方根变化展示了这个特点。在标准化处理（低的曲线和插图）以后，变化按照期待的散粒噪声变化的程度大大减少。在本例中，对任何敏感的定量分析工作使用原始卷积光谱是不可能的；然而在标准化之后，实际上所有的不稳定性都消除了，从而使定量测定成为可能。

虽然本发明已经参照优选实施例进行了详细描述，但是可以理解，在本发明的精神和范围之内可进行不同的变型和修改。



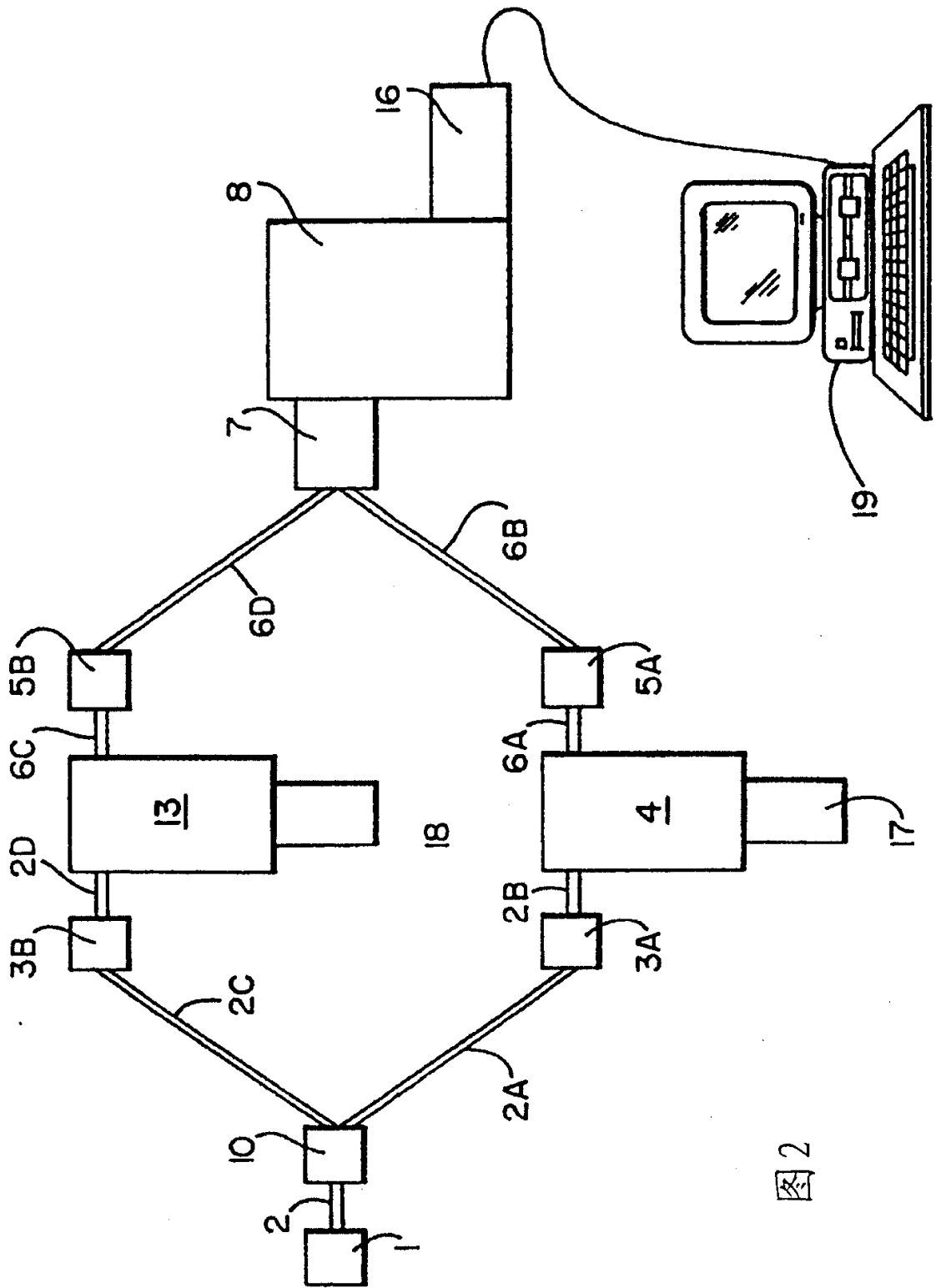
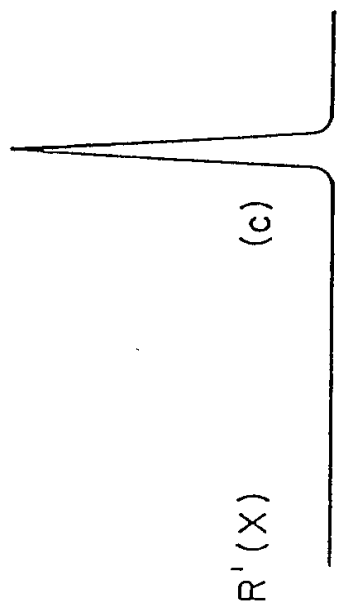


图2

情况 A



情况 B

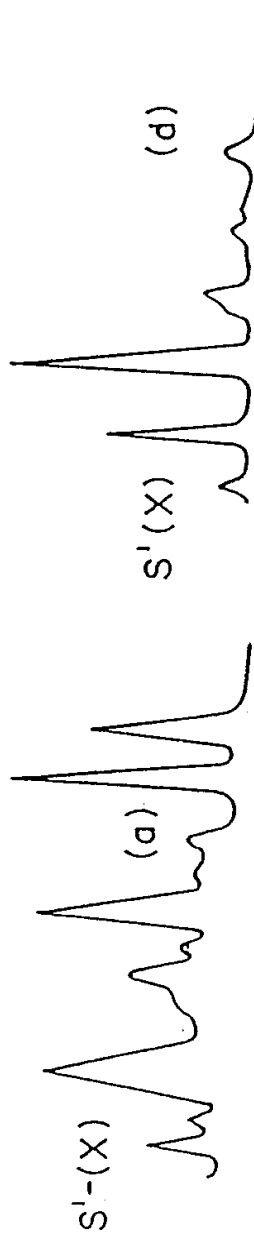
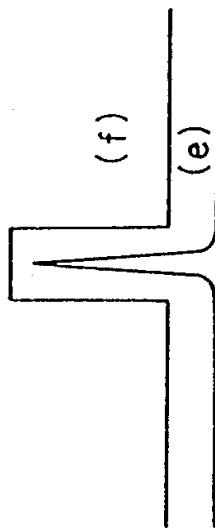
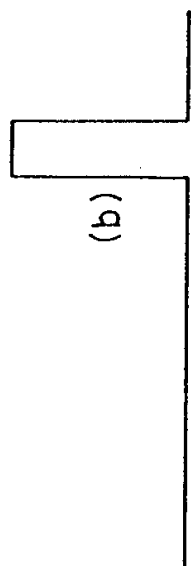
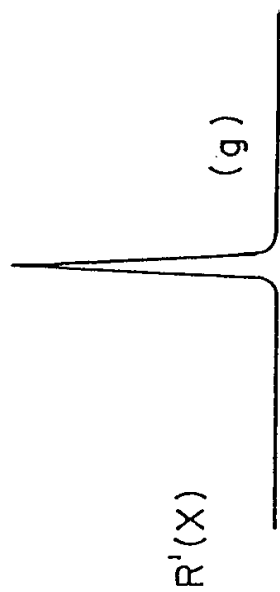


图 3

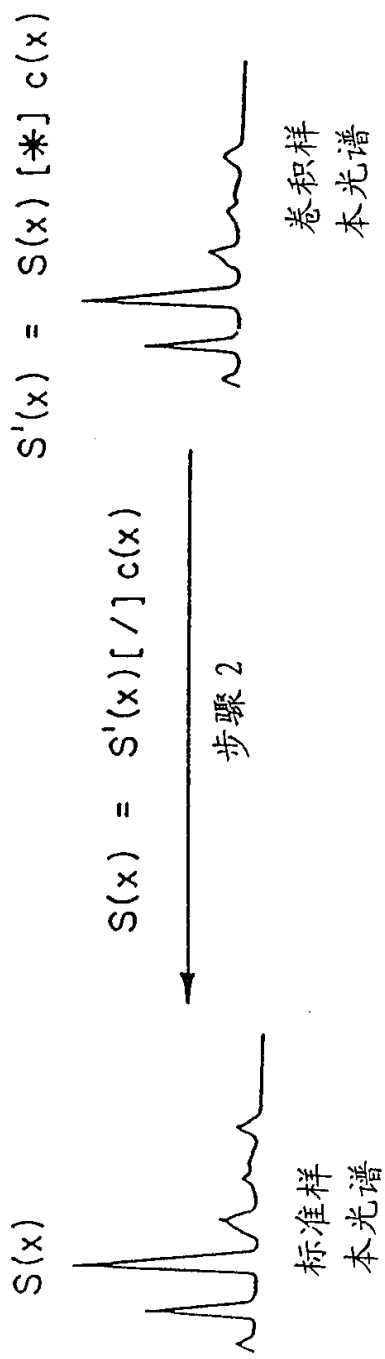
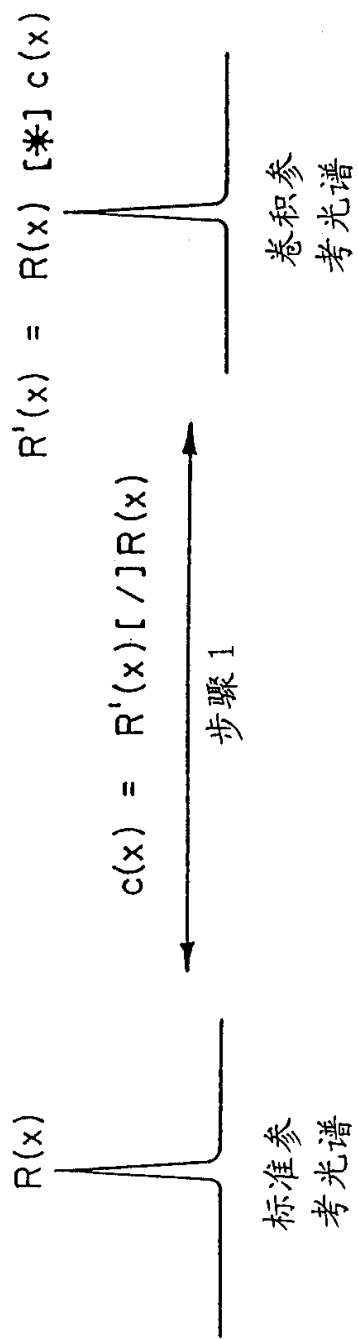


图 4

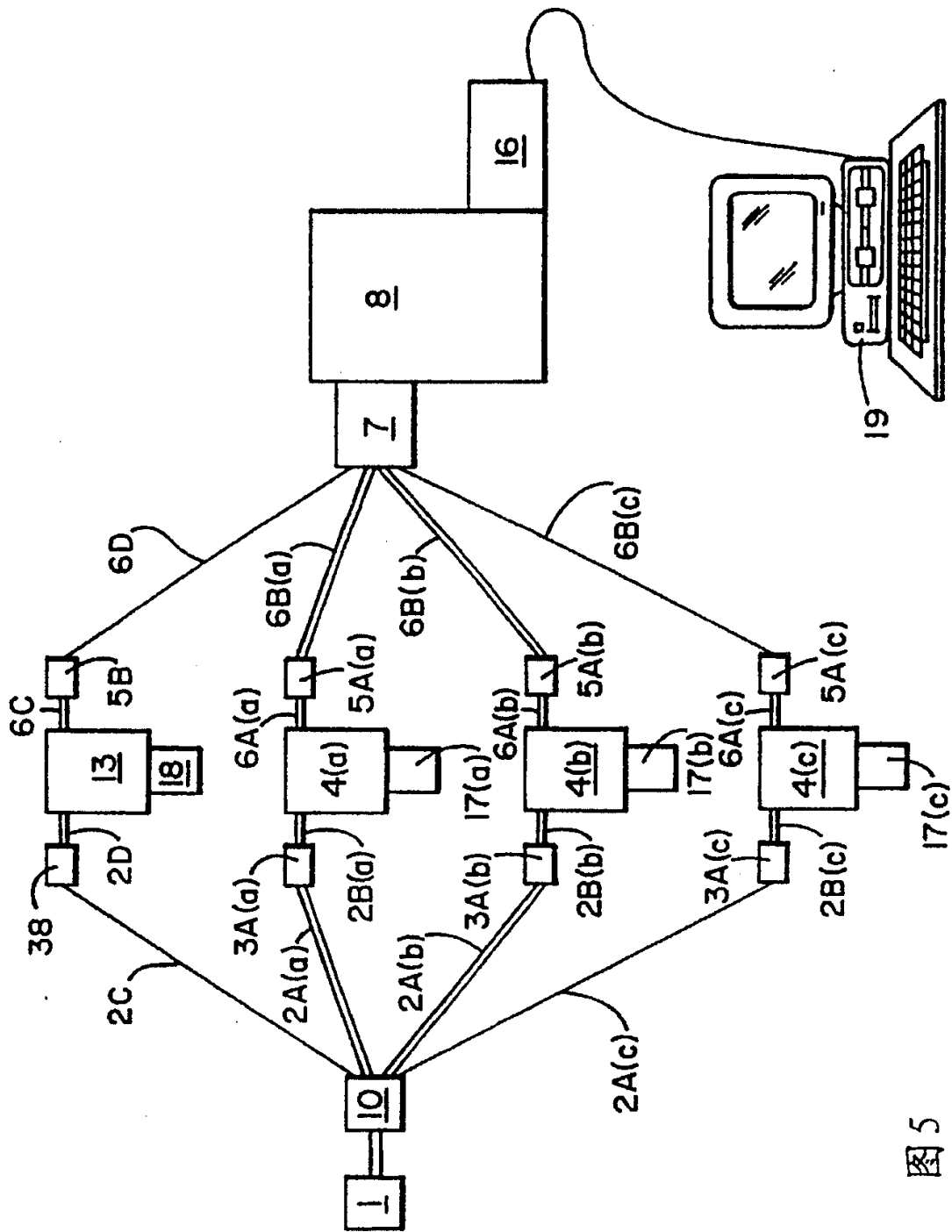
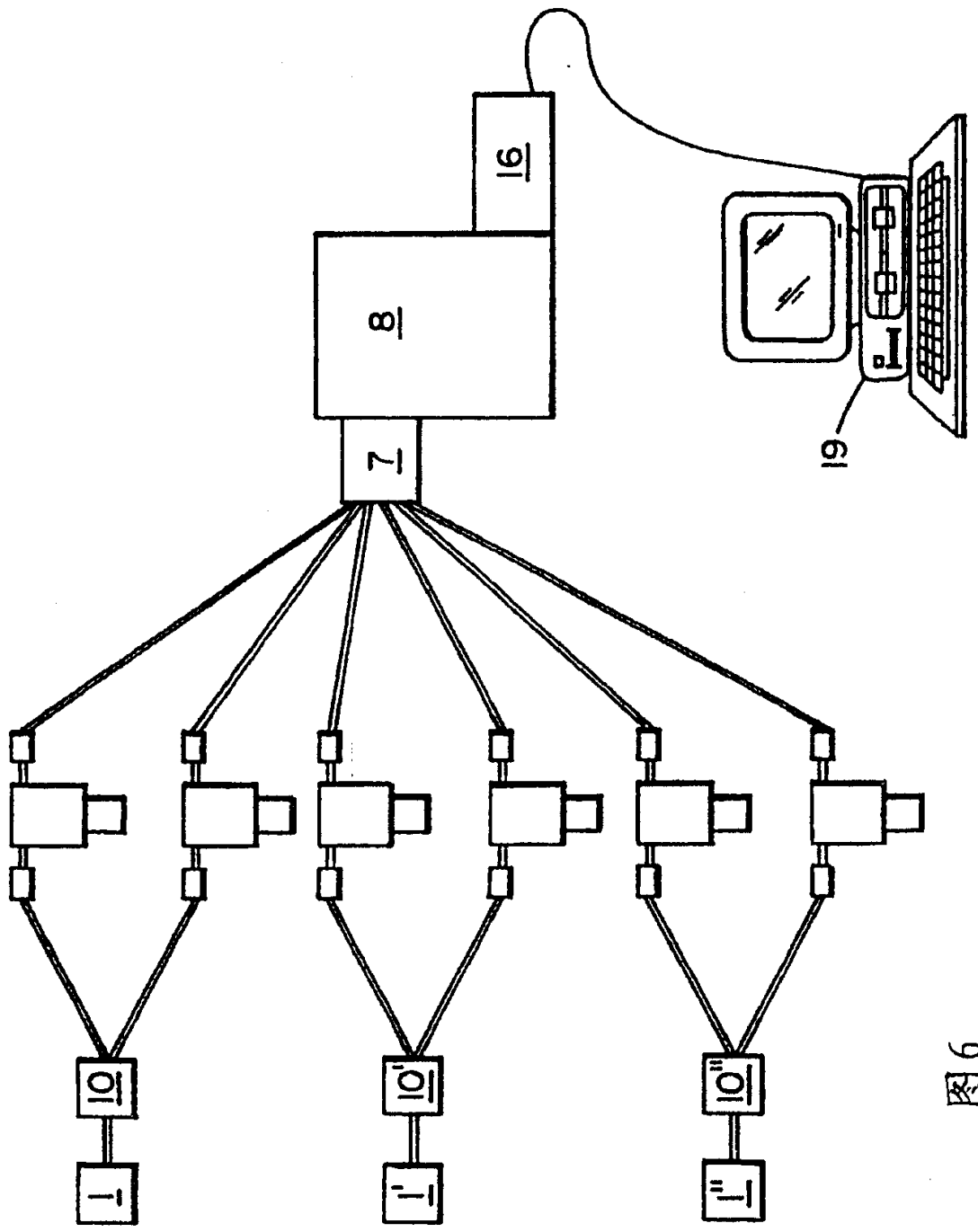


图 5



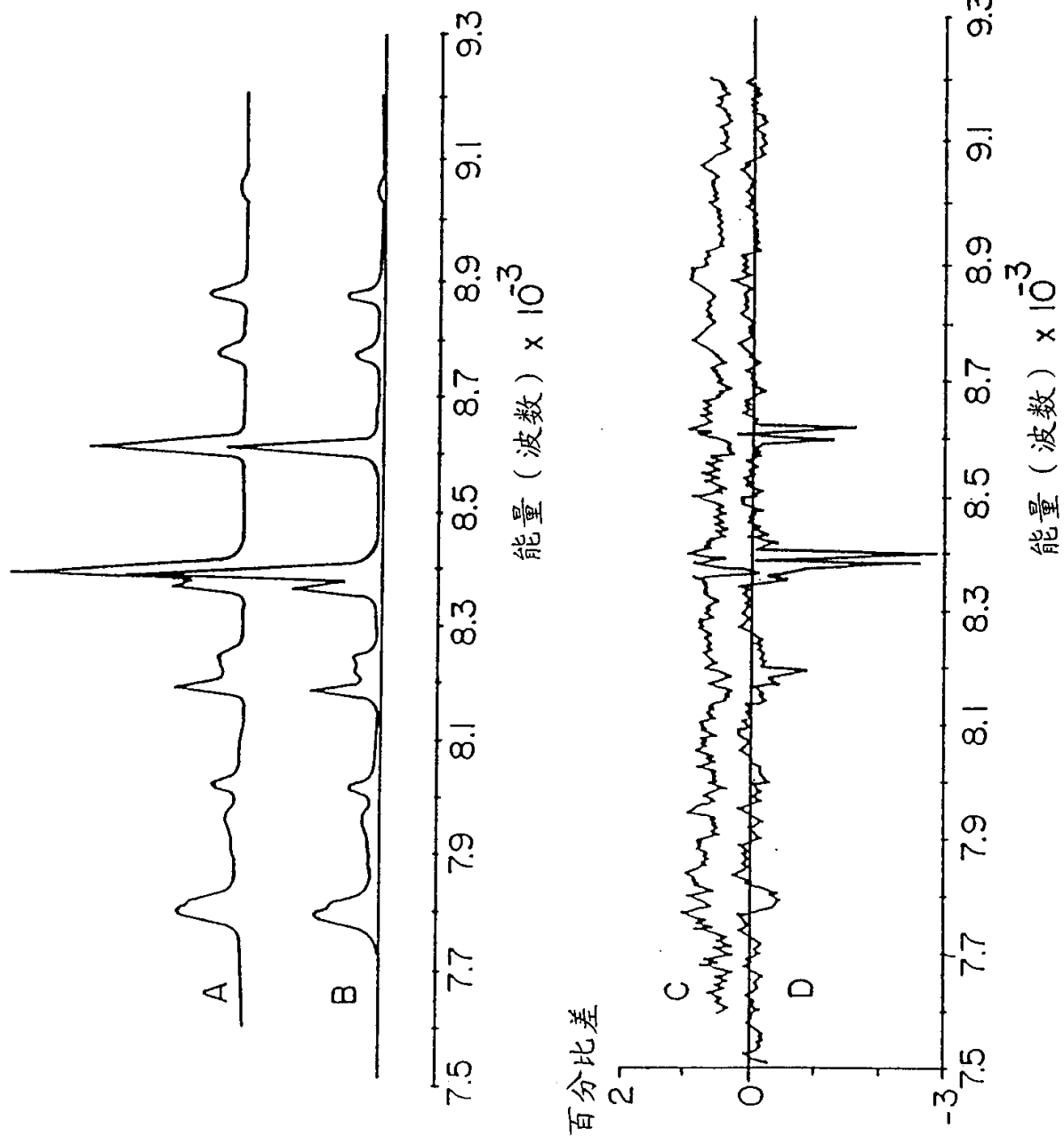


图 7

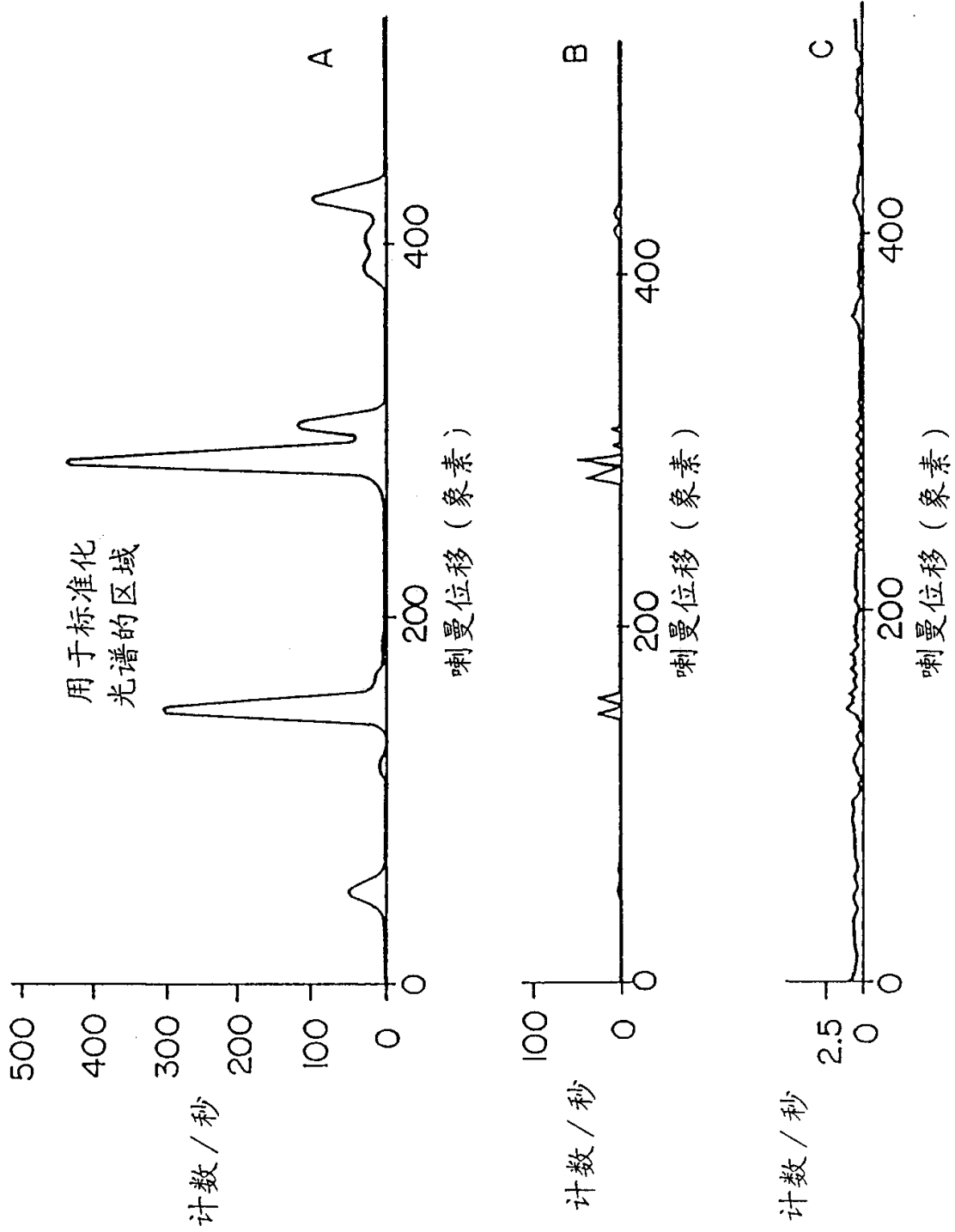


图 8

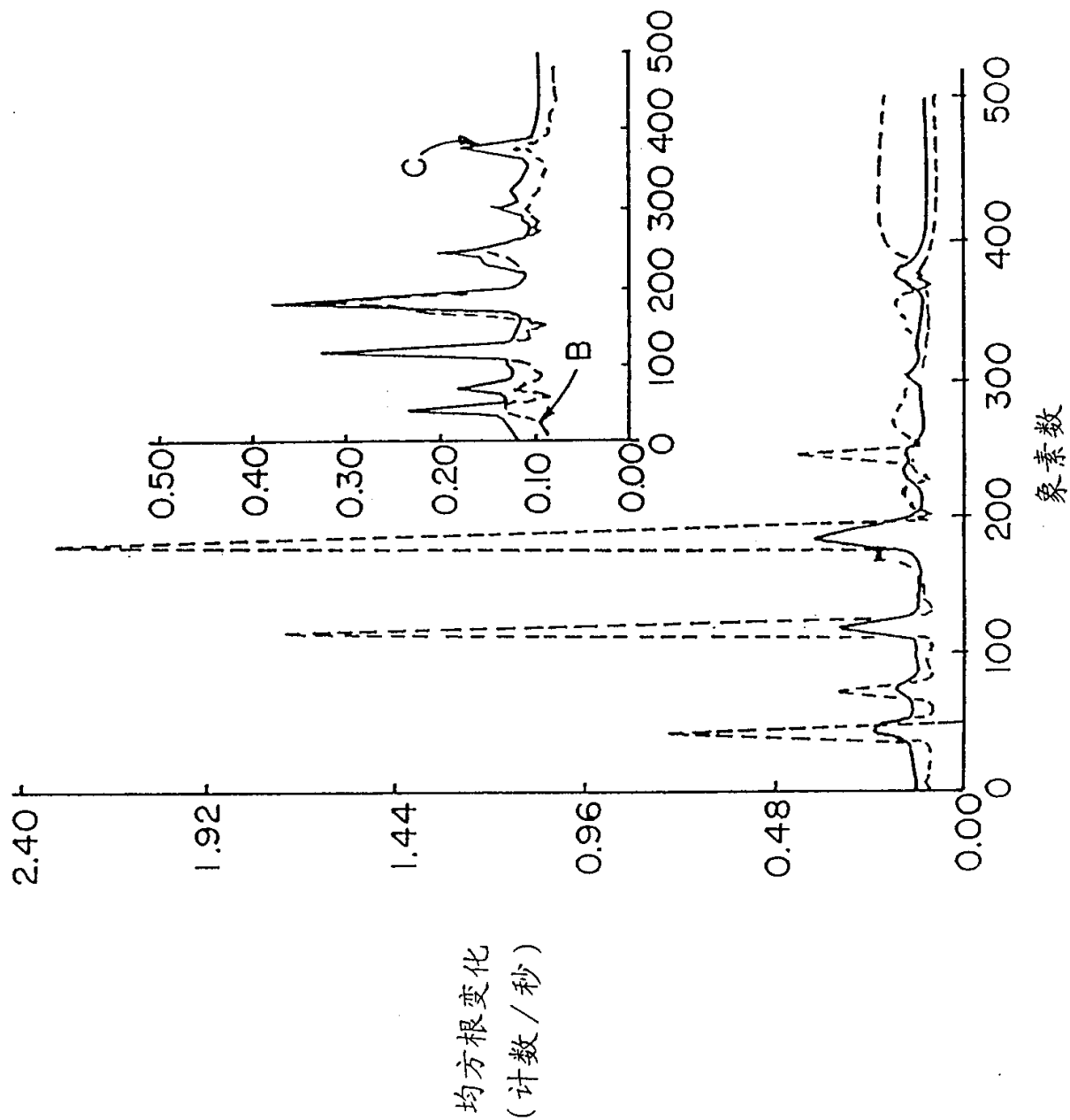


图 9

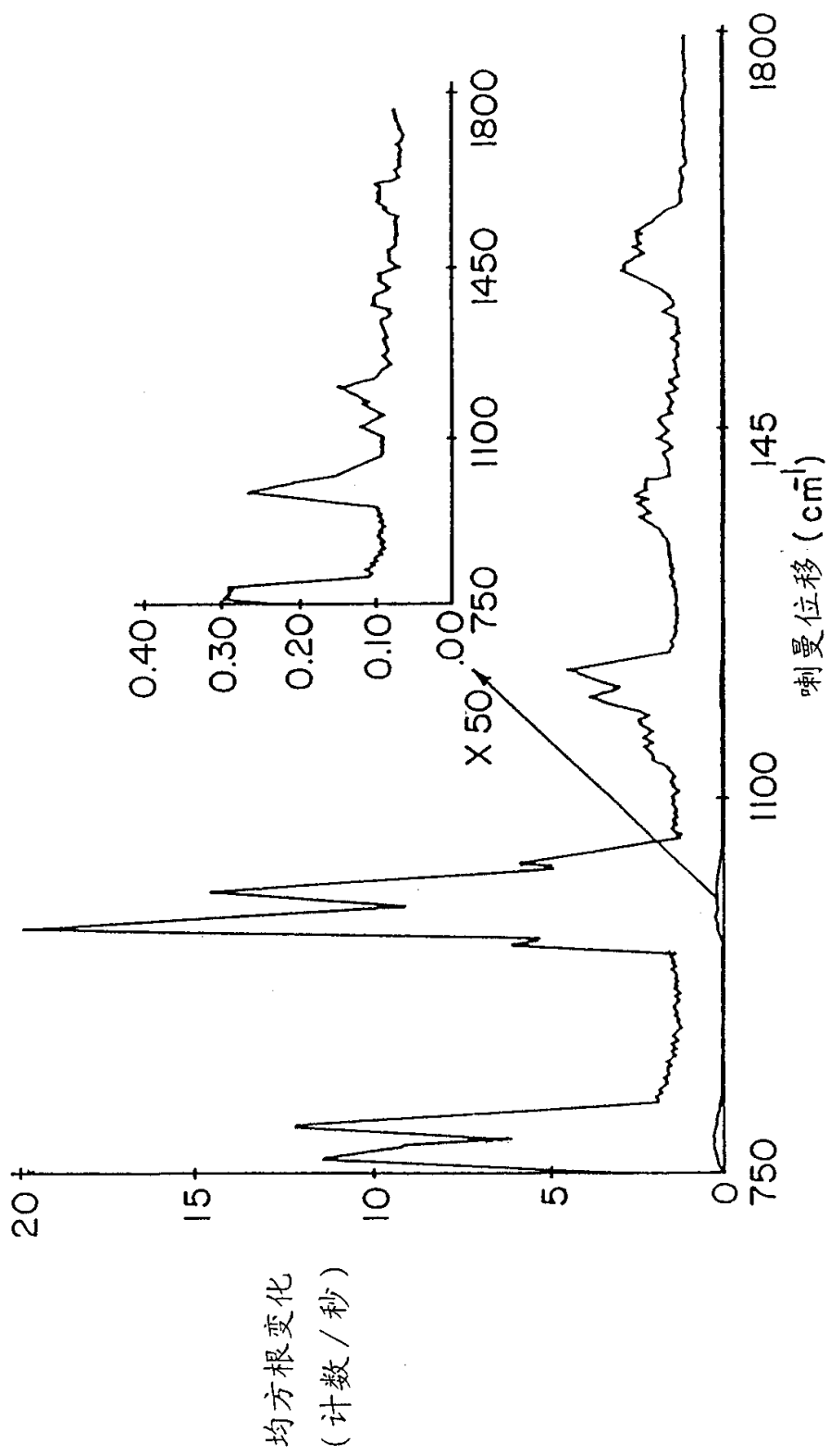


图 10