

Vollrechnergesteuerte UV- und IR-Photometer*

S. Ebel** und J. Hocke

Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg; Abt. für Analytische Chemie, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Computer Controlled UV- and IR-Photometers

Summary. Fully computer controlled UV- and IR-photometers are described. Instead of the data transfer from the scanning photometer, the computer is able to set the monochromator to defined wavelengths or wave numbers. In order to avoid errors caused by time constants the data will be transferred to the computer a preset time after the monochromator has reached the real position. In quantitative analyses the signal to noise ratio may be improved by taking more data than only one at significant wavelengths.

Zusammenfassung. Es wird eine Rechnersteuerung für IR- und UV-Spektralphotometer beschrieben. Hierbei werden nicht die Daten vom laufenden Photometer passiv übernommen, sondern vom Rechner wird der Monochromator an die gewünschte Wellenlänge gesetzt und erst danach erfolgt die Datenübernahme im Stillstand. Hierdurch werden alle zeitkonstantenbedingten Fehler ausgeschlossen. Für quantitatives Arbeiten ist durch mehrfache Datenübernahme an derselben Meßwellenlänge eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses möglich.

Key words: Photometer; vollrechnergesteuerte UV- und IR-Geräte

Einleitung

Photometrische Analysenverfahren im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich werden heutzutage in vielen Laboratorien routinemäßig durchgeführt. Bei entsprechender Optimierung der Meßtech-

nik sind dabei nicht nur Reinsubstanzen, sondern auch Substanzen in einer komplexen Matrix bestimmbar oder Mehrkomponentenanalysen durchführbar. Während man im ersten Fall im Absorptionsmaximum der betreffenden Substanz mißt, setzen die beiden anderen Anwendungsfälle ein Messen bei mehreren Meßwellenlängen voraus. Gerade in diesem Zusammenhang zeigen sich rechnergesteuerte Photometer einer manuellen Meßtechnik überlegen, da eine Erhöhung der Präzision einmal gerätemäßig, vor allem aber durch die Wahl eines entsprechenden Auswerteverfahrens, möglich wird. Für die Datenerfassung und für die Steuerung von Spektralphotometern gibt es verschiedene Möglichkeiten, die sich in der Datenerfassung, in der Wellenlängencodierung und der eigentlichen Ansteuerbarkeit unterscheiden.

Passive relative Datenerfassung

Die einfachste Form der Datenübertragung vom UV/IR-Photometer zum Rechner ist eine passive relative Datenerfassung (Abb. 1). Die Startwellenlänge, die Scangeschwindigkeit und die Datenrate werden dem Rechner vorgegeben. Nach dem Start des Photometers wird über ein geeignetes Interface in definierten, konstanten Zeitabständen jeweils ein Meßwert übernommen. Bei dieser relativen Encodierung der Wellenlänge kann im Rechner aus Startwellenlänge, Scangeschwindigkeit und Datenrate jedem übergebenen Transmissions- bzw. Absorptions-Meßwert eine Wellenlänge rechnerisch zugeordnet werden. Diese Art der Datener-

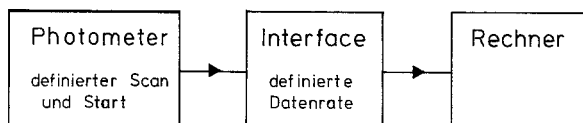


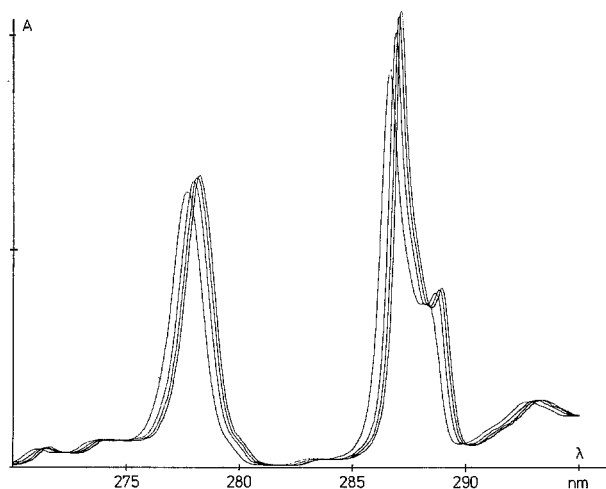
Abb. 1. Prinzip-Schaltbild eines Photometers mit passiver relativer Datenerfassung

* Vortrag auf der Achema 1979, Frankfurt

** Korrespondenz-Anschrift

Tabelle 1. Fehler in Wellenlänge und Absorption beim Vermessen einer ca. 3%igen Holmiumperchloratlösung bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten

Scan- geschwindigkeit	Wellenlängenversatz		Änderung der Absorption im Maximum gegenüber einer Messung im Stillstand	
	278 nm-Bande	287 nm-Bande	278 nm-Bande	287 nm-Bande
5 nm min ⁻¹	0,0 nm	0,0 nm	-0,002 A \pm -0,3 %	-0,004 A \pm - 0,4 %
15 nm min ⁻¹	-0,1 nm	-0,1 nm	-0,008 A \pm -1,2 %	-0,018 A \pm - 1,6 %
30 nm min ⁻¹	-0,2 nm	-0,3 nm	-0,014 A \pm -2,0 %	-0,055 A \pm - 2,0 %
60 nm min ⁻¹	-0,5 nm	-0,5 nm	-0,040 A \pm -5,8 %	-0,143 A \pm -13,1 %

**Abb. 2.** Abb. 2. Spektrum einer ca. 3%igen Holmiumperchloratlösung bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten

fassung besitzt jedoch zwei gravierende Nachteile: Die Datenrate ist konstant, d.h. in einem informationstheoretisch redundanten Wellenlängenbereich ist die Datendichte in Bezug zum Informationsinhalt zu hoch, während sie in einem stark strukturierten Bereich des Spektrums unter Umständen zu niedrig sein kann. Das zweite Problem liegt darin, daß alle zeitkonstantenbehafteten Fehler des Spektrometers unmittelbar im gespeicherten Spektrum enthalten sind. Solche Meßfehler sind besonders tückisch, da sie zwar reproduzierbar auftreten, aber in vielen Fällen konzentrationsabhängig sind, d.h. bei einer quantitativen Auswertung als systematische Fehler in das Endergebnis eingehen. Aber auch bei der Datenerfassung, die lediglich zu qualitativen Zwecken dient, können bei dieser Methode Störungen auftreten. Durch die Zeitkonstante des Verstärkers und auch durch die Funktion des Analog/Digital-Wandlers bedingt, hinkt nämlich das Signal an der Datenschnittstelle immer dem primären Signal am Photomultiplier hinterher. Hierdurch tritt ein Versatz des Spektrums in Richtung des Scans auf, der um so stärker ist, je steiler der Verlauf des Spek-

trums an der betreffenden Stelle ist. Dies wiederum hat zur Folge, daß bei steilen Absorptionsbanden, wie sie besonders in der IR-Spektroskopie auftreten, die Absorptionsmaxima einen beachtlichen Versatz zeigen. Dieser ist jedoch nicht für alle Banden gleichgroß, da er unmittelbar eine Abhängigkeit von der Bandenform und von der Signalgröße des Maximums (bei Transmission des Minimums) zeigt.

Diese Tatsache, die leider immer wieder bei der Rechnerkopplung von Photometern nicht beachtet wird, soll anhand von Abb. 2 sowie Tabelle 1 näher aufgezeigt werden. Als Beispiel wurde das UV-Spektrum einer etwa 3%igen Holmiumperchloratlösung gewählt, da dieses Spektrum oftmals zur Wellenlängenskalibrierung herangezogen wird. Mit einem insgesamt sehr guten UV-Photometer (die Typenbezeichnung spielt hier keine Rolle, da diese Ausführungen allgemeine Gültigkeit besitzen) wurde der Spektralbereich von 270–295 nm vermessen, in dem eine strukturierte Bande bei 287 nm und eine weitere Bande bei 278 nm liegt. Die langsamste Scangeschwindigkeit wurde so gewählt, daß für die 278 nm-Bande eine Registrierzeit von 1 min zur Verfügung stand. Aus Abb. 2 geht hervor, wie sich die Bandenlage mit Erhöhung der Scangeschwindigkeit zu kürzerer Wellenlänge verschiebt und gleichzeitig auch die Absorption im Bandenmaximum abnimmt. Für qualitative Zwecke wäre in diesem Falle das Ergebnis noch nicht einmal so schlimm, da beide Maxima praktisch um denselben Betrag verschoben sind (vgl. Tabelle 1). Wesentlich problematischer ist jedoch der Einfluß der Spektrenverfälschung auf eine quantitative Auswertung. Aus Tabelle 1 geht eindeutig hervor, daß der auftretende Fehler in der Absorption für beide Banden grundverschieden ist und insgesamt recht beachtliche Werte annimmt.

Der oben dargelegte Fehler ergibt sich aus der Zeitkonstante des Photometers und aus der Datenrate. Reduziert man das Problem auf den Fehler, der lediglich durch die Zeitkonstante bedingt ist, ergibt sich im Prinzip das gleiche Bild, jedoch mit einer ganz charakteristischen Eigenschaft der Bandenlage: durch den Einfluß der Zeitkonstante verschiebt sich das Maximum

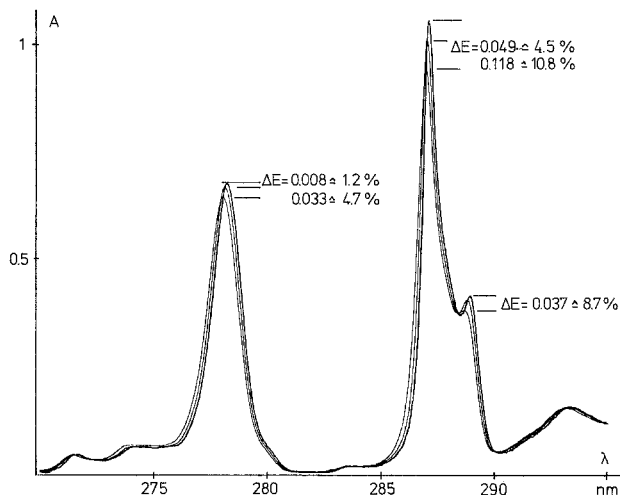


Abb. 3. Spektrum einer ca. 3%igen Holmiumperchloratlösung: Einfluß der Zeitkonstante

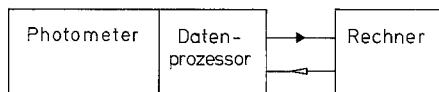


Abb. 4. Prinzip-Schaltbild eines Photometers mit passiver absoluter Datenerfassung

so, daß es immer auf der in Meßrichtung abfallenden Flanke des unverfälschten Peaks liegt (Abb. 3). Auch in diesem Falle ist der Fehler in der Absorption für die einzelnen Maxima sehr unterschiedlich. Die Werte sind in Abb. 3 eingetragen.

Passive absolute Datenerfassung

Dieser Typ der Datenerfassung unterscheidet sich in einem ganz wesentlichen Punkt von der oben aufgezeigten einfachsten Form: vom Photometer werden während des Scans Wellenlänge und Transmission (Absorption) an den Rechner übertragen (Abb. 4). Im Gegensatz zur relativen Berechnung der aktuellen Meßwellenlänge aus Startpunkt, Scangeschwindigkeit und Datenrate sowie hieraus Zuordnung zur anstehenden Date für die Absorption, wird hier jeder Meßpunkt durch ein Datenpaar für Abszisse und Ordinate dargestellt. Hiermit entfallen alle Fehlerquellen der relativen Encodierung der Wellenlänge. Demgegenüber bleiben jedoch alle Fehler, die aus der Zeitkonstante des Verstärkers folgen, in vollem Umfang erhalten. Das schließt auch ein, daß bei zu hoher Scangeschwindigkeit eine Verschiebung des Absorptionsmaximums auftritt. Zu diesem Gerätetyp gehören z.B. die mikroprozessorgesteuerten UV- und IR-Photometer der Fa. Perkin-Elmer, sowie anderer Hersteller. Bedingt rechnersteuerbar ist das Gerät PE 554, bei dem z.B. die

Start/Stop-Funktion vom Rechner angesprochen werden kann. Demgegenüber können beim PE 320 und 340 auch Startwellenlänge, Scangeschwindigkeit usw. vom externen Rechner vorgegeben werden. Bei den IR-Photometern sind die Geräte 283 und 580 hier anzuführen, doch sind hierbei nicht alle Funktionen vom Rechner aus steuerbar. Durch die genormte RS 232C-Schnittstelle besteht allerdings die Möglichkeit, verschiedene Rechner einzusetzen. Der prinzipielle Nachteil der passiven Datenübernahme bleibt bei allen Geräten bestehen. Für quantitative Analysen mit hoher Präzision müssen kleine Scangeschwindigkeiten gewählt werden; dann ergeben sich aber speziell beim PE 580 sehr genaue Werte, so daß im Routinebetrieb mit einem Fehler $\leq 0,2\%$ gerechnet werden kann [10].

Rechnergesteuerte Photometer

Den UV- bzw. IR-Photometern mit passivem (relativem oder absolutem) Datentransfer stehen voll rechnergesteuerte Photometer gegenüber [3], bei denen der Rechner schrittgenau jede definierbare Wellenlänge (Wellenzahl) ansteuern kann. Die Wellenlängencodierung kann auch in diesem Falle relativ oder absolut erfolgen. Der große Vorteil eines solchen Systems läßt sich durch folgende Punkte beschreiben:

1. Es kann grundsätzlich im Stillstand gemessen werden. Das Photometer fährt an die gewünschte Stelle im Spektrum, nach Ausführung dieses Befehles kann die Datenübernahme nach einer vom Rechner definierbaren Wartezeit erfolgen. Es entfallen somit alle Fehler durch den Einfluß von Zeitkonstanten.

2. Bei der Aufnahme von Spektren kann der Rechner die Datendichte je nach Informationsgehalt des Spektrums variieren. Zur Festlegung der Datendichte kann z.B. die Ableitung des Spektrums herangezogen werden. In diesem Falle muß selbstverständlich sichergestellt sein, daß Wellenlänge und Absorption eindeutig einander zugeordnet werden. Dies kann z.B. durch folgende Zahlendarstellung erfolgen 12345,12345. Die Vorkommastellen legen die Wellenlänge (1234,5 nm) bzw. (1234,5 cm^{-1}) fest, während die Nachkommastellen die Absorption (1,2345) bzw. Transmission (123,45/2%) dem entsprechenden Abscissenwert eindeutig zuordnen. Läßt man nur definierte Abstände der Meßpunkte in der x-Achse zu (bewährt haben sich z.B. die Festlegungen der Meßpunktabstände von 1, 2, 4, 6, 8, 12, 16 Schritten), genügt eine kleinere Wortlänge zum Abspeichern des Datendupels. So ergibt in der Zahl 12345 die erste Stelle die Änderung in der Schrittweite gegenüber dem vorangegangenen Meßwert an (3 = gleiche Schrittweite, 2: Schrittweite um eine Stufe verringert, 1: Schrittweite um zwei Stufen verringert, 4 bzw. 5: Schrittweite um 1 bzw. 2 Stufen

erhöht), die restlichen 4 Stellen geben die Transmission (mit 80 multipliziert) bzw. die Absorption (mit 2000 multipliziert, d.h. $A \leq 4,999$) an.

3. Bei quantitativen Analysen brauchen nur die relevanten Meßpunkte angesteuert zu werden. Über eine Optimierung der Meßwellenlängenauswahl kann man in der Mehrkomponenten-Analyse mit relativ wenigen Meßpunkten hervorragende Ergebnisse erzielen [1, 7].

4. Da im Stillstand gemessen wird, können an jedem Meßpunkt mehrere Daten übernommen werden und auf diesem Wege über eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses die Präzision der durchzuführenden Analysen verbessert werden.

Aufbau der Rechnersteuerung

Zur aktiven Steuerung eines IR-Photometers ist eine den speziellen Erfordernissen angepaßte Steuerlogik erforderlich, die gewissermaßen als Interface zwischen Rechner und Photometer fungiert. In dieser Veröffentlichung soll die Steuerung der IR-Photometer der Serie X97 der Firma Perkin-Elmer näher beschrieben werden. Als Steuer-Rechner dient ein programmierbarer Tischrechner HP 9825/35/45/ der Firma Hewlett-Packard (Abb. 5A). Verzichtet man auf die Rückplotmöglichkeit über einen Zweitschreiber, so lassen sich alle Rechnertypen der Serie 98 XX (9815, 9825, 9830, 9831, 9845) verwenden (Abb. 5B). Das hier beschriebene System wurde auf der Analytika 1978 erstmals gezeigt. Als Forderung wurde außerdem aufgestellt, daß das IR-Photometer auch ohne Rechner voll funktionsfähig bleibt.

Die Perkin-Elmer-Infrarot-Spektralphotometer der Baureihe X97 (297, 397, 497, 597) besitzen einen schrittmotor-getriebenen Monochromator. Dieser wird von einem internen logic-board durch Schrittimpulse für den Antrieb des Gitters und durch logische Signale für die Festlegung der Drehrichtung gesteuert. Ein chart-drive-circuit übernimmt die Pegelanpassung und die notwendige Stromanpassung des Schrittmotors. Zwischen logic-board und chart-drive-circuit wird ein elektronischer Umschalter eingefügt, der es wahlweise ermöglicht, dem Schrittmotor die Steuerimpulse intern vom logic-board oder aber extern zuzuführen (Abb. 6). Somit lassen sich Wellenzahlvorschub und Scanrichtung extern steuern. Dieses switch-board übernimmt ferner die Möglichkeit, den internen Papiertransport ein- und auszuschalten, den Schreiberstift zu heben und zu senken sowie den geräteinternen schnellen Wellenzahlvorlauf zu aktivieren und somit auch den internen Eichpunkt bei 4000 cm^{-1} auszunutzen. Von seiner Schaltungslogik ist dieses switch-board so ausgelegt, daß alle Gerätefunktionen über das normale

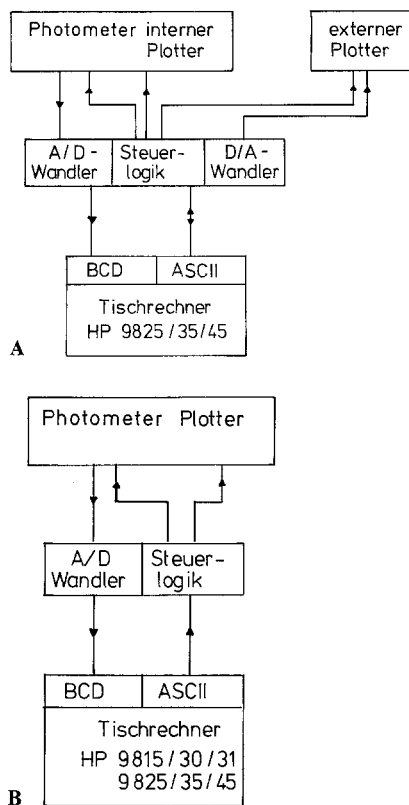


Abb. 5. Vollrechnergesteuerte Photometer. A mit gleichzeitiger Möglichkeit des Plottens z.B. der 1. Ableitung auf einem externen Schrittmotor-Schreiber; B ohne externen Plotter bei Rechnern mit 8 bit-Ausgang

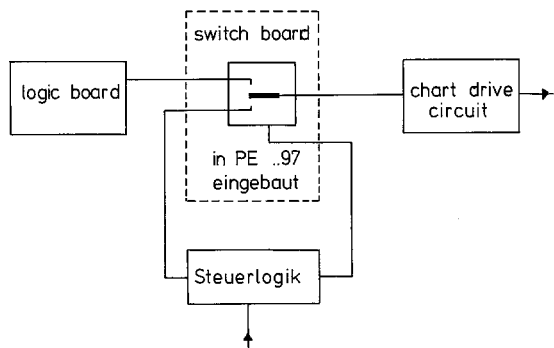


Abb. 6. Prinzip der Auftrennung der Impulsleitung für den Monochromator-Antrieb: ein Relais oder besser ein elektronischer Schalter, der vom Rechner angesprochen wird, bewirkt, daß die Rechner-Impulse direkt auf die Motorsteuerung einwirken

Tastenfeld bedient werden können, wenn kein Rechner angeschlossen ist. Andererseits sind bei Aktivierung durch den Rechner keine willkürlichen Manipulationen vom Tastenfeld des IR-Gerätes mehr möglich. Durch diese Schaltungstechnik wird erreicht, daß das IR-Gerät ohne Rechner voll einsatzfähig ist, andererseits aber ein rechnerkontrollierter Betrieb ungestört ablaufen kann.

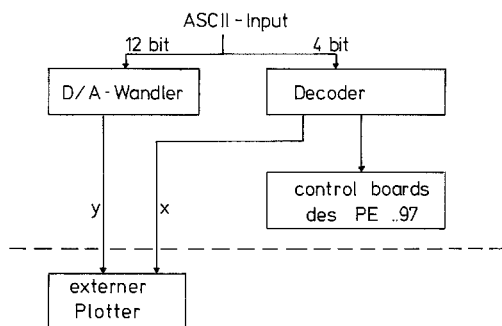


Abb. 7. Blockschaltbild der Rechnersteuerung

Die Steuerlogik selbst besteht in ihren wesentlichen Teilen aus einem Befehlsdecoder, der die vom Rechner ankommenden Signale interpretiert und den entsprechenden Kontrolleinheiten zur Ausführung weiterleitet (Abb. 7). Von hier aus wird auch der Papiertransport des externen Schreibers gesteuert. Ein Digital/Analog-Wandler übernimmt vom Rechner umgerechnete Meßdaten (Absorption, 1. oder 2. Ableitung...) und gibt sie als analoges Signal an den externen Schreiber weiter. Die Version mit Rückploteinrichtung benötigt pro Befehl 2 byte, wobei 12 bit den D/A-Wandler ansprechen und 4 bit die reinen Steuerfunktionen übernehmen. Ohne die Rückploteinrichtung in der beschriebenen Form wären 4 bit also ausreichend. Dadurch lassen sich alle Rechner der Serie HP98XX (8bit-Ausgang) steckerkompatibel anschließen.

Prinzipiell lassen sich ebenso auch UV-Photometer (Perkin-Elmer 375) [3, 6, 7] oder auch Fluorimeter direkt an den Rechner koppeln. Im letzteren Falle können die Monochromatoren für Excitation und Fluoreszenzemission selbstverständlich getrennt gesteuert werden.

Anwendung

Die Anwendungsmöglichkeiten rechnergesteuerter Photometer sollen hier nur kurz angedeutet werden. In der Spektrenaussage wäre die Darstellung mit z.B.

$\log \varepsilon$ als Ordinate oder Energie als Abszisse zu nennen. Schon bei dieser ganz einfachen Spektrenmanipulation zeigt sich wieder der Vorteil der Rechnersteuerung gegenüber der passiven Datenübernahme: im Bereich niedriger Absorption kann automatisch ein Signal-Averaging bei der Abspeicherung der Basislinie und bei der Aufnahme des Spektrums den nutzbaren Wellenlängenbereich erweitern. Bei der quantitativen Analyse lassen sich außer der normalen Photometrie auch die Derivativ-Spektroskopie [4, 9], Kombinationen beider Techniken [4, 9] bzw. die Approximation über Orthogonalpolynome [4, 8] einsetzen. Über die Durchführung von präzisen Mehrkomponentenanalysen [1] soll gesondert berichtet werden. Durch die Rechnerkopplung führt ein Vermessen weniger fehlertheoretisch ausgewählte Meßpunkte [1, 5, 7] zu sehr guten Ergebnissen, auch dann, wenn es sich um sehr ähnliche Spektren oder um Nebenkomponten handelt. In Kombination mit einem Probenwechsler lassen sich bis auf die Probenvorbereitung wirklich vollautomatische Systeme sowohl in der UV- [3, 7] als auch in der IR-Spektroskopie [6, 9] aufbauen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeiten durch Sach- und Personalmittel, dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachspende.

Literatur

1. Ebel, S., Glaser, E., Steffens, U.: Veröffentlichung in Vorbereitung
2. Ebel, S., Hocke, J.: Fresenius Z. Anal. Chem. **294**, 16 (1979)
3. Ebel, S., Hocke, J., Steffens, U.: GDCh — Kurs Datenverarbeitung in der Analytischen Chemie, Mainz 1977
4. Ebel, S., Walter, V.: Vortrag Symposium Computerunterstützte Spektroskopie. Überlingen 1979
5. Glaser, E.: Vortrag Symposium Computerunterstützte Spektroskopie. Überlingen 1979
6. Hocke, J.: Vortrag Symposium Computerunterstützte Spektroskopie. Überlingen 1979
7. Steffens, U.: Diss. Univ. Marburg 1977
8. Wahbi, A. M., Ebel, S., Steffens, U.: Fresenius Z. Anal. Chem. **270**, 282 (1974)
9. Walter, V.: Geplante Diss. Marburg
10. Weidemann, E.: Geplante Diss. Marburg

Eingegangen am 7. Juli 1979