

# 激光拉曼光谱法同步测量液膜厚度与浓度

王琴<sup>1,2</sup> 赵畅<sup>1,2</sup> 杨荟楠<sup>1,2</sup> 苏明旭<sup>1,2</sup> 蔡小舒<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093

<sup>2</sup>上海市动力工程多相流与传热重点实验室, 上海 200093

**摘要** 尿素水溶液液膜厚度和浓度的定量分析对于与其相关的工业过程极为重要,传统的测量方法只能实现厚度和浓度的单独测量。提出了一种基于激光拉曼光谱技术同步测量尿素水溶液液膜厚度和浓度的方法。分别建立尿素水溶液的拉曼光谱特征峰( $1004\text{ cm}^{-1}$ , N—C—N 对称拉伸振动)相对强度与厚度、浓度的关系曲线,在此基础上建立了尿素水溶液液膜厚度与浓度反演的数学模型。研究表明,浓度一定时,强度与厚度(2~10 mm)呈线性关系,厚度的平均测量误差为 8.36%;液膜厚度一定时,强度与浓度(5%~40%, 质量分数)呈线性相关,浓度的平均测量误差为 6.24%。

**关键词** 光谱学; 厚度; 浓度; 激光拉曼光谱; 尿素溶液

**中图分类号** O433.5+5 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP53.093001

## Simultaneous Measurement of Film Thickness and Mass Fraction by Raman Spectroscopy

Wang Qin<sup>1,2</sup> Zhao Chang<sup>1,2</sup> Yang Huinan<sup>1,2</sup> Su Mingxu<sup>1,2</sup> Cai Xiaoshu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

<sup>2</sup> Shanghai Key Laboratory for Multiphase Flow and Heat Transfer of Power Engineering, Shanghai 200093, China

**Abstract** Quantitative analysis of the film thickness and the mass fraction of urea solution is extremely crucial in relevant industrial processes. The traditional method can measure the film thickness or the mass fraction alone independently. A method to simultaneously measure the thickness and the mass fraction of urea solution is proposed based on the Raman spectroscopy. Through setting the standard curves reflecting the dependence of the relative intensity of characteristic Raman peak ( $1004\text{ cm}^{-1}$ , belonging to N—C—N symmetric stretching vibration) on the thickness and the mass fraction, mathematical models are established to retrieve the film thickness and the mass fraction of the urea solution. The results reveal that the intensity is linearly related to the thickness (2—10 mm) when the solution concentration is constant, and the average measurement error for the film thickness is 8.36%. The intensity is linearly related to the mass fraction (5%—40%) when the film thickness is constant, and the average measurement error for the mass fraction is 6.24%.

**Key words** spectroscopy; thickness; mass fraction; Raman spectroscopy; urea solution

**OCIS codes** 300.6450; 260.3060; 290.5860

## 1 引言

尿素水溶液广泛存在于工、农、医等各领域<sup>[1-4]</sup>。以汽车尾气脱硝过程为例,尿素水溶液不可避免地沉积在混合管上形成液膜,降低了选择性催化还原反应(SCR)系统的效率,且易造成安全隐患<sup>[5]</sup>。对尿素水溶

收稿日期: 2016-04-11; 收到修改稿日期: 2016-05-13; 网络出版日期: 2016-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(51306123)、上海市科委科研计划(13DZ2260900)、博士点基金联合资助课题新教师类(20133120120008)、上海高校青年教师培养资助计划(ZZSLG13002)

作者简介: 王琴(1990—),女,硕士研究生,主要从事拉曼光谱测量方面的研究。E-mail: usst\_wangqin@163.com

导师简介: 杨荟楠(1983—),女,博士,副教授,主要从事激光光谱测量方面的研究。

E-mail: yanghuinan@usst.edu.cn(通信联系人)

液膜厚度与浓度进行定量分析能为 SCR 系统混合管路布置提供科学依据,可有效地降低排放尾气中  $\text{NO}_x$  对环境的污染。

许多情况下,尿素水溶液液膜厚度与浓度密切相关且相互耦合,而传统的测量方法只能实现单个参数的测量。液膜厚度的测量方法主要分为光学法和电化学法两大类。光学法如可调谐半导体激光吸收光谱 (TDLAS) 技术可对气流道内纯水水膜形成和蒸发过程中的液膜厚度变化进行在线测量<sup>[6]</sup>。电化学法如电导法和电容法,分别基于膜厚与电阻、电容等不同物理参数的对应关系来确定液膜厚度,但是测量范围与精度易受液膜波动形态、传感器有效截面以及探针结果等参数的影响<sup>[7-9]</sup>。无干扰的浓度测量方法主要包括光学法和超声法。光学法如折光法,通过不同浓度的溶液折光率来确定浓度,但不能同步测量液膜厚度<sup>[10]</sup>。超声法利用超声波在介质中的传播衰减程度与介质浓度的关系反演介质浓度,但极易受到温度、湿度等环境因素的影响,必须采取补偿措施来保证测量精度<sup>[11]</sup>。

激光拉曼光谱法是一种新兴的无损分析技术,通常用于定性实验,在特定条件下也可用于定量分析<sup>[12-14]</sup>。Jehlička 等<sup>[15]</sup>在低温、高海拔条件下对氮化合物进行定性分析,得到尿素晶体各个峰位对应的振动模式;Khan 等<sup>[1]</sup>利用近红外激光拉曼光谱结合偏最小二乘法 (PLS) 定量分析了掺假牛奶中尿素的浓度;Greszik 等<sup>[16]</sup>结合紫外激发拉曼成像技术和激光诱导荧光技术获得了透明石英玻璃板上纯水水膜的二维厚度信息,但需添加示踪粒子且设备昂贵。

本文提出一种基于激光拉曼光谱技术同步测量尿素水溶液液膜厚度和浓度的新方法。利用自主研发的激光拉曼光谱检测系统对不同厚度 (2~10 mm)、不同浓度 (质量分数 5%~40%) 的尿素水溶液液膜进行测量,通过标准浓度样品确定峰强与厚度和浓度之间的关系,建立液膜厚度与浓度同步反演数学模型,并对该方法的测量精度进行验证。

## 2 理论方法

拉曼散射信号强度  $I_{\text{Raman}}$  可以表示为<sup>[17]</sup>

$$I_{\text{Raman}} = E_0 N \eta \frac{d\sigma_{\text{Raman}}}{d\Omega} d\Omega_{\text{det}} V, \quad (1)$$

式中  $E_0$  为入射激光强度,  $N$  为样本浓度,  $\eta$  为检测系统的光学效率,  $d\Omega_{\text{det}}$  为接收立体角,  $d\sigma_{\text{Raman}}/d\Omega$  为微分拉曼散射横截面,与激发光的频率及分子的物质结构有关,  $V$  为样本体积。

由(1)式可知,在外界环境不变的条件下,拉曼散射强度与样本浓度即尿素水溶液的浓度呈线性关系。样本体积是比色皿的横截面积与厚度的乘积,不同比色皿的横截面积相等,因此只考虑比色皿的厚度,即尿素水溶液的厚度。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 实验装置

实验所用激光拉曼测量系统如图 1 所示。以中心波长为 785 nm 的半导体激光器 (最大输出功率为 80 mW) 为激发光源,激光经透镜会聚后穿过 OD6 带通滤波片照射到不同厚度比色皿内的尿素水溶液上。通过二维平移台调整比色皿的位置,确定其置于激光入射方向和接收散射光方向正交的位置,即散射中心。受激产生的散射光经透镜会聚聚焦,经吸光度值大于等于 6 的边缘滤波片选择性阻挡瑞利散射后,由光谱仪 (iHR320) 和 CCD 探测器 (Horiba-Syncerity) 接收。选用刻线数为 300 lp/mm 的光栅,CCD 探测器制冷温度为 -70 °C。测量系统采用 Hg-435.8 nm 激发线进行校准。因噪声与积分时间的平方根成正比<sup>[18]</sup>,为提高信噪比,设置扫描时间为 10 s,扫描次数为 4 次,且在常温下进行多次重复实验。

处理拉曼光谱信号时,采用 4 阶迭代多项式拟合进行基线校正,有效克服了人工干预和单次拟合造成的光谱畸变<sup>[19]</sup>。采用 4 个相邻像素点的 2 次 Savitsky-Golay 平滑<sup>[20]</sup>滤除噪声干扰。与受拉曼特征峰影响较大的内标法相比<sup>[21]</sup>,峰的位置直接由高斯-洛伦兹拟合 10 次迭代后读出,其中洛伦兹所占比例为 10%<sup>[22]</sup>。

为改变尿素水溶液液膜厚度,选用 5 种规格的四通石英比色皿 (厚度分别为 10, 7.5, 5, 2.5, 2 mm)。

配制质量分数为 5%~40% 的尿素水溶液,样本浓度梯度为 5%,设定标定组 (为得到拉曼信号强度与厚

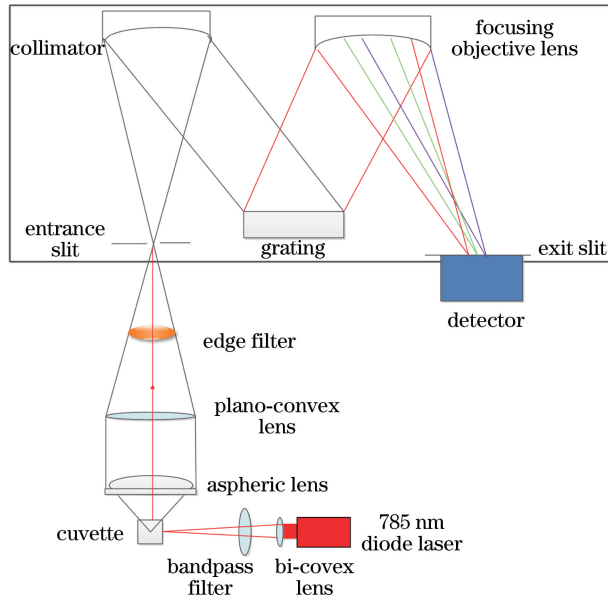


图 1 激光拉曼光谱法测量系统实验装置图

Fig. 1 Experimental setup of laser Raman spectroscopy system

度、浓度关系的相应尿素水溶液)和验证组(利用拟合关系反演厚度和浓度的尿素水溶液)。

### 3.2 结果分析

图 2 为尿素水溶液在  $600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  范围的拉曼光谱图,选定较强的  $1004\text{ cm}^{-1}$  拉曼频移峰位处,归属于 N—C—N 对称拉伸模式<sup>[23-25]</sup>。如图 2(a)所示,标定组浓度一定时(5%),随着厚度的增加,尿素的拉曼特征峰强度明显增大;图 2(b)表明厚度一定时(10 mm),标定组 5%~40% 质量分数范围内尿素水溶液的拉曼特征峰强度随浓度增加而明显增强。

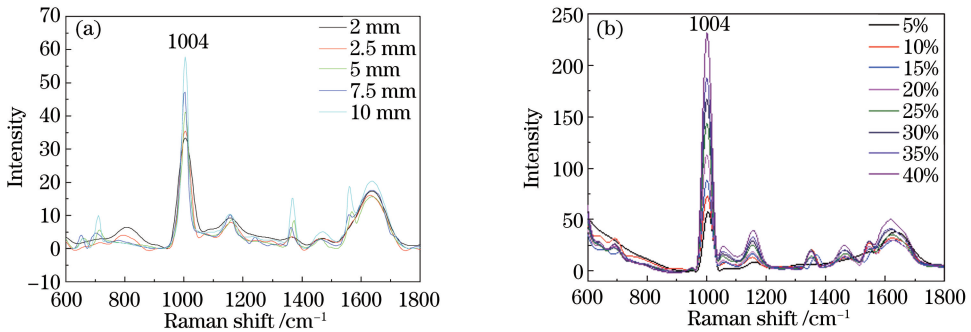


图 2 (a) 5% 尿素水溶液的拉曼光谱图; (b) 液膜厚度为 10 mm 的尿素水溶液的拉曼光谱图

Fig. 2 (a) Raman spectra of 5% urea solution with different film thicknesses; (b) Raman spectra of 10 mm-thick urea solution with different mass fractions

如图 3(a)所示,当浓度一定时(5%),拉曼特征峰强度与液膜厚度呈线性关系,拟合方程为  $y = 2.9349x + 27.645$ ,线性相关系数  $R^2 = 0.9964$ 。如图 3(b)所示,当液膜厚度一定时(10 mm),拉曼特征峰强度与尿素水溶液浓度(5%~40%)间有很好的线性关系,拟合方程为  $y = 1195.92x - 0.4292$ ,线性相关系数  $R^2 = 0.9972$ 。

验证实验中,通过建立的拉曼特征峰强度与厚度、浓度的拟合曲线来确定液膜厚度与浓度,并与真实值进行比较,以获得本文方法的测量精度。实验结果如图 4 所示,液膜厚度的平均测量误差为 8.36%,浓度的平均测量误差为 6.24%。

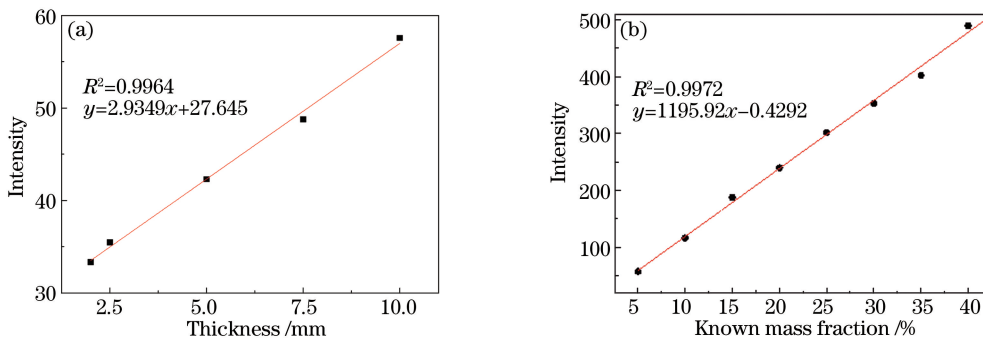


图 3 (a) 5% 尿素水溶液拉曼特征峰强度与厚度的拟合曲线; (b) 液膜厚度为 10 mm 的尿素水溶液拉曼特征峰强度与浓度的拟合曲线

Fig. 3 (a) Linear fitting curve between Raman characteristic peak intensity of 5% urea solution and film thickness; (b) linear fitting curve between Raman characteristic peak intensity of urea solution with thickness of 10 mm and mass fraction

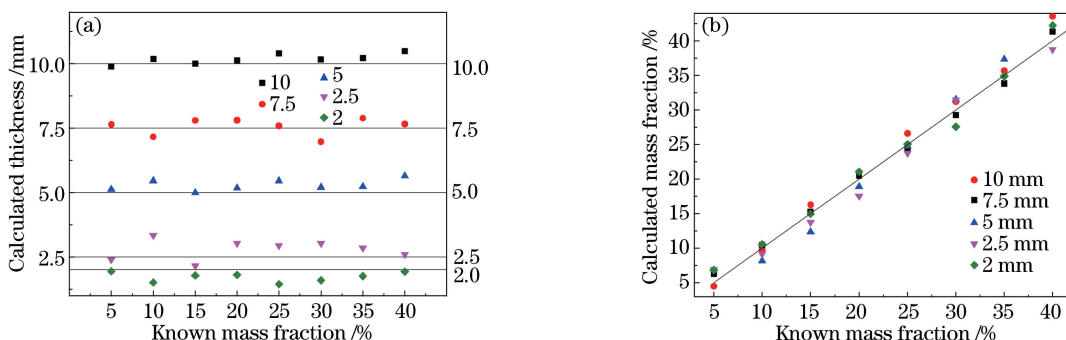


图 4 (a) 反演尿素水溶液厚度与实际厚度; (b) 反演尿素水溶液质量分数与实际质量分数

Fig. 4 (a) Calculated thickness and actual thickness of urea solution; (b) calculated mass fraction and actual mass fraction of urea solution

## 4 结 论

通过自主研发的 785 nm 波长激发的激光拉曼光谱检测系统研究了不同厚度(2~10 mm)和质量分数(5%~40%)的尿素水溶液,采用 90°接收角接收拉曼散射信号,建立了拉曼特征峰强度与厚度、浓度的关系曲线,实现了基于激光拉曼光谱技术同步测量尿素水溶液液膜厚度与浓度。实验结果表明,该方法具有较高的测量精度,液膜厚度的平均测量误差为 8.36%,浓度的平均测量误差为 6.24%,为深入研究液膜形成、蒸发和流动动态过程提供高精度、高灵敏度和无干扰的测试手段。在将来的工作中,将进一步优化拉曼光谱系统,降低较薄液膜的测量误差,还将测量其他溶质的溶液液膜以及实际工业应用中的溶液液膜。

## 参 考 文 献

- 1 Khan K M, Krishna H, Majumder S K, *et al.* Detection of urea adulteration in milk using near-infrared Raman spectroscopy[J]. *Food Anal Method*, 2014, 8(1): 93-102.
- 2 Hao Hu, Song Yuanzong, Xiao Xin, *et al.* Application of urease pretreatment-gas chromatography-mass spectrometry in the diagnosis of methylmalnic aciduria[J]. *Journal of Applied Clinical Pediatrics*, 2008, 23(8): 574-576.  
郝 虎, 宋元宗, 肖 昕, 等. 尿素酶预处理-气相色谱-质谱法在甲基丙二酸尿症诊断中的应用[J]. *实用儿科临床杂志*, 2008, 23(8): 574-576.
- 3 宋 波. 汽车尾气处理技术及展望[J]. *科技信息*, 2012(25): 408-409.
- 4 Liu Hailin, Zheng Lixing, Fan Xiaolin. Application of refractive index method to test nutrient release rate and longevity of controlled release urea[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2013, 41(3): 141-146.  
刘海林, 郑丽行, 樊小林. 折光率法在控释尿素释放率和肥效期检测中的应用[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(3): 141-146.

- 5 Yang Huinan, Guo Xiaolong, Yang Bin, *et al.* Simultaneous measurement of film thickness and concentration of urea-water solution by laser spectroscopy[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(2): 759-763.  
杨荟楠, 郭晓龙, 杨斌, 等. 激光光谱法同步测量尿素水溶液液膜厚度与浓度[J]. *化工学报*, 2015, 66(2): 759-763.
- 6 Yang Huinan, Guo Xiaolong, Su Mingxu, *et al.* Liquid-water film-thickness online measurement in a flow channel by TDLAS[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 34(12): 217-222.  
杨荟楠, 郭晓龙, 苏明旭, 等. 基于 TDLAS 技术在线测量气流道内液膜动态厚度[J]. *中国激光*, 2014, 34(12): 217-222.
- 7 Wang Wenwu, Li Chunguo, Wang Xinjun, *et al.* A study on measurement of thickness of thin liquid film on metal surface [J]. *Dongfang Turbine*, 2010(1): 21-25.  
王文武, 李春国, 王新军, 等. 金属表面流动液膜厚度的电导法测量技术研究[J]. *东方汽轮机*, 2010(1): 21-25.
- 8 Cui Jie, Chen Xueli, Wang Qingli, *et al.* Double-parallel conductance probe for measuring thickness of liquid film in new-type cyclone separator[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(6): 1487-1493.  
崔洁, 陈雪莉, 王清立, 等. 电导法测量新型旋风分离器内液膜的分布规律[J]. *化工学报*, 2009, 60(6): 1487-1493.
- 9 Özgü M R, Chen J C, Eberhardt N. A capacitance method for measurement of film thickness in two-phase flow[J]. *Rev Sci Instrum*, 1973, 44(12): 1714-1716.
- 10 Yang Yafei, Wang Guoqiang, Cui Yong, *et al.* Design and experimental study on online detector of mixing concentration [J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2016, 38(2): 158-161.  
杨亚飞, 王国强, 崔勇, 等. 折光法混药浓度在线检测装置的设计与试验研究[J]. *农机化研究*, 2016, 38(2): 158-161.
- 11 朱晓明. 超声波测浓度中声两相流体体积浓度与衰减系数的关系[J]. *科技风*, 2013 (16): 29-30.
- 12 Beattie R J, Bell S J, Farmer L J, *et al.* Preliminary investigation of the application of Raman spectroscopy to the prediction of the sensory quality of beef silverside[J]. *Meat Sci*, 2004, 66(4): 903-913.
- 13 Jiao L, Wang X, Diankov G, *et al.* Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons[J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5 (5): 321-325.
- 14 Umar A, Kim S H, Lee Y S, *et al.* Catalyst-free large-quantity synthesis of ZnO nanorods by a vapor-solid growth mechanism: Structural and optical properties[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 282(1): 131-136.
- 15 Jehlička J, Edwards H G M, Culka A. Using portable Raman spectrometers for the identification of organic compounds at low temperatures and high altitudes: Exobiological applications[J]. *Philos Trans R Soc of London A*, 2010, 368(1922): 3109-3125.
- 16 Greszik D, Yang H, Dreier T, *et al.* Measurement of water film thickness by laser-induced fluorescence and Raman imaging[J]. *Appl Phys B*, 2011, 102(1): 123-132.
- 17 Eckbreth A C. *Laser diagnostics for combustion, temperature and species*[M]. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- 18 Zhao Hongxia, Gan Fuxi. Application of Raman spectroscopic technique to the identification and investigation of Chinese ancient jades and jade artifacts[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(11): 2989-2993.  
赵虹霞, 干福熹. 拉曼光谱技术在中国古玉、古玉器鉴定和研究中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(11): 2989-2993.
- 19 Feng Xinwei, Zhu Zhongliang, Shen Mengjie, *et al.* The method of baseline correction of Raman spectrum based on polynomial fitting[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2009, 26(6): 759-762.  
冯昕韡, 朱仲良, 沈梦洁, 等. 基于多项式拟合的拉曼光谱基线漂移校正方法[J]. *计算机与应用化学*, 2009, 26(6): 759-762.
- 20 Zhang Yingqiang, Dong Wei, Zhang Bing, *et al.* Research on detection method of adulterated olive oil by Raman spectroscopy and least squares support vector machine[J]. *Spectroscopy and Spectral analysis*, 2012, 32(6): 1554-1558.  
章颖强, 董伟, 张冰, 等. 基于拉曼光谱和最小二乘支持向量机的橄榄油掺伪检测方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(6): 1554-1558.
- 21 Wu Zhengjie, Wang Cheng, Lin Zhengchun. Quantitative analysis of hemoglobin concentration by Raman spectra[J]. *Journal of Jinan University (Natural Science & Medicine Edition)*, 2013, 34(1): 87-90.  
吴正洁, 王成, 林正春. 拉曼光谱对血红蛋白浓度的定量分析[J]. *暨南大学学报(自然科学与医学版)*, 2013, 34(1): 87-90.

- 22 Yang Dan, Xu Wenyi. Gauss-Lorentz quantitative research on O-H stretching Raman spectra of water in common chlorine salt solution[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(2): 376-382.  
杨 丹, 徐文艺. 常见氯盐溶液水的拉曼包络线高斯-洛仑兹去卷积峰定量研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 376-382.
- 23 Ren M, Arnold M A. Comparison of multivariate calibration models for glucose, urea, and lactate from near-infrared and Raman spectra[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387(3): 879-888.
- 24 Caspers P J, Lucassen G W, Carter E A, *et al.* *In vivo* confocal Raman microspectroscopy of the skin: Noninvasive determination of molecular concentration profiles[J]. J Invest Dermatol, 2001, 116(3): 434-442.
- 25 Egawa M, Sato Y. *In vivo* evaluation of two forms of urea in the skin by Raman spectroscopy after application of urea-containing cream[J]. Skin Res Technol, 2014, 21(3): 259-264.