

可见光谱区声光快速分光光度术的实验研究

肖韶荣 王奎雄

(南昌大学物理系, 南昌 330047)

(长春光学精密机械学院应用理学院, 长春 130022)

摘要 提出了一种全电子调谐快速分光的可见分光光度测量方法,以硫酸铜溶液为例,进行了实验测试和分析,结果表明声光滤光器可用作分光光度测量中的分光元件,为快速分光光度测量提供了一种新方法。

关键词: 声光滤光器; 分光光度测量

1 引言

分光光度测量作为一种常规分析手段,已在工业技术,科研、生物医学等领域普遍应用。随着科学技术的不断进展,特别是对短寿命过渡物质或快速反应的中间产物的分析^[1],如酶作用的研究,交换反应,光分解及电化学反应等的研究,人们发展了一种快速扫描分光光度法 RSS (Rapid Scan Spectrophotometry)。

目前,在紫外及可见光区, RSS 法中采用旋转棱镜或旋转光栅等色散元件实现光谱扫描。其共同点是使用了机械扫描机构和狭缝。因而对测试环境的要求很高,且信噪比较低。可调谐声光滤光器 AOTF (Acusto-optic Tunable Filter) 为分光技术提供了一种全新的方法^[2]。八十年代后期,美国西屋电气公司实验室^[3]在红外区利用声光滤光法对燃烧系统的气体成分和浓度实现了遥控分析。高分辨率的可见光区声光滤光器的出现,使声光器件在可见分光光度测量中的应用成为可能。

本文主要讨论可见区声光快速分光光度测量的实验结果、精度及其影响因素。

2 声光快速分光原理

可调谐声光滤光是根据声光衍射的原理进行的。图 1 是非共线声光互作用的 AOTF 的结构,用压电换能器将驱动电源提供的射频电信号转变为超声波,被耦合到声光介质中的超声波,由于光弹效应使介质的折射率发生周期性变化,形成一个“位相光栅”,在固定的超声频率下,某一特定方向的光波被衍射成两束正交偏振的光波。

在声光相互作用晶体中,声光衍射必须满足动量匹配条件:

$$k_d = k_i + K_a \quad (1)$$

k_d, k_i 和 K_a 分别为衍射光波矢, 入射光波矢和超声波波矢。

$$\left. \begin{aligned} k_d &= 2\pi n_d / \lambda_0 \\ k_i &= 2\pi n_i / \lambda_0 \\ K_a &= 2\pi f_a / V_a \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

n_d, n_i 分别为衍射光的折射率, 入射光的折射率, f_a, V_a 分别是超声波频率和声速。 λ_0 为真空中的光波长。

当改变射频信号频率时, 即改变了超声波频率, 根据动量匹配条件, 能被衍射的光波长随之改变。因此, 用白光入射时, 通过改变射频信号频率, 可得到不同波长的衍射光波, 即可实现光谱扫描。衍射光波长变化的速度取决于射频信号频率改变的快慢。

非共线相互作用可调谐滤光器 AOTF 的性能可用下列各式⁽⁴⁾说明:

AOTF 通常的中心波长

$$\lambda_0 = \frac{\Delta n V_a}{f_a} (\sin^4 \theta_i + \sin^2 \theta_i)^{1/2} \quad (3)$$

AOTF 的光谱带宽:

$$\Delta \lambda = \frac{1.8\pi \lambda_0^2}{bL \sin^2 \theta_i} \quad (4)$$

衍射光束和入射光束的空间分离角:

$$\Delta \theta = \Delta n \sin(2\theta_i) \quad (5)$$

AOTF 的峰值透过率为:

$$T_0 = \sin^2 \left(\frac{\pi^2}{2\lambda_0^2} M_2 P_a L^2 \right)^{1/2} \quad (6)$$

(3)、(4)、(5)、(6)各式中: $\Delta n = |n_e - n_o|$, n_e 为非常光折

射率, n_o 为寻常光折射率, θ_i 为光的入射角, $b = \pi \lambda_0^2 \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\Delta n}{\lambda_0} \right)$ 为声光相互作用介质的色散常数, L 为声光相互作用长度, 对于一定的介质, 滤光器的分辨率取决于相互作用长度 L, P_a 为超声波功率, M_2 为声光相互作用介质的品质因数。

测试所用 AOTF 的声光介质为 $T.O_2$ 晶体, 压电换能器为 $LiNbO_3$ 晶体, 采用非共线相互作用方式, 有关性能参数为: 光谱带宽, $\lambda_0 = 400nm$ 时, $\Delta \lambda \leq 0.6 nm$, $\lambda_0 = 700 nm$ 时, $\Delta \lambda \geq 3 nm$ 。消光比即衍射光强度与杂散光强度之比约为 2000 : 1。此器件的光谱带宽超过一般光电比色计中所用干涉滤光片的性能指标(8 nm), 达到或接近普通分光光度计分光元件单色性的要求。如国产 721 型分光光度计的波长精度⁽⁵⁾为 $\pm 3 nm$ (360 nm ~ 600 nm), $\pm 5 nm$ (600 nm ~ 700 nm), $\pm 8 nm$ (700 nm ~ 800 nm)。欧美和日本等国一些著名分析仪器公司生产的单光束可见——近红外分光光度计的光谱带宽⁽⁵⁾为 5 nm ~ 8 nm (350 nm ~ 900 nm)。图 2 是该器件的调谐曲线。

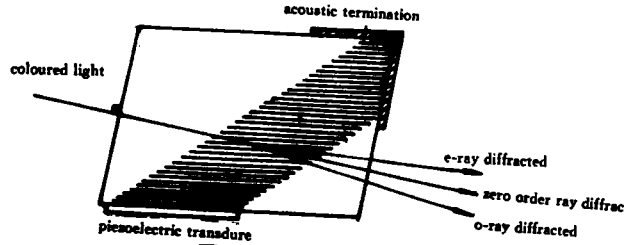


图 1 非共线 $T.O_2$ 声光滤光器结构

Fig.1 Schematic of noncollinear $T.O_2$ AOTF

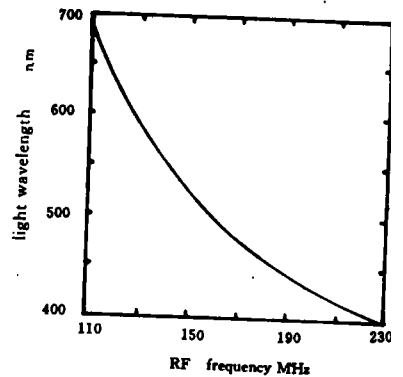


图 2 $T.O_2$ AOTF 调谐曲线
Fig. 2 $T.O_2$ AOTF dependence of wavelength selected on RF frequency

3 实验装置及测量方法

图 3 是以 AOTF 为分光元件的光度测量装置。由光源发出的复色光经准直后进入声光滤光器，一定波长的光波衍射成 e 光和 o 光，用一屏挡住零级光，用一反射镜将 o 光引作参考光束，为信号处理提供一参考信号，让 e 光照射到样品池，透过样品池的光信号经检测和处理，显示结果。CPU 控制射频驱动源的频率扫描速度和射频功率。FD-7 光电管为光电转换器件。

根据比耳——朗伯定律，一定波长的光强 I_0 被一定浓度的样品溶液吸收，其透射光强 I 为：

$$I = I_0 \exp(-acl)$$

$$\text{或 } T = \frac{I}{I_0} = \exp(-acl) \tag{7}$$

式中 a 为样品溶液的吸收系数， c 为溶液浓度， l 为样品池厚度， T 为光强透射率。测量不同射频频率下的光强透射率 T 即可对试样进行光度分析。

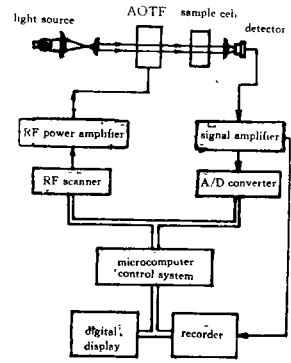


图 3 AOTF 光度测量系统
Fig. 3 AOTF spectrophotometric analyzer system

4 测试结果与分析

图 4 是以钨灯 (80 W) 作光源对硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

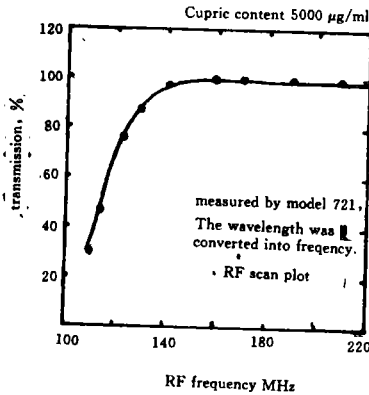


图 4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 吸收曲线

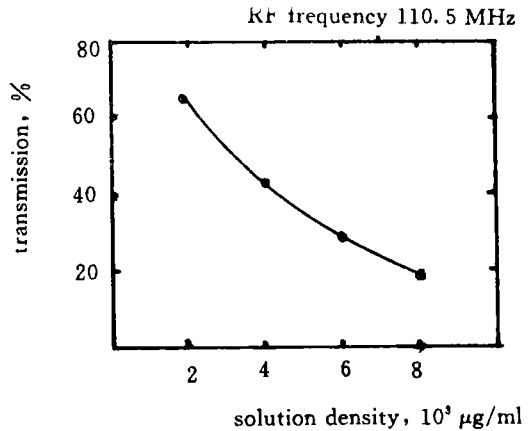


图 5 含铜量不同时 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液的吸收

Fig. 4 Absorption spectrum of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Fig. 5 Dependence of absorption on cupric content

溶液进行扫描时得到的吸收光谱曲线，射频扫描范围为 108 MHz—220 MHz，对应的光谱扫描范围为 700 nm—410 nm，为便于观测选择扫描时间为 2 s，实际上本实验装置的扫描时间可以小于 10 ms。配备高速记录设备，如联接数字存储示波器时，可提高测量的光谱扫描速度。图 4 曲线与 721 型可见分光光度计的测量值一致。

以汞灯为光源，将射频源频率置于 110.5 MHz，经 AOTF 的衍射光波长为 690.9 nm，测

得不同浓度下的硫酸铜溶液的透过率如图 5 所示。按《可见分光光度计检定规程》中规定的方法,以 690.9 nm 的光对浓度为 2.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的硫酸铜溶液进行了测量,测得平均透射率为 $T = 0.653$,重复性 $\Delta T = 0.63\%$,接近一般分光光度计的光度重复性。

测量中虽对光源的电源采取了一定的稳压措施,仍存在光强度起伏,为了消除光强度起伏引起的测量误差,在声光滤光器后已将 o 光引为参考光束,不但减小了光强度的起伏影响,而且还减少了杂散光影响。以石英比色皿为参考,测得平均光学信噪比 S_N 为 30 dB 以上。由于本实验是在 721 型分光光度计基础上经适当改造后进行的,实验装置的灵敏度主要由 721 型仪器的光电转换器件和信号处理单元决定。

为对测试的精确度及其影响因素进行分析,对(7)式逐项差分,测量偏差 $|\Delta T|$ 表述为:

$$|\Delta T| = \frac{|\Delta I_0|}{I_0} \exp(-acl) + c \exp(-acl) \cdot \frac{\partial a}{\partial \lambda} \cdot (|\Delta \lambda| + \left| \frac{\partial \lambda}{\partial \theta_i} \right| \cdot |\Delta \theta_i| + \left| \frac{\partial \lambda}{\partial f_s} \right| \cdot |\Delta f_s|) \quad (8)$$

(8)式中第一项为入射光束强度起伏和杂散光的影响,由此可以看出,在入射光强度较大时,这一部分影响可以减小。在棱镜或光栅分光的光度测量,为提高光谱分辨率,不得不使用狭缝装置,允许通过的光强 I_0 很小,光强度起伏和杂散光的影响较大,信噪比较低。而在声光分光光度测量中,光路中无狭缝装置,允许大尺寸光束通过,因而光通量大,信噪比高。测量时降低射频功率,衍射光强减小。射频功率降到 0.05 W 以下时,显示出现跳动。应提及的是这种现象与探测器的灵敏度及信号处理电路有一定的关系。为保证足够的信噪比,除了选择较高灵敏度的光探测器和提高电路质量外,还应使射频信号达到一定的功率。由此可知在声分光光度测量中,光强度起伏及杂散光的影响不大。

(8)式第二项中的偏微商 $\left| \frac{\partial a}{\partial \lambda} \right|$ 为被测样品溶液的吸收系数随波长的变化率。 $\left| \frac{\partial \lambda}{\partial \theta_i} \right|$ 代表复色光光束发散角的影响,这种影响可以用一个准直系统减至最小。 $\left| \frac{\partial \lambda}{\partial f_s} \right| \cdot |\Delta f_s|$ 为射频信号频率漂移时对衍射光波长的影响,理论分析可知,当射频信号频率的稳定度 $|\Delta f_s|/f_s \leq 10^{-5}$ 时,频率漂移的影响较小, $|\Delta \lambda|$ 为无频率漂移时声光滤光器固有的光谱宽度,由(4)知它与声光互作用长度 L 成反比,增大 L 可以提高光谱纯度即提高测量精度。根据以上分析可知,射频信号频率漂移是声光分光光度测量中主要的误差来源。

测量中样品池的厚度 $l = 10 \text{ mm}$ 为固定量,测量过程较短,被测溶液的化学性质较稳定,因此浓度 C 的变化可不考虑。

由测量装置和测量过程可知,对样品进行测试分析时,光路中无任何机械操作零件,这一点与旋转棱镜和旋转光栅扫描装置完全不同。AOTF 在 CPU 的控制下可实现可变扫描,顺序扫描或抽样获取被测物的吸收光谱信息。这一点对化学反应等快速过程的分析是十分有利的。

5 结 束 语

合理设计和精心制作的声光滤光器具有较高的光谱分辨率,可作为可见分光光度测量的分光元件,为快速分光光度测量提供了一种全电子调谐光谱扫描方法,提高射频源频率的稳定度是获得较高测量精度的关键。通过 CPU 对射频功率的监控调节,可实现等光强分光光度测量。

参 考 文 献

- [1] R. E. Santini, etc., *Anal. Chem.*, 1973, 45, 915A
- [2] 崔 岩, 崔敦杰, *光谱学与光谱分析*, 1992, 12(1), 30-34
- [3] Robert. L. Nelson, *Proc. SPIE.*, 1987. 753, 97-102
- [4] Norman J. Berg, John N. Lee, *Acousto-optic Signal Processing*, Marcel Dekker, New York and Basel, 1983, 147-159
- [5] 郭孝君, *分光光度技术*. 北京, 科学出版社 1987, 97-99

Study On Acousto-optic Rapid Scan in Visible Range Spectrophotometry

Xiao Shourong, Wang Kuixiong*

(*Department of physics, Nanchang University, Nanchang 330047*)

(* *Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics,
chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022*)

Abstract

A method of spectrophotometry in visible range using electronic tuning rapid spectro-scope is presented in this paper. As an example, the absorption spectrum of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was measured and the error of measurement was analysed. The results of experiment demonstrated that AOTF can be used for spectrophotometry in place of mechanical filter wheels, moving mirrors, rotating diffraction gratings.

Key words: Acousto-optic tunable filter, Spectrophotometry

肖诏荣 男, 1958年12月出生, 1982年毕业于山东大学激光专业。仪器仪表工程师, 1993年长春光学精密机械学院研究生毕业, 获硕士学位, 现在南昌大学物理系任教, 主要研究兴趣为光电子学及其应用。