

文章编号: 0253-2239(2005)09-1288-5

一种实现光声光谱的导数光谱的新方法*

钟可君¹ 唐志列^{1**} 陈更生² 卢非¹ 李凌燕²

(¹ 华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510631
² 华南师范大学信息与光电子科技学院, 广州 510631)

摘要: 提出了一种实现光声光谱的导数光谱的新方法,为了获得光声光谱的导数光谱,利用一台单色仪和一个分光棱镜研制成一个波长-光强分束器,并用这个波长-光强分束器同时获得两束光强相等而波长有微小差别的两束光,这两束光经过一个互补调制器调制后在光声探测器内叠加,可以实现光声信号的差分,扫描单色仪的波长,就可以获得光声吸收光谱的导数光谱。实验证明这种方法可以准确实现光声光谱的一阶导数光谱,而且导数光声光谱比光声吸收光谱具有更高的光谱分辨率。

关键词: 光谱学; 光声光谱; 导数光声光谱; 导数光谱; 差分

中图分类号: R73.33 文献标识码: A

A New Derivative Photoacoustic Spectroscopic Technique

Zhong Kejun¹ Tang Zhilie¹ Chen Gengsheng² Lu Fei¹ Li Lingyan²

(¹ School of Physics and Telecom Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631
² School of Information and Optoelectronics Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631)

Abstract: A new method for obtain the derivative photoacoustic spectroscopy is proposed. A wavelength-intensity splitter is designed to obtain the derivative spectroscopy of photoacoustic spectroscopy with the help of a monochromator and a prism. Using the wavelength-intensity splitter, two light beams with identical intensity but lightly different are obtained in wavelenth at the same time. The two light beams are modulated and then folded in the photoacoustic detector symmetrically, so as to realize the difference of phtoacoustic signal. The derivative photoacoustic spectra is obtained by scanning the wavelength of monochromator. The first-order derivative spectra of photoacoustic spectra is obtained with the method. The derivative photoacoustic spectroscopy is endowed with higher resolution than that of photoacoustic spectroscopy.

Key words: spectroscopy; photoacoustic spectroscopy; derivative photoacoustic spectroscopy; derivative spectroscopy; difference

1 引 言

光声光谱技术是根据光声效应发展起来的光谱检测技术,具有灵敏度高、普适性强等特点,特别适合于强散射、非透明样品的检测,已广泛应用于生物学^[1,2]、物理、化学和环境监测等领域^[3~5]。但对一些肩峰和重叠光谱以及光谱的精细结构,普通光声光谱技术无法分辨。而导数光谱是把导数方法和光谱分析技术结合起来的分析方法,它对重叠吸收

带有较好的分辨能力,可简单、快速地实现多组分的同时测定,消除共存组分的干扰^[6,7];在吸收带极为相似的情况下,可以放大谱带精细结构的差别,从而有利于精确确定物质吸收峰的位置和分辨出肩峰^[8,10],提高光谱分析的灵敏度,目前已广泛应用于化学分析、微量检测和医疗诊断等领域^[8~12]。导数光谱技术的缺点是不适合强散射、不透明的吸收光谱测量。如果把光声光谱技术与导数光谱技术结合

* 国家自然科学基金(60377009)资助课题。

作者简介: 钟可君(1978~),男,华南师范大学物理与电信工程学院硕士研究生,主要从事光声光谱的学习和研究。

** 通信联系人。E-mail: tangzhl@sncu.edu.cn

收稿日期: 2004-06-25; 收到修改稿日期: 2004-11-01

起来,实现导数光声光谱,使其既具有光声光谱技术灵敏度高、普适性强和导数光谱技术分辨率高的优点,又克服了各自的缺点,可以应用于生物组织的吸收光谱测量、矿物分析、痕迹分析等领域。虽然利用软件可以实现光声光谱的导数^[13],但由于导数对噪声信号非常敏感(因为噪声变化很突然),因此要求有信噪比很高的零阶光声谱,同时还需要用滤噪、线性拟合、平滑等方法去预先处理才能进行求导运算,而这些去噪声方法很可能会使一些有用的信息丢失。文献[14]通过一套硬件系统来实现导数光声光谱,这种方法利用两个相同的光声探测器,并在光声探测器内放置相同的样品,从两个光声探测器输出的光声信号通过锁相放大器实现差分输出,扫描单色仪的波长从而获得导数光声光谱。在这种方法中,由于很难保证两个光声探测器的特性完全相同,因此测量的导数光谱会存在一定的误差。

为了克服这个缺点,我们采用了一种新的设计方法,用一个特别设计的互补调制器对两束光进行调制后,使其产生的光声信号在同一个光声探测器内实现差分,然后扫描单色仪的波长,就可以获得导数光声光谱。

2 导数光声光谱的原理

依据 Rosencwaig-Gersho^[15]理论,光声信号正比于入射光强和物质的光谱吸收系数,设波长为 λ 处的光声信号为 $S(\lambda)$,波长为 $\lambda+\Delta\lambda$ 处的光声信号为 $S(\lambda+\Delta\lambda)$,则有

$$\begin{cases} S(\lambda) = cI(\lambda)\beta(\lambda), \\ S(\lambda+\Delta\lambda) = cI(\lambda+\Delta\lambda)\beta(\lambda+\Delta\lambda), \end{cases} \quad (1)$$

式中 $I(\lambda)$ 和 $I(\lambda+\Delta\lambda)$ 分别表示在波长 λ 和 $\lambda+\Delta\lambda$ 处的光强, $\beta(\lambda)$ 和 $\beta(\lambda+\Delta\lambda)$ 表示在波长 λ 和 $\lambda+\Delta\lambda$ 处光谱吸收系数, c 为系统常数。则光声信号的导数为

$$\frac{dS}{d\lambda} = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{S(\lambda+\Delta\lambda) - S(\lambda)}{\Delta\lambda} = \lim_{\Delta\lambda \rightarrow 0} \frac{cI(\lambda+\Delta\lambda)\beta(\lambda+\Delta\lambda) - cI(\lambda)\beta(\lambda)}{\Delta\lambda}, \quad (2)$$

由(2)式可见,为了实现光声信号对波长的导数,必须实现光声信号 $S(\lambda+\Delta\lambda)$ 和 $S(\lambda)$ 的差分,而且波长变化足够小(即 $\Delta\lambda \rightarrow 0$)。要实现 $S(\lambda+\Delta\lambda)$ 和 $S(\lambda)$ 的差分,就必须:

(1) 同时获得两束光强相等而且波长有微小差别的光束 $I(\lambda+\Delta\lambda)$ 和 $I(\lambda)$,使它们在光声探测器内同时产生的光声信号分别为: $S(\lambda+\Delta\lambda)$ 和 $S(\lambda)$;

(2) 在同一个光声探测器内实现 $S(\lambda+\Delta\lambda)$ 和 $S(\lambda)$ 的差分。

3 导数光声光谱的实验装置

为了同时满足实现导数光声光谱的两个条件,我们设计如图1所示的实验装置。单色仪是北京第二光学仪器厂生产的WDP500-2A平面光栅型单色仪(倒数线色散率约为1.6 nm/mm)。锁相放大器是美国Stanford Research System公司生产的SR530型,互补调制器和光声探测器均为自制。

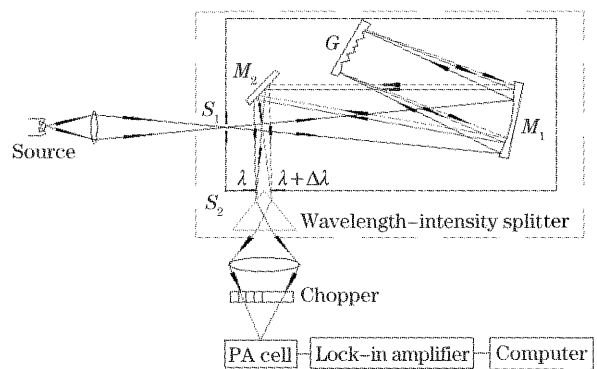


图1 导数光声光谱实验装置

Fig. 1 The experimental setup of derivative photoacoustic spectroscopy

在近代分光光度计中通常采用两个单色仪作不同步扫描获得两束光强相等而且波长有微小差别的光束^[8],本系统中只用一台单色仪,它和分光棱镜组成一个波长-光强分束器(wavelength-intensity splitter),就可同时获得两束光强相等而且波长有微小差别的光束。如图1,光源发出的光通过会聚透镜聚焦到光栅单色仪的输入狭缝,尖劈棱镜将光栅单色仪输出光分成左右两边强度相等的两部分,由于光栅单色仪的出射狭缝有一定的缝宽(设为 Δl),因此输出光不是完全的单色光,即狭缝口左右两边的波长存在微小差别 $\Delta\lambda$,左边波长为 λ ,右边波长为 $\lambda+\Delta\lambda$ 。 $\Delta\lambda$ 由单色仪的倒数线色散率和狭缝宽度决定^[16]:

$$\Delta\lambda = k\Delta l, \quad (3)$$

其中 k 为单色仪的倒数线色散率(本实验中使用单色仪的 $k=1.6$ nm/mm),当取 Δl 足够小时(实验中取 $\Delta l=0.5\sim 2$ mm), $\Delta\lambda \rightarrow 0$ 。

设左边光束的光强为 $I(\lambda)$,右边光束的光强为 $I(\lambda+\Delta\lambda)$,这两束光经棱镜进一步折射后分为空间上分离的两束光。会聚透镜使这两束分开的光对称地通过互补调制器,使其变成相位相反的调制光:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \sin(\omega t + \pi), \quad (4)$$

$$I(\lambda + \Delta\lambda) = I_0(\lambda + \Delta\lambda) \sin(\omega t), \quad (5)$$

其中 ω 为两束光的调制频率。

调制后的两束光聚焦到光声探测器内的同一点上,根据(1)式, $I(\lambda)$ 产生的光声信号为

$$S(\lambda) = cI(\lambda)\beta(\lambda),$$

$I(\lambda + \Delta\lambda)$ 产生的光声信号为

$$S(\lambda + \Delta\lambda) = cI(\lambda + \Delta\lambda)\beta(\lambda + \Delta\lambda),$$

则光声探测器内总光声信号为:

$$\begin{aligned} S &= c\beta(\lambda + \Delta\lambda)I(\lambda + \Delta\lambda) + c\beta(\lambda)I(\lambda) = \\ &= c\beta(\lambda + \Delta\lambda)I_0 \sin(\omega t) - \\ &= c\beta(\lambda)I_0(\lambda) \sin(\omega t) = \\ &= S(\lambda + \Delta\lambda) - S(\lambda), \end{aligned} \quad (6)$$

由(6)式可见,在光声探测器内实现了 $S(\lambda + \Delta\lambda)$ 和 $S(\lambda)$ 的差分。由于两束光的波长差别很小($\Delta\lambda \rightarrow 0$),扫描单色仪的波长,即可获得导数光声光谱。

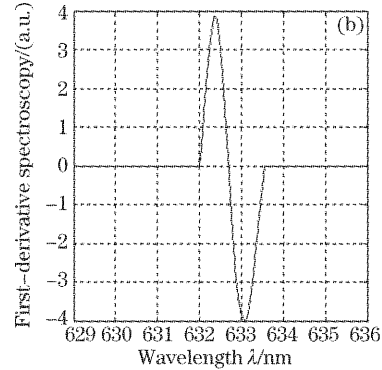
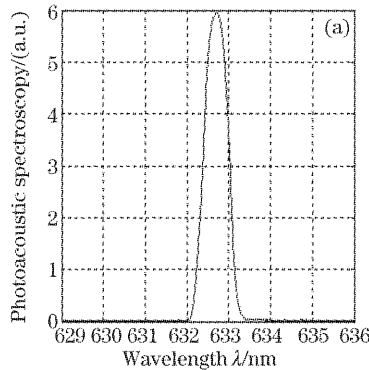


图 2 He-Ne 激光的吸收光谱和一阶导数光声光谱

Fig. 2 The absorptive spectroscopy (a) and its first-order derivative photoacoustic spectroscopy (b) of He-Ne laser

第二步,再进行导数光声光谱的测量,此时,让两束光都进入光声探测器,然后扫描单色仪的波长,即可得到光声吸收光谱的导数光谱,实验结果如图 2(b)所示。由图 2 可见:在图 2(a)的峰值附近,其对应的图 2(b)的值为零;在图 2(a)的峰值的左边,对应的图 2(b)的值为正值;在图 2(a)的峰值的右边,对应的图 2(b)的值为负值。显然,图 2(b)是图 2(a)的一阶导数,说明图 1 所示的实验系统确实可以准确实现光声吸收谱的导数光谱。导数谱与吸收光谱的波长有微小偏差,原因是导数谱与吸收光谱的中心波长不完全一致,因为导数谱的中心波长在出射狭缝的中心处,而在测量光声吸收光谱时,仅仅是让狭缝一边的光通过,另一边被挡掉,因此光声吸收光谱的中心波长在狭缝一边的中心位置,而不是整个狭缝的中心位置。根据(3)式,狭缝口左右两边的波长差 $\Delta\lambda = k\Delta l$,所以导数谱与吸收光谱的波长

4 实验结果与分析讨论

为了研究该系统的可行性,我们用单色性非常好的 He-Ne 激光作为光源,用碳黑作为吸收样品进行验证性实验,实验时取出射狭缝的宽度 $\Delta l = 0.5 \text{ mm}$,单色仪扫描速度为 1.55 nm/min ,时间常数为 1 s ,调制频率为 90 Hz 。

第一步,首先进行光声吸收光谱的测量,挡住其中一束光,让另一束光进入光声探测器,然后扫描单色仪的波长,得到碳黑的光声吸收光谱。由于碳黑对所有波长的光的吸收系数都相同,即 $\beta(\lambda)$ 为常数,由(1)式可知,碳黑的光声吸收谱实际上就是 He-Ne 激光光源的发射光谱。实验结果如图 2(a)所示,光声吸收光谱的中心波长在 632.8 nm 左右,与 He-Ne 激光的发射波长基本一致。由于出射狭缝不可能无限窄,所以谱线有所展宽。

偏差 $\Delta\lambda' = k\Delta l/4 = 1.6 \times 0.5/4 = 0.2 \text{ nm}$,这与实验结果完全相符。

为了研究导数光声光谱的分辨率,我们以 1 kW 磁场稳弧卧式氙灯作光源,由于氙灯的发射谱既有谱线非常锐的线光谱,又有光谱非常宽连续谱,还有普通单色仪无法分辨的肩峰,因此是一种理想的光谱分析光源。实验时取狭缝宽度为 2 mm ,单色仪扫描速度 6.25 nm/min ,时间常数为 1 s ,调制频率为 120 Hz ,用碳黑作为吸收样品。

首先进行光声吸收光谱的测量,方法同上,挡住其中一束光,让另一束进入光声探测器,然后扫描单色仪的波长,得到碳黑的光声吸收光谱,由前面的分析可知,碳黑的光声吸收谱实际上就是光源的发射光谱,实验结果如图 3(a)所示。然后再进行导数光声光谱的测量,此时,让两束光都进入光声探测器,扫描单色仪的波长,即可得到光声吸收光谱的导数

光谱,实验结果如图 3(b)所示。比较图 3 的(a)和图 3(b)可见:在光声吸收光谱的峰值波长处,对应的一阶导数光声光谱的值为零,说明图 3(b)确实是图 3(a)的导数。

选取波长范围从 685~725 nm 的光声吸收光谱及其导数光声光谱进行分析,如图 4(a)和图 4(b)所示。我们注意到,在图 4(a)中,光声吸收光谱在

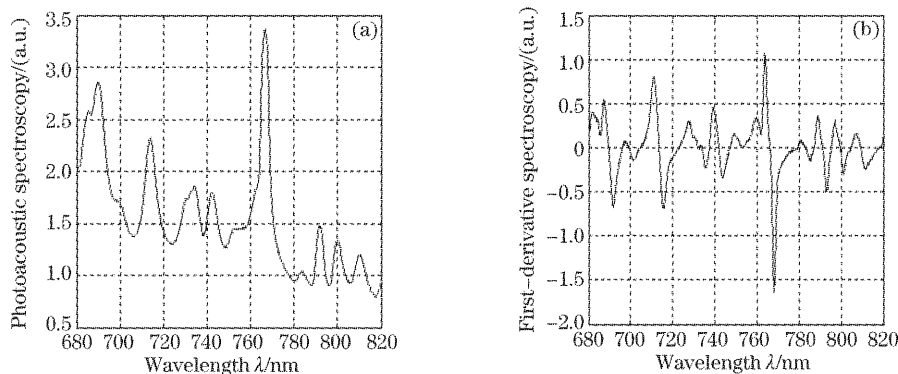


图 3 氙灯的光声光谱和一阶导数光声光谱

Fig. 3 The photoacoustic spectroscopy (a) and its first-order derivative photoacoustic spectroscopy (b) of Xe lamp output

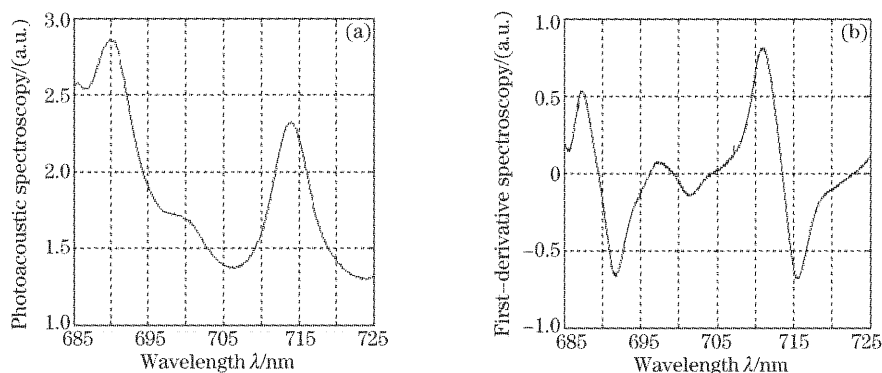


图 4 氙灯的光声光谱和一阶导数光声光谱

Fig. 4 The photoacoustic spectroscopy (a) and its first-order derivative photoacoustic spectroscopy (b) of Xe lamp output

此外,从图 3(a)可见,在波长为 760 nm 附近,光声吸收光谱也有一个并不明显的肩峰,象这样一个肩峰用普通的光声吸收光谱很难分辨而且根本无法确定其峰值波长的位置,然而由图 3(b)的导数光声光谱就可以准确地确定在 760 nm 附近肯定存在一个吸收峰。

综上所述,导数光声光谱确实比其相应的光声吸收光谱具有更高的分辨率。而导数光声光谱的灵敏度是由相应的光声光谱检测灵敏度决定的,对于强散射、非透明物质或高透明物质,光声光谱技术比普通的吸收光谱技术具有高得多的检测灵敏度^[17]。

5 结 论

本文只用一台单色仪和一个分光棱镜,就可以

波长为 698 nm 附近有一个肩峰,这个肩峰的形成是因为一强一弱的两个峰靠得比较近,部分重叠在一起而普通单色仪无法分辨的结果,象这样一个肩峰用普通的光声吸收光谱是很难准确确定其峰值波长的位置的。然而由图 4(b)可见,导数光声光谱在 698 nm 波长处的值为零,说明其相应的光声吸收光谱在 698 nm 波长处肯定存在一个吸收峰。

同时获得两束光强相等而波长有微小差别的光束,这两束光经过一个互补调制器调制后在光声探测器内叠加,实现光声信号的差分,然后扫描单色仪的波长,获得光声吸收光谱的导数光谱。实验研究结果表明:这种方法可以准确实现光声光谱的一阶导数光谱,而且导数光声光谱比光声吸收光谱具有更高的光谱分辨率。导数光声光谱是光声光谱技术和导数光谱技术的有机结合,因而它既具有光声光谱技术的灵敏度高和普适性强的特点,又具有导数光谱技术分辨率高的优点。

参 考 文 献

- 1 Wu Ronghu, Su Jia. Study on plant pigments by photoacoustic spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, 22 (3): 278~380 (in Chinese)

- 伍荣护, 苏 佳. 植物色素的光声光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, **22**(3): 378~380
- 2 J. Lanfer, C. Elwell, D. Delpy *et al.*. Pulsed near-infrared photoacoustic spectroscopy of blood [C]. *Proc. SPIE*, 2004, **5320**: 57~68
- 3 Liu Fangxiu, Hu Keliang, Wang Yinsheng. Research on FT-IR-PAS spectra of nanocrystal ZrO[J]. *Acta Optica Sinica*, 1994, **14**(7): 692~695 (in Chinese)
刘方新, 胡克良, 王寅生. 纳米材料 ZrO 的傅里叶变换红外光声光谱研究[J]. 光学学报, 1994, **14**(7): 692~695
- 4 Shen Ruiqi, Ye Yinghua, Zhang Shuyi. Reactivity photoacoustic spectrum of graphite ablated repetitively[J]. *Chin. J. Lasers*, 1998, **A25**(11): 1028~1030 (in Chinese)
沈瑞琪, 叶迎华, 张淑仪. 脉冲激光重复烧蚀石墨的反应性光声谱[J]. 中国激光, 1998, **A25**(1): 1028~1030
- 5 Wang Shutao, Che Rensheng, Wang Yutian *et al.*. Study on optical fiber gas sensor based on photoacoustic effect[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(8): 979~982 (in Chinese)
王书涛, 车仁生, 王玉田 等. 基于光声光谱法的光纤气体传感器研究[J]. 中国激光, 2004, **31**(8): 979~982
- 6 Cai Tiequan, Du Hao, Chen Gangjing *et al.*. A study for spectral sensitization of eosin sensitized dichromated gelatin using photoacoustic spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(4): 438~440 (in Chinese)
蔡铁权, 杜 浩, 陈钢进 等. 曙红敏化重铬酸盐明胶光声光谱的研究[J]. 光学学报, 1995, **15**(4): 438~440
- 7 R. Kotzick, R. Niessner. Atmospheric black carbon measurements using photoacoustic spectroscopy[J]. *J. Aerosol. Sci.*, 1998, **29**(1): 629~630
- 8 Luo Qingyao, Deng Yanzhuo, Cai Ruxiu *et al.*. *Spectrophotometry* [M]. Beijing: Science Publishing Company, 1998. 249~258 (in Chinese)
罗庆尧, 邓延倬, 蔡汝秀 等. 分光光度分析[M]. 北京: 北京科学出版社, 1998. 122~258
- 9 Nuran Ozaltin, Aysegul Kocer. Determination of omeprazole in pharmaceuticals by derivative spectroscopy[J]. *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1997, **16**(2): 337~342
- 10 Yasuhiro Suzuki, Yoshitaka Yamaguchi, Shigenori Suzuki *et al.*. Characteristics of aquatic humic substances in natural waters by synchronous and derivative synchronous fluorescence spectrum[J]. *Analytical Sciences*, 2001, **17**(9): i1605~i1608
- 11 Huriye Karsilayan. Quantitation of vitamin B₁₂ by first-derivative absorption spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1996, **52**: 1163~1168
- 12 Zhang Shufang, Qin Mei, Qu Liqiang. The simultaneous determination of iron and aluminium in quartz stand by first derivative spectrophotometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(1): 113~115 (in Chinese)
张淑芳, 秦 梅, 曲立强. 一阶导数光谱法同时测定石英砂中铁和铝的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, **22**(1): 113~115
- 13 Tang Zhilie, Liu Jinlong, Xian Yunfei *et al.*. Determine characteristic absorption peaks of blood by derivative photoacoustic spectroscopy[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, **47**(22): 1702~1706 (in Chinese)
唐志列, 刘金龙, 夏云飞 等. 用导数光声光谱技术测量人血特征吸收峰[J]. 科学通报, 2002, **47**(22): 1702~1706
- 14 Feng Yongzhen, Tang Zhilie, Chen Gengshen *et al.*. Differential photoacoustic spectroscopy[J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2002, **13**(3): 297~299 (in Chinese)
冯永振, 唐志列, 陈更生 等. 导数光声光谱技术[J]. 光电子·激光, 2002, **13**(3): 297~299
- 15 A. Rosencwaig, A. Gersho. Photoacoustic effect with solids: a theoretical treatment. *Science*, 1975, **190**(4214): 556~560
- 16 Li Yanjun, Jiang Tieshan, Zhang Bingyi. *Emission Spectral Analysis* [M]. Beijing: The Atom Publishing Company, 1983. 145 (in Chinese)
李延钧, 江铁杉, 张炳毅. 发射光谱分析[M]. 北京: 北京原子能出版社, 1983. 145
- 17 C. K. N. Patel, A. C. Tam. Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1981, **53**(3): 517~550