

不同水的太赫兹时域光谱

卢承振¹ 刘维¹ 孙萍² 王奕新¹ 江兆凤¹

¹首都师范大学物理系太赫兹光电子学教育部重点实验室, 北京 100037

²北京师范大学物理系北京市应用光学重点实验室, 北京 100875

摘要 太赫兹(THz)波检测是一种新型有效的相干检测方法,它可以同时获得被检测物质的振幅和相位信息。利用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)对几种常见水进行了测谱分析;采取迭代的方法,消除了吸收近似带来的误差,完善了透射式太赫兹时域光谱技术中传统的数据处理方法;通过比较不同的滤波器,确定了Symlets9小波滤波为最优的滤波方式;拟合得到了折射率和吸收系数随频率指数变化的规律,其相关系数的平方达到0.9以上。结果表明,不同水的折射率和吸收系数变化曲线的参数值的差异和拟合相关性的不同,可以作为区分水质好坏的依据。

关键词 光谱学;太赫兹波检测;时域光谱技术;迭代;小波滤波;水质

中图分类号 TN36 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.043004

Terahertz Time Domain Spectroscopy of Different Kinds of Water

Lu Chengzhen¹ Liu Wei¹ Sun Ping² Wang Yixin¹ Jiang Zhaofeng¹

¹Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics of Education Ministry, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100037, China

²Beijing Area Major Laboratory of Applied Optics, Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract Terahertz (THz) detection is a novel and very effective coherent detection method, and both abundant amplitude information and ample phase information of materials which need to be detected and consequently contrast can be achieved. The THz spectral properties of several kinds of water are investigated based on the terahertz time domain spectroscopy (THz-TDS) system. A sort of iterative approach is given, in order to avoid the result error caused by weak absorption approximation, which improves the traditional methods of data processing of transmission spectroscopy of terahertz time-domain. Compared with different filters, Symlets9 wavelet filter is considered to be optimal filter. The exponential change laws of refractive index and absorption coefficient with frequency are gotten with square of correlation coefficient up to 0.9 upwards. The results indicate that both square of correlation coefficient and fitting curve parameters of different kinds of water are different, which can be defined as the criteria to distinguish water quality.

Key words spectroscopy; terahertz detection; time domain spectroscopy technology; iteration; wavelet filter; water quality

OCIS codes 040.2235; 160.4760; 300.6495; 320.7100

1 引言

太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)是20世纪80年代,由Bell实验室的D.H.Auston等^[1]和IBM公司研究中心的D.Grischkowsky等^[2-3]首先提出和发展起来的,它是一种新兴的、非常实用的相干探测技术,它可以同时获得被测样品的振幅和相位信息^[4]。太赫兹(THz)波仅有几毫电子伏特的能量,不会产生电离辐射^[5-6],因此不会对被检测样品造成损害。目前,人们对水质的检测主要是利用化学方法,这会带来二次污染,并且

收稿日期: 2014-05-26; 收到修改稿日期: 2014-07-15; 网络出版日期: 2015-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(61371055)

作者简介: 卢承振(1985—),男,硕士,研究生,主要从事太赫兹在生物医学方面的研究。E-mail: cjie263@263.net

导师简介: 刘维(1965—),女,博士,副教授,主要从事应用光学等方面的研究。E-mail: lwei263@263.net

(通信联系人)

检测耗时,操作繁琐,存在一定的主观偏差。而物理方法主要采用分光光度法,如可见-近红外光度法^[7-8]、原子分光光度法、紫外分光光度法^[9-10]和光谱分析法^[11-12]等。分光光度法只是测量水的吸光度的变化,参量判据单一,而太赫兹时域光谱技术可以实现多参量测量。

本文基于透射式太赫兹时域光谱系统对不同的水进行测谱分析,在详细阐述数据处理方法的基础上,获得了不同水的折射率和吸收系数,通过时域、频域和数值三种分析手段,对不同的水进行了系统的讨论,提出太赫兹时域光谱技术可以进行水质的检测。这些工作对于实现水质的实时无损检测具有重要意义。

2 实验系统

实验系统是美国进口的透射式 Z-3 太赫兹时域光谱仪,系统原理框图如图 1 所示。激光器为钛宝石飞秒激光器,功率约为 1 W,可发出小于 120 fs 的激光脉冲,其中心波长为 800 nm。THz 波的产生机理^[13]是飞秒激光诱发 InAs 晶体表面产生超快光致多倍电场,借助外加电场加速载流子运动产生 THz 波。探测机理是线性电光普克尔效应。入射光经过渥拉斯顿棱镜(PBS)后分为两束偏振方向相互垂直的偏振光,偏振光强的变化可以通过平衡光电二极管探测到。THz 波光电探测器在 200 Hz 的频率下以锯齿振荡的形式扫描整个的 THz 脉冲,可获得 THz 场强度和延迟状况的时域图。

实验样品放在规格为 45 mm×45 mm 的石英样品池中,样品厚度为 0.5 mm。实验在充满氮气的环境下进行,使系统内部的湿度保持在 4% 以下,环境温度为室温 298 K。测试样品为:康师傅矿物质水、屈臣氏蒸馏水、农夫山泉天然水、自来水和去离子水。

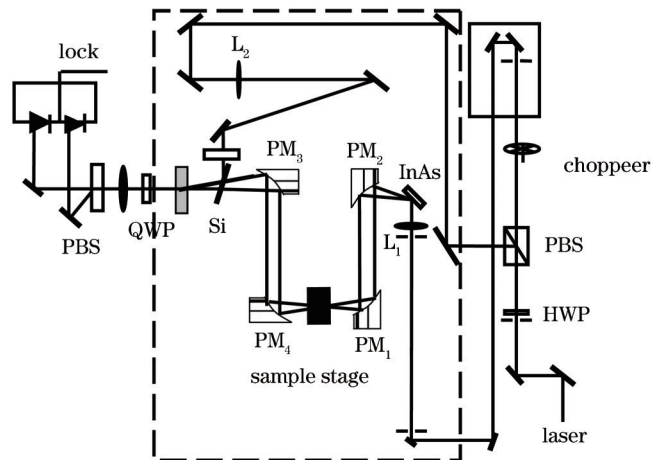


图1 太赫兹时域光谱仪系统框图

Fig.1 Block diagram of THz-TDS

3 数据处理方法

设入射的 THz 电场为 $E(\omega)$, 经样品后的 THz 电场记作 $E_{\text{sam}}(\omega)$, 经过参考的 THz 电场记作 $E_{\text{ref}}(\omega)$ 。根据电动力学及其波在介质中的传播规律,可得到 THz 波在介质中的传播方程:

$$\tilde{E}(\omega) = E(\omega) \exp[-j\tilde{n}(\omega)\omega x/c]. \quad (1)$$

其中:

$$\tilde{\rho}(\omega, x) = \exp[-j\tilde{n}(\omega)\omega x/c], \quad (2)$$

其中, x 为 THz 波的实际传播光程, $\tilde{n}(\omega)$ 代表随频率变化的复折射率, c 为真空中的光速, ω 是角频率。考虑反射回波的影响, 并设反射系数 \tilde{r} 的方程为

$$\tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) = -\tilde{r}_{\text{oq}}(\omega) = \frac{\tilde{n}_{\text{o}}(\omega) - \tilde{n}_{\text{q}}(\omega)}{\tilde{n}_{\text{o}}(\omega) + \tilde{n}_{\text{q}}(\omega)}, \tilde{r}_{\text{qs}}(\omega) = -\tilde{r}_{\text{sq}}(\omega) = \frac{\tilde{n}_{\text{s}}(\omega) - \tilde{n}_{\text{q}}(\omega)}{\tilde{n}_{\text{s}}(\omega) + \tilde{n}_{\text{q}}(\omega)} \quad (3)$$

其中, 下角标 o、q 和 s 分别代表空气、石英和样品。透射系数 \tilde{t} 的方程为^[14-15]

$$\tilde{t}_{q_0}(\omega) = \frac{2\tilde{n}_o}{\tilde{n}_o + \tilde{n}_q}, \tilde{t}_{oq}(\omega) = \frac{2\tilde{n}_q(\omega)}{\tilde{n}_0(\omega) + \tilde{n}_q(\omega)}, \tilde{t}_{qs}(\omega) = \frac{2\tilde{n}_s}{\tilde{n}_s + \tilde{n}_q}, \tilde{t}_{sq}(\omega) = \frac{2\tilde{n}_s}{\tilde{n}_s + \tilde{n}_q}. \quad (4)$$

3.1 石英片内部的一次回波

石英片内部的两种回波情况如图2所示,其中 d_1 和 d_2 分别是样品池两个石英片的厚度, d 为样品的厚度(或样品池空气层的厚度),透射电场分别表示为

$$\tilde{E}_{q_1}(\omega) = E(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, x - d_1 - d_2 - d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{r}_{qo}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{r}_{qo}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{t}_{qo}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{t}_{qo}(\omega), \quad (5)$$

$$\tilde{E}_{q_2}(\omega) = E(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, x - d_1 - d_2 - d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{t}_{qo}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{r}_{qo}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{r}_{qo}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{t}_{qo}(\omega). \quad (6)$$

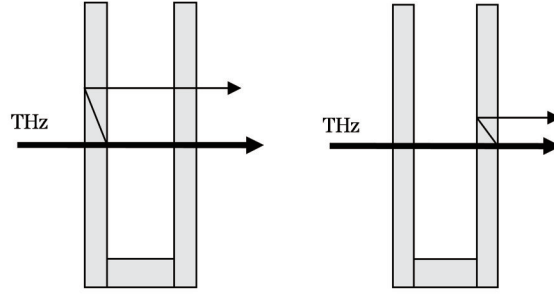


图2 石英片内部的一次回波

Fig.2 First echo inside quartz

3.2 石英片和空气层的一次回波

回波情况如图3所示。透射电场可分别表示为

$$\tilde{E}_{q_1o}(\omega) = E(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, x - d_1 - d_2 - d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{t}_{qo}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{r}_{oq}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{r}_{qo}(\omega) \times \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{t}_{qo}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{t}_{qo}(\omega), \quad (7)$$

$$\tilde{E}_{q_2o}(\omega) = E(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, x - d_1 - d_2 - d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{t}_{qo}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{r}_{qo}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{t}_{qo}(\omega) \times \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{r}_{oq}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{t}_{qo}(\omega). \quad (8)$$

石英片的折射率和厚度较大,可以忽略二次回波,所以此处的推导过程中没有考虑二次回波。

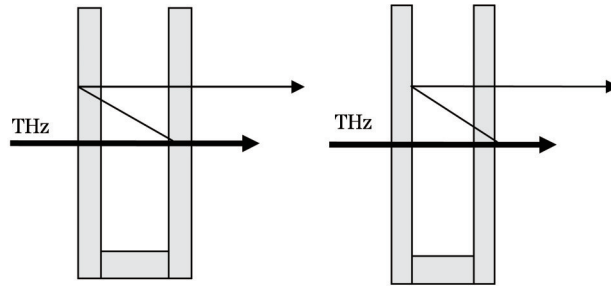


图3 石英片和空气层的一次回波

Fig.3 First echo between the quartz plate and the air layer

3.3 空气层的回波

回波情况如图4所示。透射电场可分别表示为

$$\tilde{E}_{01}(\omega) = E(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, x - d_1 - d_2 - d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{t}_{qo}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{r}_{oq}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{r}_{oq}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \times \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{t}_{qo}(\omega), \quad (9)$$

$$\tilde{E}_{02}(\omega) = E(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, x - d_1 - d_2 - d) \tilde{t}_{oq}(\omega) \tilde{p}_q(\omega, d_1) \tilde{t}_{qo}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) [\tilde{r}_{oq} \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{r}_{oq}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d)]^2 \tilde{t}_{oq}(\omega) \times \tilde{p}_q(\omega, d_2) \tilde{t}_{qo}(\omega). \quad (10)$$

(2)~(8)式求和后,加(1)式可以得到无样品时透射电场 $\tilde{E}_{\text{comref}}$ 为

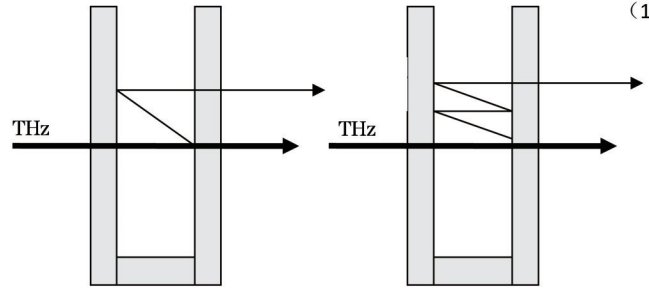


图4 空气层的回波

Fig.4 Echo inside the air layers

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\text{comref}}(\omega) = & E(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, x - d_1 - d_2 - d) \tilde{l}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}(\omega, d_1) \tilde{l}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, d) \tilde{l}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}(\omega, d_2) \tilde{l}_{\text{qo}}(\omega) \times \\ & \{1 + \tilde{r}_{\text{qo}}^2(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_1) + \tilde{r}_{\text{qo}}^2(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_2) + \tilde{r}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d) \tilde{l}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{l}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_1) + \\ & \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{r}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d) \tilde{l}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{l}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_2) + \tilde{r}_{\text{oq}}^2(\omega, d) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d) + [\tilde{r}_{\text{oq}}^2(\omega, d) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d)]^2\}. \end{aligned} \quad (11)$$

同理可得,装上液体后的样品信号 \tilde{E}_{coms} 为

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\text{coms}}(\omega) = & E(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega, x - d_1 - d_2 - d) \tilde{l}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}(\omega, d_1) \tilde{l}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{p}_{\text{s}}(\omega, d) \tilde{l}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}(\omega, d_2) \tilde{l}_{\text{qo}}(\omega) \times \\ & \{1 + \tilde{r}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_1) + \tilde{r}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_2) + \tilde{r}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{s}}^2(\omega, d) \tilde{l}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{l}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_1) + \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{r}_{\text{sq}}(\omega) \times \\ & \tilde{p}_{\text{s}}^2(\omega, d) \tilde{l}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{l}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_2) + \tilde{r}_{\text{sq}}^2(\omega, d) \tilde{p}_{\text{s}}^2(\omega, d) + [\tilde{r}_{\text{sq}}^2(\omega, d) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d)]^2\}. \end{aligned} \quad (12)$$

由(12)式除以(11)式可以得到样品的复透射函数方程为

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{\tilde{E}_{\text{coms}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{comref}}(\omega)} = \frac{\tilde{l}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{l}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{s}}(\omega)}{\tilde{l}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{l}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}(\omega)} \cdot \tilde{F}(\omega) = \rho(\omega) \cdot \exp[-j\phi(\omega)], \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \tilde{F}(\omega) = & \frac{1 + \tilde{r}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_1) + \tilde{r}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_2) + \tilde{r}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{s}}^2(\omega, d) \tilde{l}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{l}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_1) + \\ & \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{r}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{s}}^2(\omega, d) \tilde{l}_{\text{qs}}(\omega) \tilde{l}_{\text{sq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_2) + \tilde{r}_{\text{sq}}^2(\omega, d) \tilde{p}_{\text{s}}^2(\omega, d) + [\tilde{r}_{\text{sq}}^2(\omega, d) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d)]^2}{1 + \tilde{r}_{\text{qo}}^2(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_1) + \tilde{r}_{\text{qo}}^2(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_2) + \tilde{r}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d) \tilde{l}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{l}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_1) + \\ & \tilde{r}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{r}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d) \tilde{l}_{\text{qo}}(\omega) \tilde{l}_{\text{oq}}(\omega) \tilde{p}_{\text{q}}^2(\omega, d_2) + \tilde{r}_{\text{oq}}^2(\omega, d) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d) + [\tilde{r}_{\text{oq}}^2(\omega, d) \tilde{p}_{\text{air}}^2(\omega, d)]^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

其中 $\tilde{F}(\omega)$ 表示回波项的比值方程。代入透射系数方程及指数方程可得到下式:

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{\tilde{E}_{\text{coms}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{comref}}(\omega)} = \frac{\tilde{n}_{\text{s}}(\omega) [\tilde{n}_{\text{o}}(\omega) + \tilde{n}_{\text{q}}(\omega)]^2}{[\tilde{n}_{\text{s}}(\omega) + \tilde{n}_{\text{q}}(\omega)]^2} \cdot \exp[-j[\tilde{n}_{\text{s}(\omega)} - \tilde{n}_{\text{o}(\omega)}] \omega d / c] \cdot \tilde{F}(\omega) = \rho(\omega) \cdot \exp[-j\phi(\omega)]. \quad (15)$$

同理可得,折射率 $n_{\text{s}}(\omega)$ 、消光系数 $K_{\text{s}}(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha_{\text{s}}(\omega)$ 的方程:

$$n_{\text{s}}(\omega) = \frac{c}{\omega d} \left\{ \varphi(\omega) + \arg \left\{ \frac{\tilde{n}_{\text{s}}(\omega) [\tilde{n}_{\text{q}}(\omega) + 1]^2}{[\tilde{n}_{\text{q}}(\omega) + \tilde{n}_{\text{s}}(\omega)]^2} \cdot \tilde{F}(\omega) \right\} \right\} + 1, \quad (16)$$

$$\kappa_{\text{s}}(\omega) = \frac{c}{\omega d} \ln \left\{ \left| \frac{[n_{\text{s}}(\omega) - jk_{\text{s}}(\omega)] [n_{\text{q}}(\omega) + 1]^2}{[n_{\text{q}}(\omega) + n_{\text{s}}(\omega) - jk_{\text{s}}(\omega)]^2} \right| \cdot \left| \tilde{F}(\omega) \right| \cdot \frac{1}{\rho(\omega)} \right\}, \quad (17)$$

$$\alpha_{\text{s}}(\omega) = \frac{2K_{\text{s}}(\omega)\omega}{c} = 2 \ln \left\{ \left| \frac{[n_{\text{s}}(\omega) - jk_{\text{s}}(\omega)] [n_{\text{q}}(\omega) + 1]^2}{[n_{\text{q}}(\omega) + n_{\text{s}}(\omega) - jk_{\text{s}}(\omega)]^2} \right| \cdot \left| \tilde{F}(\omega) \right| \cdot \frac{1}{\rho(\omega)} \right\} / d. \quad (18)$$

(15)和(16)式的左右两边都含有未知数,因此需要用迭代方法求解。当相邻两次计算结果的参数值之差小到 10^{-5} 时,计算终止。求解的时候注意相位反转时的符号变化。

4 实验结果和讨论

4.1 时域分析

不同水在 0~30 ps 时段的时域曲线如图 5 所示。可以看出,相对于参考信号,不同类型的水都有不同程

度的相位延迟,表明不同水的折射率不同。图中峰值上方的括号里是不同样品及参考的峰值坐标,可以得出相位延迟的大小顺序为:图(e)、(a)/(d)、(b)、(c),振幅衰减的顺序为:图(b)、(a)、(d)、(c)、(e)。所有时域图后面的小波为回波,它是由石英内表面的反射产生的。图5(f)后面的回波比较多,这是由于样品池石英片和空气层的反射造成的。尽管样品池中水的厚度仅有约0.5 mm,但是水对THz的吸收是很大的,因此需要做滤波处理。

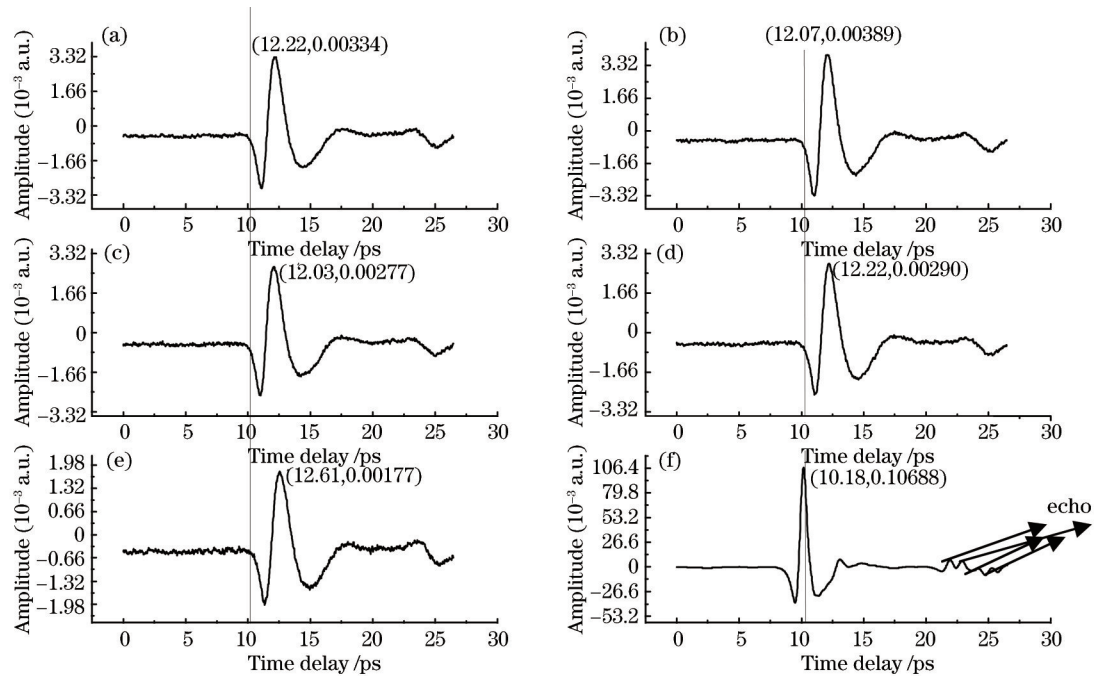


图5 不同水的时域波形。(a)去离子水;(b)农夫山泉;(c)康师傅;(d)屈臣氏;(e)自来水;(f)样品池

Fig.5 Time domain waveform of different kinds of water.(a) Deionized water; (b) NongFu spring; (c) Master Kong water; (d) Watsons water; (e) tap water; (f) sample cell

小波的多分辨率分析具有良好的时间域和频率域局部化特性,可以分析对象的任意细节,具有很多傅里叶变换方法无可比拟的优点^[16-17]。图6是去离子水的小波滤波效果图。一般层数越多去噪效果越明显,但是考虑计算机的处理速度^[16]和不滤掉有用信息的前提,选择了6层小波滤波。由图6(b)可知,两种小波都能够很好地滤除由于激光器等产生的噪声,使波得到较好的平滑。由图6(b)还可以看出,Daubechies8阶小波比Symlets9阶小波的滤波程度大,为了最大限度地保持原有信息,时域分析选择6层Symlets9小波作为滤波器。

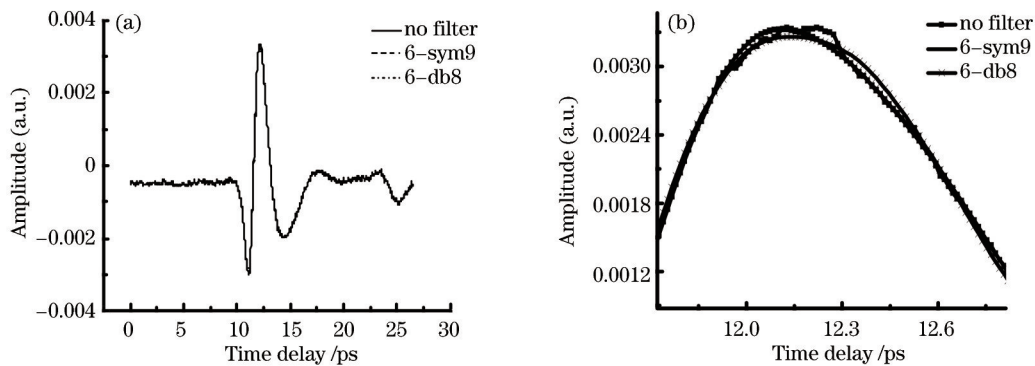


图6 去离子水的小波滤波图。(a)滤波对比图;(b)局部放大图

Fig.6 Wavelet filtering impression drawing of deionized. (a) Filtering comparison drawing; (b) partial enlarged drawing

4.2 频域分析

不同水在0.2~3.0 THz范围内的频域曲线如图7所示。从图7(a)中可以看出,有效频谱在1.2 THz之前。在1.2 THz之后吸收比较大。与图7(b)比较后可以明显发现,1.2~2.4 THz是水的吸收峰。参考在1.0~

2.6 THz之间是比较平滑的变化的,有效频谱在0.2~2.6 THz之间。不同水的峰值不同,相对于参考有很大的振幅衰减,表明水对THz的吸收很大。其原因主要是由于水分子之间的氢键造成的。不同水的振幅衰减顺序为农夫山泉天然水、去离子水、屈臣氏蒸馏水、康师傅矿物质水、自来水。

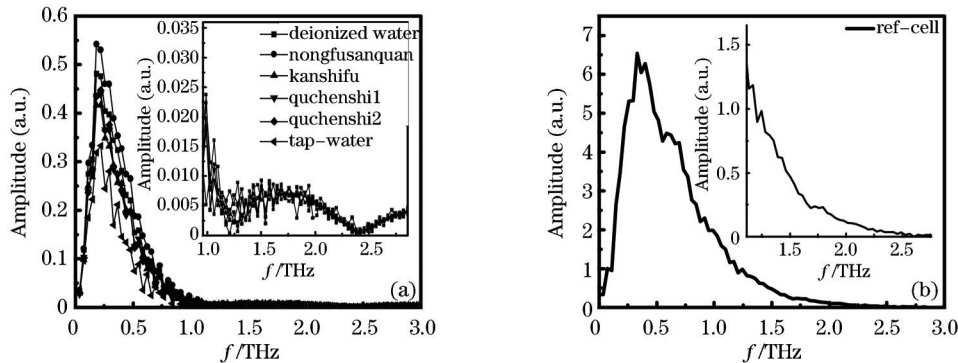


图7 不同水和参考的频域曲线。(a)不同水的频域曲线;(b)参考信号的频域曲线

Fig.7 Frequency domain curve of different kinds of water and the reference. (a) Frequency domain curve of different kinds of water; (b) frequency domain curve of the reference signal

4.3 数值分析

图8是不同水的折射率曲线及其指数拟合曲线。由折射率曲线可以看出,水在0.2~1.2 THz范围内呈反常色散^[8],折射率曲线高低顺序是自来水、屈臣氏蒸馏水、去离子水、农夫山泉天然水、康师傅矿物质水,比时域结果更精确。离子含量最少的水是去离子水,可以看出各种矿泉水和去离子水的折射率曲线相对于自来水的都有不同程度的偏离,可以进行有效区分。图9是不同水的吸收系数曲线及其指数拟合曲线。由图9可知,吸收系数随着频率的增大而增大,吸收系数曲线的高低顺序是自来水、屈臣氏蒸馏水/康师傅矿物质水、去离子水、农夫山泉天然水,与时域结果相同,即自来水的吸收系数最大,去离子水的吸收系数最小,表明去离子水最纯净。

图8和图9中的平滑曲线是不同水在0.2~1.1 THz范围内,通过Origin8.0软件进行指数拟合的结果。图8和图9的左侧是测试和拟合曲线,右侧表是相关的参数值和拟合方程类型。其中第三、四和五行是相关系数的平方;第六行后二、三列分别指特定的参数及其数值大小,第四列为特定的参数值的标准差。可以看出折射率拟合的相关系数的平方都能达到0.9。其中去离子水折射率的拟合方程为: $n = 1.5207 \exp(-f/0.2610) + 2.0574$, 相关系数的平方达到0.9602。

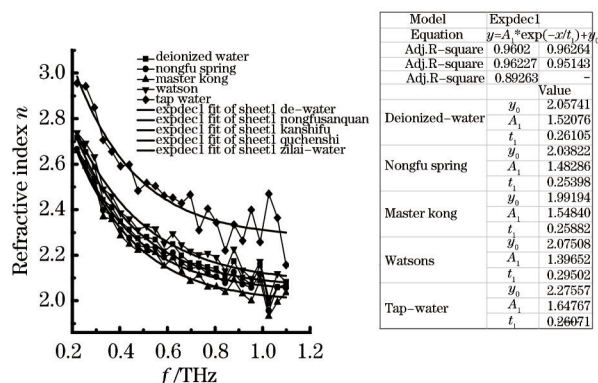


图8 不同水的折射率拟合曲线

Fig.8 Exponential fitting curves of the refractive index of different kinds of water

不同水的吸收系数随频率变化的拟合曲线如图9所示,得到去离子水的拟合方程为 $a = -1.94816 \times 10^{-6} \exp(-f/144365.719) + 1.9482$, 相关系数的平方为0.9344。自来水的系数的平方仅为0.89(折射率)和0.79(吸收系数),屈臣氏蒸馏水仅为0.88(吸收系数),表明水中的杂质较多,影响了拟合曲线的相关性。从拟合曲线可以看出,不同水的折射率和吸收系数拟合曲线变化趋势相同,但存在明显的参数值差异,可作为区分不同水质的标准。

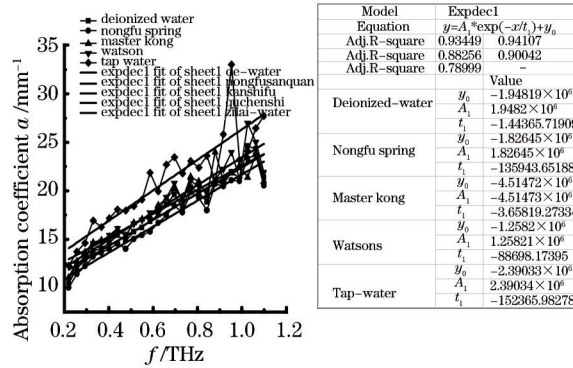


图9 不同水的吸收系数拟合曲线

Fig.9 Exponential fitting curves of the absorption coefficient of different kinds of water

5 结 论

利用迭代的方法,完善了透射式 THz-TDS 技术中传统的数据处理方法,消除了弱吸收近似和回波带来的误差,使数值结果更加精确。基于 THz-TDS Z-3 系统,对不同水进行了测谱分析,获得了它们的折射率和吸收系数随频率变化的曲线;通过时域分析、频域分析和数值分析三种方法,比较得出了去离子水水质最纯净,自来水杂质较多,各种饮用水相对于自来水都有不同程度的偏离的结论。通过拟合获得了折射率和吸收系数的变化曲线,指出可通过曲线的参数值差异区分不同的水质;相关系数的平方随着水质的降低而减小。

总之,利用 THz-TDS 技术,可以多参数、多渠道的分析水质的好坏,并且具有操作简便、快捷,不会产生二次污染,不会破坏水中有益成分的优点。

参 考 文 献

- 1 Auston D H, Smith P R. Generation and detection of millimeter waves by picosecond photoconductivity [J]. Appl Phys Lett, 1983,43: 631-633.
- 2 Grischkowsky D, Keiding S, Exter M, *et al.*. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors [J]. J Opt Soc Am B: Opt Phys, 1990, 7(10): 2006-2015.
- 3 Grischkowsky D, Keiding S. THz time-domain spectroscopy of high Tc substrates [J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1055-1057.
- 4 Liu Nan, Xu Kaijun, Zhou Jianping, *et al.*. The application of THz time-domain spectroscopy in pharmaceutical field [J]. Progress in Pharmaceutical Sciences, 2008, 32(9): 398-406.
- 刘 囡, 徐开俊, 周建平, 等. 太赫兹时域光谱技术及其在药学领域的应用 [J]. 药学进展, 2008, 32(9): 398-406.
- 5 Zhao Guozhong. Application and prospect of terahertz spectroscopy and imaging [J]. Modern Scientific Instruments, 2006, 2: 36-40.
- 赵国忠. 太赫兹光谱和成像应用及展望 [J]. 现代科学仪器, 2006, 2: 36-40.
- 6 Wang Shaohong, Xu Jingzhou, Wang Li, *et al.*. Application and prospects of terahertz technology [J]. Physics, 2001, 30 (10): 612-615.
- 王少宏, 许景周, 汪 力, 等. THz 技术的应用及展望 [J]. 物理, 2001, 30 (10): 612-615.
- 7 Du Yanhong, Zhang Weiyu, Yang Renjie, *et al.*. Analysis on pH in water by visible-near infrared spectroscopy [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2012, 52(3): 612-614(620).
- 杜艳红, 张伟玉, 杨仁杰, 等. 基于可见-近红外光谱的水质 pH 值分析 [J]. 湖北农业科学, 2012, 52(3): 612-614(620).
- 8 Liu Hongxin, Zhang Jun, Wang Boguang, *et al.*. Total phosphorus in water quality monitoring study on non-destructive NIR [J]. J Analytical Science, 2008, 24(6): 664-666.
- 刘宏欣, 张 军, 王伯光, 等. 水质监测中总磷无损的近红外光谱分析研究 [J]. 分析科学学报, 2008, 24(6): 664-666.
- 9 Zhao Youquan, Wang Huimin, Liu Ziyu, *et al.*. Novel method for on-line water COD determination using UV spectrum technology [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2010, 31(9): 1927-1932.

- 赵友全, 王慧敏, 刘子毓, 等. 基于紫外光谱法的水质化学需氧量在线检测技术[J]. 仪器仪表学报, 2010, 31(9):1927-1932.
- 10 Xu Jianliang. A new type of on-line ultraviolet spectroscopy water quality analyzers [J]. Industrial Instrumentation & Automation, 2004, 4: 61-64.
许剑良. 一种新型在线紫外光谱水质分析仪[J]. 工业仪表与自动化装置, 2004, 4: 61-64.
- 11 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2011,38(11): 1115002.
赵春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. 中国激光, 2011, 38(11): 1115002.
- 12 Li Guan, Jiang Jie, Zhang Qian, *et al.*. High sensitive detection of trace Hg(II) in natural water with laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(7): 0715002.
李关, 姜杰, 张谦, 等. 水环境中痕量汞的激光点火辅助火花诱导击穿光谱高灵敏检测[J]. 中国激光, 2011, 38(7): 0715002.
- 13 Zhang Zhenwei, Cui Weili, Zhang Yan, *et al.*. Terahertz time-domain spectroscopy imaging [J]. J Infrar Mill Waves, 2006, 25(3): 217-220.
张振伟, 崔伟丽, 张岩, 等. 太赫兹成像技术的实验研究[J]. 红外与毫米波学报, 2006, 25(3): 217-220.
- 14 Wang Xuemei, Wang Weining. Terahertz time-domain spectroscopy of sulfur-containing amino acids [J]. Acta Chemica Sinica, 2008, 66(20): 2248-2252.
王雪美, 王卫宁. 含硫氨基酸的太赫兹光谱[J]. 化学学报, 2008, 66(20): 2248-2252.
- 15 Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy [J]. J Opt Soc Am A, 2001, 18(7): 1562-1571.
- 16 Chen Longwang, Meng Kuo, Zhang Yan. Wavelet transform and its application in terahertz time-domain spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(5): 1168-1171.
陈龙旺, 孟阔, 张岩. 小波变换在太赫兹时域光谱分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(5): 1168-1171.
- 17 Zhang Cui, Su Rongguo, Zhang Shanshan, *et al.*. Fluorescence discrimination and determination method for phytoplankton composition by SA4 multiwavelet [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(7): 0715003.
张翠, 苏荣国, 张姗姗, 等. SA4多小波在浮游藻荧光识别测定技术中的应用[J]. 中国激光, 2011,38(7): 0715003.
- 18 Wang Weining, Yan Haitao, Yue Weiwei, *et al.*. THz spectrum of reduced glutathione [J]. Science in China Ser G Physics, Mechanics & Astronomy, 2005, 35(5): 492-498.
王卫宁, 闫海涛, 岳伟伟, 等. 还原型谷胱甘肽的THz光谱[J]. 中国科学G辑物理学力学天文学, 2005, 35(5): 492-498.

栏目编辑: 韩峰