

光学多道分析仪及其应用

林美荣

(南开大学物理系)

光学多道分析仪是七十年代发展起来的一种光谱同时探测仪器。光谱信息的获取通常有两种方式：一是对感兴趣的波段进行依次扫描，二是对该波段进行同时探测。前者是以出缝-光电倍增管组合的方法为代表，后者则是以光谱干板的应用最为广泛。但是，这种同时探测器的灵敏度低，转换特性一般不呈线性(即乳剂特性 $\gamma \approx 1$)，其准确度和精密度也很差，波长定标比较麻烦。而且，所收集到的光谱信息只有在感光板显影后才能证实其有效性，因此常常会失去非常宝贵、且难以重复的实验数据。为了同时探测全波段光谱，近二十年发展了两种测试技术：一种是多路探测技术，即阿达玛(Hadamard)变换和傅里叶(Fourier)变换光谱法。这种方法在理论上和实验上都已成熟，并已有商品化仪器，但它的同时性优点仅在红外波段得以实现，在可见-紫外-近红外等波段只能部分地实现。另一种是多通道探测技术(即“平行探测法”)。它是将探测器阵列置于多色仪的焦平面上，以同时获取被色散的所有辐射。早期是使用光电倍增管阵列作为平行光电探测器。这种方法的典型例子是光电直读光谱仪(亦称光量计)。但由于该方法调整困难，相邻待测谱线间隔不能太小，出缝数目受到限制，成本又高，因此，难以满足多谱线同时快速观测以及时间分辨光谱探测的需要。

近十年来，由于电视摄像技术已臻成熟，所有的电视探测器，或更一般地说，所有光电图象探测器(简称 OID)，包括电子束摄像管，分流直象管，硅或氧化铅、氯化钾摄像管，以及各种固体图象器(如自扫描光二极管阵列、电荷耦合和电荷注入器件等)都可作为多通道平行光子

探测器。1970年，Margoshes^[1]首先提出中阶梯光栅光谱仪与电视型探测器联用的方案，它构成光学多道分析仪(简称 OMA)的雏型。1972年，美国普林斯顿应用研究公司(PARC)投入市场的 OMA-1 型光学多道分析仪是最早的商品化电视型检测光谱仪器。1977年，该公司采用 LSI-11 型微计算机控制的 OMA-2 型光学多道分析仪是第二代商品化仪器，它使 OMA 的性能得到很大的改善。随后，OMA 仪器得到迅速的发展，这种测试方法也越来越受到光谱学工作者的注意，近年来被广泛地应用于物理、化学、生物等各学科领域的研究工作中。

一、光电图象探测器的工作原理

光学多道分析仪的核心部分是光电图象探测器(OID)。OID是由三个基本部分构成：一是将光的图象转换成电模拟图象的换能器，二是存贮这种“潜”电象的装置，三是视频读出机构。后者用来再现存贮象和实时地把它传输到显示监视器上，或经 A/D 转换器以数字形式存贮在记忆单元中，以备进一步进行数据处理与控制。以最常见的硅摄像管(简称 SV)为例，它的核心部分是一块单片硅晶板，上面生长有几万个半导体二极管结的微型阵列。所有二极管共用一个阴极，但各有独立的阳极，扫描(读出)电子束对阳极进行选择寻址。这些二极管的功能是，当它们受到紫外到近红外的光子照射时，产生和存贮电子-空穴对，从而引起二极管上的预存贮电荷减少。当电子束对靶面倒空区域扫描时，则有再充电电流流过。该电流的大小正比于倒空电荷，同样正比于电子-空穴

对的密度,因此也正比于入射到每个光电二极管上的光子(或光电子)的数目。

SV 的图象分辨率(和光谱分辨率),受扫描电子束直径限制,典型的为 $25\mu\text{m}$.SV 的读出噪声大约为 2000 个电子均方根值,在每个可分辨的单元里能够探测的最小信号为几千个光子数量级.为了探测单个光电子,硅摄像管上要加一个象增强器,构成硅增强靶摄像管(SIT Vidicon).它有一个能将光子象转换为相应的光电子象的光阴极(转换器),所产生的电子象被 7—9kV 的电场加速,并且聚焦在硅靶上.因为在靶上产生的电子-空穴对的数目正比于入射电子的电位,因此一般可达 1500 的内增益.这样大的增益,使信号与读出噪声相比得到有效地加强,从而能探测到很弱的信号.如果需要进一步提高增益,可以再附加一级象增强器,称作增强的硅增强靶探测器,(ISIT),它可以实现对单个光电子进行探测.硅摄像管是一种面阵列,可做二维运转.

目前广泛使用的自扫描光敏二极管阵列(Reticon),是一种硅单片集成电路.它是将一个热电致冷的非增强型光电二极管阵列通过光学纤维与一个微通道板增强器耦合在一起的器件.这种探测器的内增益优于 2×10^4 ,可做单光电子检测.这种阵列与前者相比其性能更为优越,它具有性能稳定、光谱响应宽、响应时间快、滞后效应小、便于冷却、抗光损伤阈值高等优点,是目前性能最好的一种线性阵列器件.它的缺点是仅能一维运转.关于它性能的详细讨论可参阅文献[2].

与单通道光谱探测器相比,光电图象探测器具有同时性好的优点,它可以对相当宽的光

谱波段进行同时探测.这种特性或者使测量的信噪比得到有效的改善,或者使测量所需的观测时间大大减小.

二、光学多道分析仪及其功能

现以 EG&G PARC 的光学多道分析仪为例介绍仪器结构及一般功能.图 1 是该公司生产的 OMA-2 系统的方框图.该仪器是为了与 OID 配合使用而专门设计的.如图所示,它包括多色仪、电视型探测器、多通道探测控制仪、控制台、高压脉冲发生器.它可与 X-Y 记录仪、打印机联用,并能与另一台计算机联机使用.

多色仪是将入射光经光栅(或其它色散元件)产生光谱并成象于多色仪的焦平面上.1254 型(或 1420 型)电视型探测器的靶面置于多色仪的焦平面上,它能把光子象精确地转换为电子象.1216 型(或 1218 型)多通道探测控制仪通过微型计算机操作,在输入已编程序的指令后,使探测器执行仪器所规定的各种功能,以满足采集及处理数据的需要.1215 型控制台是由大规模集成电路的 LSI-11 型微处理机以及存贮器、接口等组成的微型计算机.上面备有 84 个键的键盘,通过它进行人机对话,执行已编程序的各种仪器功能.高压脉冲发生器是选通运转时制动探测器门的装置.系统采集的数据可通过 X-Y 记录仪、绘图仪以及打印机输出.此外,联用的波形监视器用以观察电子枪在靶面上扫描的栅格视频图象以及监视扫描以防止突然中断造成对靶面的损坏.

1215 型微型计算机,采用“H”型软盘,通

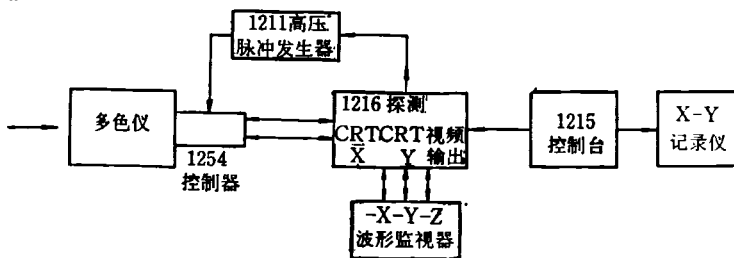


图 1 OMA-2 系统方框图

过键盘输入指令,可执行多达 70 种功能。其中包括:基本操作运转功能 28 个(如系统的启动、显示方式、扫描参数的选择、数据的采集以及中断方式等),扫描方式五个,定时方式九个,此外,还有 28 个特殊功能以供运转方式的选择、数据处理、存贮、输出的需要。OMA 系统通过计算机控制可迅速简便地完成光谱研究中所需要的操作,如背景和空白的消减、各个通道光谱响应的校正、通过消卷积提取光谱信息、光谱数据的平滑与求导、光源起伏的补偿以及二维光谱的获取等等。同时,它的二维运转及选通运转为研究瞬态光谱提供了理想的探测手段。

特别值得指出的是它的可变积累时间(VIT)读出方式。常规的单通道光谱探测方法是一种利用“恒定能量”信号的探测技术,例如扫描时通过改变缝宽或改变放大器增益,使得在整个光谱窗口内保持有恒定的灵敏度。但这种方法在测量弱信号时,总是导致或牺牲谱线的分辨率,或降低信噪比。而光电图象探测器是一种平行探测器,它同时探测整个光谱窗口。又由于它的积累和存贮能力,因此可利用信噪比恒定和分辨率恒定的光谱探测技术,即 VIT 读出方式。VIT 技术的运转原理是基于不论光谱的实时强度是多少,都可通过可变积累时间将它们提高到最佳的强度(其上限由 14 位 A/D 转换器所限定),从而在整个光谱窗口内对强弱不等的谱线能以同样精度进行测量。图 2^[3]是

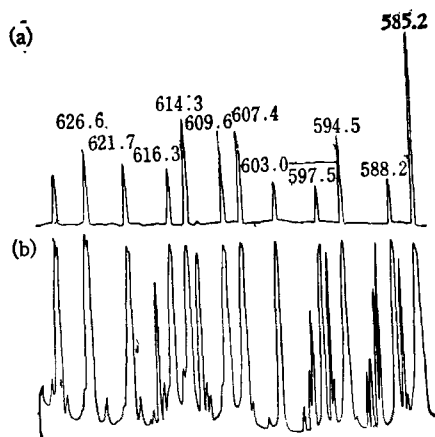


图 2 冷却阵列积累性能的比较
(a) 0.18s; (b) 23.3s

用冷却的 Reticon 探测器以不同的积累时间测量的氦空心阴极灯的光谱。图 2(b)与(a)相比,积累时间增加了 128 倍。从图 2 结果可见,VIT 读出技术具有非凡的分析潜力。随着积累时间的逐渐增加,弱谱线以极好的信噪比显示出来。

三、光学多道分析仪在光谱学中的应用

光学多道分析仪具有传统光谱干板探测的同时性及象存贮能力,又有出缝-光电倍增管组合的光电读出特点。由于它们的精确几何定位性能,即光谱与空间(通道的位置)的变换,积分存贮能力以及二维特性,使 OID 特别适合于计算机数据处理技术。因此,采用这种探测技术,可以获取某些用传统的光谱手段无法得到的光谱信息。下面用几个典型实例来说明 OMA 系统在光谱学研究中的应用。

1. 发射及吸收光谱

光学多道分析仪首先被广泛应用于原子、分子的吸收和发射光谱分析中^[4,5-11]。因为 OMA 是一种键控仪器,因此能很容易地从每个已得到的光谱中减去背景光谱和空白光谱,而得到真实的待分析光谱。图 3^[4]是由感应耦合等离子体获得的铍的发射光谱。其中(a)是浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 的铍溶液的发射光谱,溶剂为 1% 硝酸;(b)是 1% 硝酸溶液的发射光谱。(c)是 a - b 所得的差光谱,即为铍的发射光谱。OMA 可对多元素进行快速分析。OMA 采用信号平均技术,可对低浓度的火焰发射进行检测。也就是可以通过增加帧扫描次数,将连续扫描的结果在记忆单元中累加,从而有效地提高信噪比。为此在用于火焰发射的同时多元素分析时,不受共振线的限制。这样就可同一光谱窗口内同时检测多种元素。用 SIT 图象探测器曾对 17 种元素进行同时分析^[5]。由于 OMA 是一种高灵敏度的同时探测仪器,因此也较早地应用于多元素的痕量分析^[6,7]。

此外,硅摄像管的二维运转特性,使 OMA

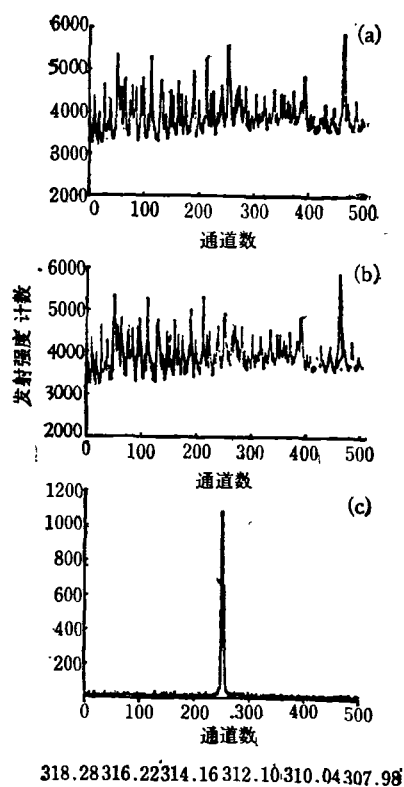


图3 镉的发射光谱

(a) 浓度为 $1\mu\text{g}/\text{l}$ 的镉的发射光谱, 溶液为 1% 硝酸;
 (b) 1% 硝酸溶液的发射光谱; (c) 从(a)光谱减去
 (b) 光谱得到的差光谱

做荧光分析时可获取样品的激发-发射矩阵(EEM)形式的二维谱图。激发样品的光沿多色仪入射缝纵向色散, 发射光谱垂直于入射缝横向色散, 那么最终在探测器靶面上接收的是一个二维谱图。水平方向表示的是发射光谱, 垂直方向表示的是激发光谱。对于一个固定的纵坐标上沿水平轴的荧光光谱, 表示某一特定激发波长的荧光发射光谱。而对于固定的横坐标上, 沿垂直轴的光谱, 则表示某一固定荧光波长上被监视的激发光谱。同时可将所得到的图象存贮在计算机中或通过示波器显示出来。使用常规仪器仅能同时获得单一激发波长的荧光光谱图。采用光电图象探测器, 则可在同一时刻获得样品的整个光谱。这些工作借助于微计算机仅在几分钟内即可完成, 迅速而明显地显示出不同激发波长荧光光谱的变化以及定量特征, 这将为荧光分析提供更为有效的手段。图

4⁽¹²⁾是用具有 SIT 探测器的视频荧光计获得的六种成分的多环芳香烃(PAH)混合物的 EEM。其中(a)是 EEM 的等强度线图, (b)是 EEM 的等比例三维谱图。X 轴表示发射波长(通道), Y 轴表示激发波长(通道), Z 轴表示强度。

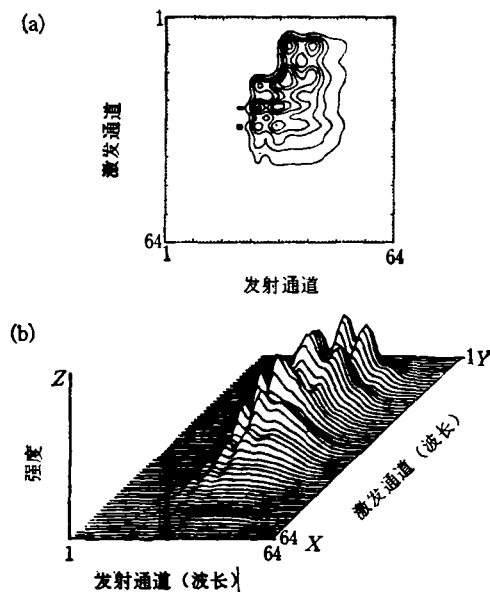


图 4

(a) PAH 六种成分混合物的 EEM 等强度线;
 (b) 混合物 EEM 的等比例三维图。

2 时间分辨光谱

OID 也是研究时间分辨光谱的理想探测器件。秒至毫秒时间域的时间分辨光谱可直接采用 O.D 的扫描机构来完成。硅光导摄像管可在 10ms 内完成 500 通道的全扫描, 自扫描二极管阵列在 16ms 内可完成所有 1024 通道的全扫描。同时, 可利用“快速存取技术”将不包含有关信息的通道以每通道 $0.5\mu\text{s}$ 的速率跳过, 还可通过“分组”程序将相邻通道相加, 并存入记忆中一次读出。因此, 应用快速存取和分组处理, 可在时间分辨与光谱分辨之间作有益的折衷。OMA 在液相化学反应的研究以及在液相色谱中的应用, 就是在这一时间域内时间分辨光谱应用的实例。对于微秒至毫微秒量级的时间分辨光谱, 则可利用 OID 的选通运转来实现。对于 Vidicon 的 SIT 及 ISIT 探测器,

选通运转的最小时间分辨为 40ns, Reticon 探测器的最小时间分辨为 5ns. 利用选通运转还可有效地抑制强光背景. 为了得到一次闪光完整过程的时间分辨信息, 可采用转动光学狭缝圆盘法. 圆盘置于多色仪入射缝前, 圆盘转动时, 将多色仪入射缝沿缝高方向分割成若干等延迟的时间间隔区域, 从而在 SIT 或 ISIT 的靶面上沿垂直方向的不同高度探测到不同时刻的光谱信息, 并利用同步选通以避免双重曝光. 用这样的装置成功地研究了闪光光解等中等时间分辨的瞬态光谱^[13,14].

锁模激光器的出现, 以及伴随着的超短光脉冲技术的产生和发展, 使人们对事件动态过程的认识达到微微秒乃至亚微微秒量级. OMA 系统与各种微微秒光脉冲技术的结合是获取微微秒时间分辨光谱的有效手段, 它被广泛地应用于物理、化学、生物的超快过程瞬态光谱的研究中^[15-19]. 图 5^[15] 是用 OMA 系统与机械光脉冲延迟技术和光 Kerr 快门相结合的实验装置获得的若丹明 6G 的微微秒时间分辨荧光光谱. 将 OMA 系统与微微秒延迟技术相结合而设计的超短时间分光计已有报道^[17]. 另一种方法是将 OMA 系统与条纹相机联用直接获得微微秒

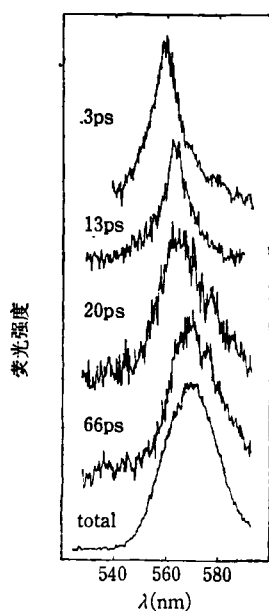


图 5 若丹明 6G 的微微秒时间分辨荧光光谱

时间域的时间分辨光谱.

3. 空间分辨光谱

OMA 系统作为空间图象装置, 可以在给定的光谱带内记录发光粒子光场的空间分布. 例如 Alden^[20] 等人研究了火焰中 OH 基的激光诱导荧光的空间分布. 激发的激光束 ($\lambda = 2829 \text{ \AA}$) 通过透镜会聚于火焰的某一高度上, 而 OH 的诱导荧光将经另一透镜成像于阵列探测器的靶面上. 通过调节火焰高度, 可获得对应于不同火焰高度的诱导荧光的分布. 所得结果以相同比例画在笛卡尔坐标系中, 便得到诱导荧光的空间分布, 如图 6 所示. 它的空间分辨率达微米量级. 若将 OMA 系统与 CARS 或共振

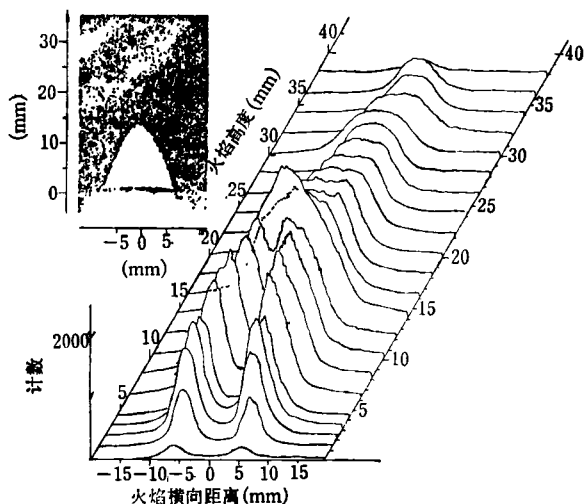


图 6 激光诱导 OH 荧光的空间分布 (插图是火焰照片)

喇曼光谱技术相结合, 可对火焰温度进行空间分布的测量.

光学多通道探测技术是近十年发展起来的一种新型光电图象探测技术, 随着大规模集成电路、微计算技术、固体阵列器件的发展, 将进一步提高和完善光学多通道探测技术, 使它在光谱学研究中发挥更大的作用.

参 考 文 献

[1] M. Margoshes, *Spectrochimica Acta*, **25B**(1970), 113.

(下转第255页)