

基于弹光调制的红外光谱吸收法在室内 VOC 检测中的研究

胡 森^{1,2}, 王太勇^{1,2}, 乔志峰^{1,2}, 耿 博^{1,2}, 肖新华^{1,2}

1. 天津大学机械工程学院, 天津 300072

2. 天津大学数字化制造与测控技术研究所, 天津 300072

摘 要 为了保证静态干涉系统在气体定性定量分析方面稳定性高、抗干扰能力强的特点, 设计了基于弹光调制实现光程静态扫描的干涉检测系统。系统由红外激光器、起偏器、弹光调制器、检偏器及 CCD 组成。通过弹光调制器使弹光晶体的主折射率随调制信号周期性的变化, 从而产生周期性变化的光程差。通过对调制相位变化的计算, 可知得到调制随晶体长度、调制时间的函数关系。依据相位延迟及干涉图能量分布, 推导了对应的干涉光强公式。实验采用硒化锌晶体作为弹光调制晶体, 分别对 5 组不同浓度的三种常见 VOC 气体进行浓度分析, 实验结果与传统红外吸收光谱吸收法的检测结果进行对比。弹光调制红外光谱吸收法在具备高稳定性、实时性的基础上, 检测精度明显优于传统红外吸收光谱吸收法。

关键词 光谱分析; 弹光调制; 硒化锌晶体; 挥发性有机化合物

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3232-04

引 言

挥发性有机化合物(VOC)是指能参加大气光化学反应的有机化合物, 其包括甲醛、苯、二甲苯、氨、乙二醇、酯类物质^[1,2]。大部分 VOC 对人体是有害的, 当其在室内达到一定浓度时, 会引起人们的不适症状, 甚至致癌致死等。所以, 研究室在线检测 VOC 浓度的设备具有实际应用价值。

用于检测 VOC 的手段有很多, 包括化学分析的方法, 通过和过量的反应物质进行反应, 分析计算生成物得到气体中 VOC 的含量^[3]。化学反应方法本身精度不高, 同时反应时间和反应程度会对测量结果造成影响。目前 VOC 检测应用较多的还有光谱吸收法^[4], 通过对具体某种 VOC 成分光谱特征值的计算获得对应浓度的方法, 此种方法原理简单, 但需要大的扫描光程才能获得较理想的精度, 而体积的增大对便携化的产品设计要求不能两全。故研究具有静态扫描光程差的干涉系统具有重要意义。基于静态干涉系统的物质分析仪^[5,6]屡见不鲜, 但静态干涉系统存在光谱分辨率与干涉具体体积成反比的矛盾一直是主要问题。对此, 很多研究团队通过棱镜结构设计、声光调制、电光调制等^[7-10]各种改良方法进行完善, 本文采用的弹光效应通过弹光调制器实现光程调制, 实现了静态干涉的 VOC 检测。

弹光效应是指由于振动或外力的作用下弹性体产生应

变, 从而导致其折射率发生改变, 继而出现双折射现象, 折射效果与应力的分布存在函数关系。美国 Los Alamos 国家实验室^[11,12]采用弹光调制技术设计了双折射傅里叶变换干涉光谱仪, 通过双折射现象晶体中折射率不同产生的光程差获得干涉条纹。美国 BUICAN 研究团体^[13,14]将偏振式弹光调制设备应用于生化战剂监测领域, 与红外摄像 CCD 联用, 构成了全景式成像干涉系统, 其可探测的光谱区域为大气窗口 8~12 μm , 最小光谱分辨率可达 4.8 cm^{-1} , 一次调制周期为 13 μs 。近年来, 美国国家航空航天局^[15]研发的弹光调制傅里叶变换干涉系统也成功应用于空间遥感成像方面。

1 系统设计

弹光调制干涉系统如图 1 所示, 整个弹光调制部分由起偏器、弹光调制晶体、检偏器组成, 选用的弹光调制器的光

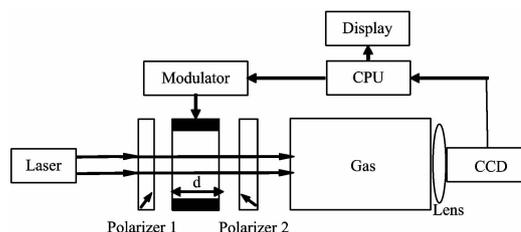


Fig. 1 Schematic diagram of principle of photo-elastic interference system

收稿日期: 2011-05-18, 修订日期: 2011-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50975193)资助

作者简介: 胡 森, 1982 年生, 天津大学机械工程学院博士研究生

e-mail: mhu@tju.edu.cn

轴方向与偏振片 1 和 2 分别成 45° 和 -45° 。当光入射到偏振片 1 时被偏振化处理, 当通过弹光调制晶体后其幅度和相位延迟量都被调制了, 然后出射的光经检偏器输出。输出光进入气室, 气室中充入被测的含有 VOC 气体的样气中, 最终干涉图像由 CCD 采集, 含有样气中 VOC 浓度信息的干涉条纹传给处理器。结合充入样气前采集得到的背景光谱数据, 即可反演 VOC 气体浓度。

通过控制器使调制器产生周期性应力变化, 从而提供晶体产生双折射现象需要的应力激励。周期性的应力变化使弹光晶体的主折射率发生相应的周期变化, 则光程差也对应周期性变化。

由于弹光调制器的光学头本身被固定时会有一定的外力作用, 所以使其在初始状态存在一定的双折射效应, 故初始相位不为零。由此可得探测到的光强公式有

$$I(t) = \frac{1}{2} [1 - \cos(\Delta_0 \sin \omega t + \Delta')] \quad (1)$$

其中, Δ_0 为光程延迟幅度, Δ' 为初始延迟偏移量, ω 为调制信号角频率。

设弹光调制晶体长度为 d , 固有折射率为 n , 调制范围为 $\pm \Delta n$, 则有最大光程差为

$$opd = 2d\Delta n \quad (2)$$

此光程差等效于传统干涉系统机械扫描获得的连续光程变化。为了提高光谱分辨率, 就需要使光程差变化范围尽量大, 有式(2)可知, 选择折射率可调范围大的、光谱符合探测要求的晶体最好。可选用制作弹光调制的材料很多, 考虑光谱响应范围及成本, 选用硒化锌晶体, 由于其光谱透过窗口范围为 $0.7 \sim 14 \mu\text{m}$, 以此晶体制作的调制器对近红外和中红外都有理想的透过率, 可以应用于不同类型干涉条纹的检测系统中, 所以实验部分亦采用该种材料。

2 弹光调制干涉相位、能量计算

2.1 调制相位

采用弹光调制器对相位进行调制, 施加在弹光调制晶体上的周期性信号控制晶体主折射率发生变化, 其调制角频率为

$$\omega = \pi \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\sigma^2)L^2}} \quad (3)$$

其中, ρ 为调制晶体密度, E 为杨氏模量, σ 为泊松比, L 为光轴穿过调制晶体方向上晶体的长度。若弹光调制晶体选用硒化锌, 硒化锌晶体密度为 $\rho = 5.268 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、其杨氏模量为 $E = 6.718 \text{ GPa}$, 泊松比为 $\sigma = 0.282$ 。当采用谐振频率为 100 kHz 调制信号时, 需要对应的晶体长度为

$$L = \frac{1}{2f} \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\sigma^2)L^2}} = 1861.5 \text{ mm} \approx 1.862 \text{ cm} \quad (4)$$

同时, 调制应力产生的相位延迟为

$$\delta = \delta' \sin\left(\pi \frac{x}{L}\right) \sin(\omega t - \varphi) \quad (5)$$

其中, δ' 为最大延迟幅度, φ 为初相位, x 为在光轴方向晶体长度 L 上的任意位置, t 为时间。弹光调制系统的相位延

迟是随着调制信号周期地改变的, 当穿透调制晶体后 $0.5 L$ 处达到最大值。

2.2 干涉图能量

起偏器与检偏器的偏振方向与调制晶体的光轴方向分别成。入射光束经起偏器后进入晶体产生双折射后, 其电矢量沿光轴方向的分量相同。由双折射调制器得到的相位差正比于两束光的瞬时延迟量, 对某一单色光而言, 为, 为波长的倒数。

调制光通过检偏器在 CCD 上产生的干涉条纹光强为

$$I = 2 |\vec{E}_0|^2 |rt|^2 \{1 + \cos(2\pi\delta x)\} \quad (6)$$

对于复合光束, 其干涉图为

$$I = \int_0^\infty I(\delta) d\delta = 2\tau^2 r^2 \int_0^\infty |\vec{E}_0(\delta)|^2 [1 + \cos(2\pi\delta x)] d\delta \quad (7)$$

其中, \vec{E}_0 为初始电矢量, r 为系统的反射系数, τ 为系统的透射系数。由光源的光谱强度 $B(\delta)$ 定义可知

$$B(\delta) \propto |\vec{E}_0(\delta)|^2 \quad (8)$$

$B(\delta)$ 为光源强度随波数的函数, 由于光谱强度和干涉图互为傅氏变换关系。对式(7)进行傅氏逆变换变换, 并代入(8), 有

$$B(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\delta x) dx \quad (9)$$

依据弹光效应的基本工作原理, 当晶体处于共振状态时, 其主折射率随外场作用强度发生周期性的变化。当入射偏振光时, 由此产生对应的相位延迟为

$$\Delta\varphi = 2\pi A \sin(\omega t) \quad (10)$$

其中, A 为调制幅度, ω 为晶体共振角频率。再代入式(7)有

$$I = 2\tau^2 r^2 \int_0^\infty |\vec{E}_0(\delta)|^2 [1 + \cos(2\pi\delta L A \sin(\omega t))] d\delta \quad (11)$$

由此可知, 由弹光调制器组成的干涉系统其干涉条纹的相位变化是非线性的, 周期规律符合正弦变化。

3 实验

3.1 仪器及材料

光源采用 PLASMA-CO₂ 激光器, 起偏器、检偏器采用 Union Optic 公司的 DOP3212 偏振片, 弹光晶体采用硒化锌晶体, 晶体尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 调制晶体被固定在光学夹头上, 探测器选用 TCD5390AP 型面阵 CCD, 驱动脉冲时钟频率为 100 kHz , 驱动电压峰峰值为 $\pm 25 \text{ V}$ 。待测 VOC 采用化学配置标准浓度的甲醛、苯、二甲苯三种气体, 浓度分别为 $0.010, 0.050, 0.100, 0.500, 1.000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 标准样气精度, $\pm 0.001 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

3.2 结果分析

VOC 气体种类很多, 实验采用室内常见的污染性 VOC 气体甲醛、苯、二甲苯进行浓度含量分析。通过化学反应分别配置精度 $\pm 0.001 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的三种样气。将采用弹光调制的红外光谱吸收法获得的检测浓度数据与室内 VOC 检测常用的传统红外特征光谱吸收法的检测结果进行对比, 对比数

Table 1 Results of concentrations of three kinds of VOC gas

Concentration /(mg · m ⁻³)	Formaldehyde		Benzene		Xylene	
	Traditional method	Photoelastic method	Traditional method	Photoelastic method	Traditional method	Photoelastic method
0.010	0.014	0.013	0.021	0.018	0.019	0.017
0.050	0.058	0.052	0.060	0.047	0.062	0.056
0.100	0.089	0.104	0.111	0.089	0.085	0.088
0.500	0.521	0.496	0.544	0.510	0.451	0.476
1.000	1.123	1.024	1.153	1.113	0.824	0.899

据如表 1 所示。

由表 1 中的数据可知,采用弹光干涉系统的红外光谱吸收法检测精度明显优于传统的近红外光谱吸收法。其主要原因是采用弹光干涉系统是通过弹光效应静态调制产生连续变化的光程差,从而使检测光干涉,由干涉条纹的傅里叶变换获得对应特征波长上的光强信息,比单纯的通过红外特征波长位置的光强分析值更加准确,所以在无需动镜扫描的前提下实现了光谱获取。表 1 中三种 VOC 气体的检测精度也不尽相同,对于甲醛气体的检测精度相对优于苯及二甲苯,这是因为在对应特征波长位置上,甲醛的吸收系数高于苯及二甲苯,从而提高了对甲醛检测过程中的信噪比。

4 结 论

本文针对红外光谱法检测精度低,实时性差等问题,设计了基于弹光调制红外光谱吸收法,通过弹光调制产生光程差周期性的变化,从而构成静态干涉系统。分别对调制相位及干涉条纹能量进行了推导计算,分析了调制度、干涉条纹光强等的关系。实验选用三种常见的室内污染 VOC 气体(甲醛、苯、二甲苯),分别制成 5 组不同浓度的待测样气进行实验。实验数据显示,采用弹光调制的红外光谱吸收法测量精度优于传统方法,误差基本在 5% 以内,同时,静态调制的设计还具备抗干扰、稳定性好的优点。

References

- [1] ZHANG Yuan, SHEN Yi-feng, ZHOU Jie, et al(张园,沈义峰,周杰,等). Chinese Optics Letters(中国光学快报·英文版), 2011, 9(2): 022601.
- [2] ZHANG Ya-ni(张亚妮). Acta Physica Sinica(物理学报), 2010, 59(12): 8632.
- [3] HAN Dong-mei, SONG Chun-feng, LI Xiao-yu(韩冬梅,宋春风,李效玉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(9): 2331.
- [4] Tang Donglin, Zhang Xiaodong, Zhao Guanghui. Journal of Zhejiang University, 2009, 10(4): 595.
- [5] Hany Farid, Eero P Simoncelli. Journal of the Optical Society of America, 1988, 15(7): 1786
- [6] Katie M Krause, Jerome Genest. Applied Optics, 2006, 45(19): 4684.
- [7] YANG Zheng-min, LIU Zhi-chao, LI Xiao, et al(杨正民,刘智超,李晓,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(3): 859.
- [8] PENG Zhi-hong, ZHANG Chun-min, ZHAO Bao-chang, et al(彭志红,张淳民,赵葆常,等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2006, 55(12): 6374.
- [9] Buican T N. Proc. SPIE Symposium on Bioimaging and Two-Dimensional Spectroscopy, 1985, 43(3): 12.
- [10] WANG Li, ZHAO Bao-chang, XIANGLI Bin, et al(汪丽,赵葆常,相里斌,等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2007, 36(9): 1697.
- [11] Dejian Fu, Kaley A Walker. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2007, 10(3): 36.
- [12] LI Wei-wen, LIU Yong, LIN Wei-peng, et al(李伟文,刘勇,林伟鹏,等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2011, 40(1): 45.
- [13] MAO Ling-tao, AN Li-qian, YUAN Ze-xun, et al(毛灵涛,安里千,袁则循,等). Optical Technique(光学技术), 2007, 33(6): 903.
- [14] Meng Jiang, Zu Guang, Guan Sailing. IEEE Sensors Journal, 2007, 28(31): 1283.
- [15] Thomas S Spisz, Patricia K Murphy, Christopher. Chemical and Biological Sensing VIII, 2007, 6554: 1.

Research on VOC Concentration Detection by Photoelastic Modulation Infrared Spectrum Absorption Method

HU Miao^{1,2}, WANG Tai-yong^{1,2}, QIAO Zhi-feng^{1,2}, GENG Bo^{1,2}, XIAO Xin-hua^{1,2}

1. School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

2. Institute of Digital Manufacturing and Measure-Control Technology, Tianjin 300072, China

Abstract In order to ensure high stability and strong anti-interference ability in static interference system for qualitative and quantitative analysis of gas, a static scans interference detection system was designed based on photoelastic modulation infrared spectrum absorption system. The system consists of infrared laser, polarizer, photoelastic modulator, polarization analyzer and CCD components. By photoelastic modulator the principal refractive index of optical crystal will change cyclically by the modulation signal, producing cyclical changes in the optical path difference. With the calculation of modulation phase variation, the authors can get the function of the crystal length, the modulation cycle, and the range of optical path difference. Based on phase delay value and the energy distribution of interference pattern, the authors got the formula for the corresponding interference light intensity. The experiment used ZnSe crystal as the photoelastic modulation crystal, the polarizer uses the DOP3212 polarizer, and the detector uses the TCD5390AP array CCD. The five groups have different concentrations with three common VOC gases (formaldehyde, benzene and xylene) for detecting the concentrations of gases. The experimental results with the traditional infrared absorption were compared with the test results of photoelastic modulation infrared spectrum absorption method. The method of photoelastic modulation infrared spectrum absorption had high stability and real-time features, while the detection accuracy is better than the traditional infrared absorption method.

Keywords Spectrum analysis; Photo-elastic modulation; ZnSe crystal; Volatile organic compounds

(Received May 18, 2011; accepted Aug. 20, 2011)