

二维相关红外光谱的开放光程 FTIR 气体探测方法

王娜^{1,3}, 董大明^{1,3*}, 矫雷子^{2,3}

1. 桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004
2. 广西光电信息处理重点实验室培育基地(桂林电子科技大学), 广西 桂林 541004
3. 北京农业智能装备技术研究中心, 北京市农林科学院, 北京 100097

摘要 开放光程傅里叶变换红外光谱(OP-FTIR)可以实现快速、灵活、定量地探测气体,但相较于气体池抽取气体的方式,OP-FTIR的信号微弱,对气体的探测能力受到制约,为提高其对气体的探测能力,以自然状态的气体流动为扰动对测得的气体红外光谱数据进行二维相关分析。以乙醇气体和两种白酒挥发物作为验证对象,用OP-FTIR方法测得乙醇气体以及泸州特酿和汾酒挥发物的红外吸收光谱。未经处理的乙醇气体红外吸收光谱图中,并没有观察到明显的乙醇特征峰,对该红外吸收光谱数据进行二维相关分析,其二维相关同步谱图中对角线上(1 050, 1 050 cm^{-1})处有明显的自相关峰,该自相关峰来自于乙醇,结果验证了:结合二维相关红外光谱,提高了OP-FTIR方法对气体的探测能力。对不同浓度乙醇气体的红外吸收光谱数据进行二维同步相关处理,发现二维相关同步谱图中以1 050 cm^{-1} 为中心的自相关峰强度随着乙醇气体浓度的增加而增强,说明基于二维相关光谱的OP-FTIR气体探测方法具有一定的定量分析能力。用OP-FTIR方法探测泸州特酿和汾酒的挥发物时,在820~1 480 cm^{-1} 波段探测挥发物中的乙醇气体,气体含量通过二维相关同步谱图中对角线上(1 050, 1 050 cm^{-1})处的自相关峰强度来衡量,结果显示泸州特酿挥发物中的乙醇气体含量高于汾酒;在1 700~1 820和1 400~1 600 cm^{-1} 波段探测挥发物中的香气物质,通过对比泸州特酿和汾酒挥发物的二维相关异步谱图,发现泸州特酿比汾酒挥发物二维相关异步谱图中有更多的交叉峰,说明泸州特酿挥发物表现出更丰富的香气物质信息,这一区别可以用来鉴别泸州特酿和汾酒挥发物。研究证明,基于二维相关红外光谱的OP-FTIR气体探测方法,提高了OP-FTIR方法探测气体的能力,且具有一定的定量分析能力,同时,用于不同挥发物的鉴别也值得进一步研究。

关键词 二维相关红外光谱; 开放光程 FTIR; 气体探测

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2490-05

引言

二维相关光谱是一种有效的增强光谱分辨能力和信噪比的方法,其基本概念与二维核磁共振类似,是将光谱强度作为两个独立的光谱变量(如波长、频率或波数)的函数绘制的一种技术。该分析技术起初针对红外光谱,后来扩展到拉曼^[1]、荧光^[2-4]、紫外等各种光谱领域,形成了广义二维相关光谱体系^[5]。目前,二维相关光谱分析方法广泛应用于中药材^[6-7]、食品^[8-10]、生命科学^[11]等领域,但分析的物质状态大多为固态和液态,鲜有对气态物质的分析。

由于大部分气体分子在红外波段具有指纹图谱特征,所以红外光谱可以用于未知气体的定性和定量分析。开放光程傅里叶变换红外光谱(open-path Fourier transform infrared spectroscopy, OP-FTIR)作为一种灵活的气体探测方式,可以在远距离(10 m~10 km)实现气体云团的量化探测,被用于大气成分检测^[12]、火灾监测^[13],然而,相较于气体池抽取气体的方式,OP-FTIR的信号微弱,受到多种环境干扰,从而制约了探测能力。因此,我们尝试将二维相关光谱应用于开放光程傅里叶变换红外光谱分析,用于提高其探测能力。在二维相关光谱中,往往需要一个扰动量来实现相关性特征的提取,大部分近红外二维相关光谱是以温度为扰动量

收稿日期: 2019-07-14, 修订日期: 2019-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(31622040),北京市农林科学院创新能力建设专项(KJCX20200417),广西光电信息处理重点实验室(培养)开放基金项目(GD18204)资助

作者简介: 王娜,女,1995年生,桂林电子科技大学硕士研究生 e-mail: wangna23456@sina.com

* 通讯联系人 e-mail: damingdong@hotmail.com

的。在我们的研究中,由于开放光程测量中一直有气体流动的干扰,我们尝试以自然状态的气体流动为扰动来实现相关性提取。据我们所知,这是第一个将二维相关光谱应用于 OP-FTIR 的研究。

1 实验部分

1.1 材料

在北京当地购买无水乙醇和去离子水配制成不同浓度乙醇溶液,用于产生不同浓度乙醇气体;两种白酒样品分别为:汾酒(清香型,53%vol)和泸州特酿(浓香型,52%vol),用于产生白酒挥发物。

1.2 仪器与设备

所用光谱仪为德国 Bruker 公司的 Vertex 70,测量乙醇时采取被动模式测量,测量光谱范围为 $700\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描累加信号设置为 1 次;测量白酒时采取主动模式测量,使用外置红外光源提供红外辐射,测量光谱范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描累加信号设置为 1 次。在每次样本光谱采集前,采集空气作为背景,然后计算每次测量的吸光度谱,光谱数据用 OPUS7.0 (Bruker, 德国) 进行采集和预处理,二维相关分析借助于 Python3.7 实现。

1.3 方法

探测乙醇或白酒挥发气体时,在正对探测器前方 5 m 处放置一实验桌,每次测量取 100 mL 溶液,倾倒入桌面,1 s 后开始采集挥发物红外吸收光谱;采集倾倒乙醇或白酒前空气的红外吸收光谱作为空白对比样本(以下均简称为空白样本);红外光源和红外辐射聚焦系统的距离设置为 5 m,要确保外置红外光源与外光路聚焦系统对准。本实验测量所在空间范围大小为 $12\text{ m}\times 8\text{ m}\times 3\text{ m}$,所有实验操作均在室温下进行,每次测量前通风 30 min,以保证前次测量不会对后续实验造成干扰。

2 结果与讨论

2.1 二维同步相关光谱对被动模式下 OP-FTIR 信号强度的提升

在被动测量模式下,FTIR 光谱的响应范围为 $700\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$,参考 NIST 数据库,在此范围内乙醇气体红外吸收光谱特征峰出现在 $1\,398, 1\,250, 1\,050$ 和 900 cm^{-1} 处,对乙醇气体的二维相关分析将以 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处最强特征峰的分析为主。

被动模式下测得的乙醇气体(来自于 50% 的乙醇溶液)红外吸收光谱如图 1 所示,以空白样本作为对比,均没有表现出明显的乙醇气体红外吸收特征峰。

如图 2(a) 所示为乙醇气体的二维相关同步分析结果,在 $(1\,050, 1\,050\text{ cm}^{-1})$ 处有明显可见的自相关峰;空白样本的二维同步谱如图 2(b) 所示,除噪声外并没有明显的特征。为了直观分析,取乙醇气体和空白样本二维相关同步图的对角线数据,得到图 3(a) 所示的自相关谱图对比结果,相较于空

白样本,乙醇气体的自相关谱图在 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处有明显特征峰;图 3(b) 对比了两者二维相关同步谱图在横坐标为 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处的切片谱图,乙醇气体的切片谱图在 $1\,250, 1\,050$ 和 900 cm^{-1} 处均有特征峰,空白样本的切片谱图则呈现平缓上升的线型而无特征。此结果排除了乙醇气体二维相关谱中特征峰来源于空气的可能性。

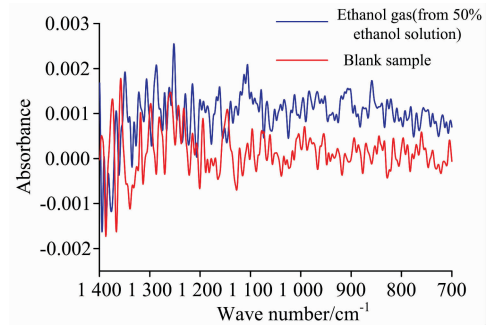


图 1 乙醇气体和空白样本的红外吸收光谱
Fig. 1 Infrared absorption spectra of blank sample and ethanol gas

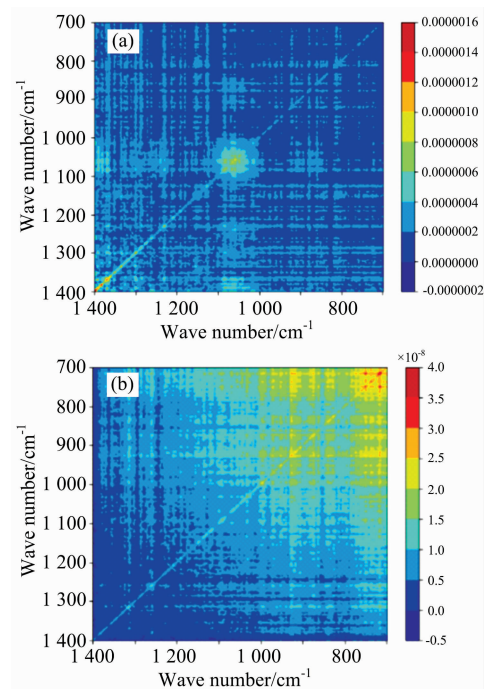


图 2 (a)乙醇气体二维相关同步谱图;
(b)空白样本二维相关同步谱图

Fig. 2 Synchronous two-dimensional correlation spectra of (a): Ethanol gas, (b): Blank sample

图 4 所示为乙醇气体红外吸收光谱图和自相关谱图的对比。可以看出,用 OP-FTIR 探测方法直接测量乙醇气体,未能在探测结果中直观反映乙醇特征,二维相关分析后的谱图,在 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的特征峰。由此可认为,经二维相关分析,OP-FTIR 探测气体的能力得到了提高。

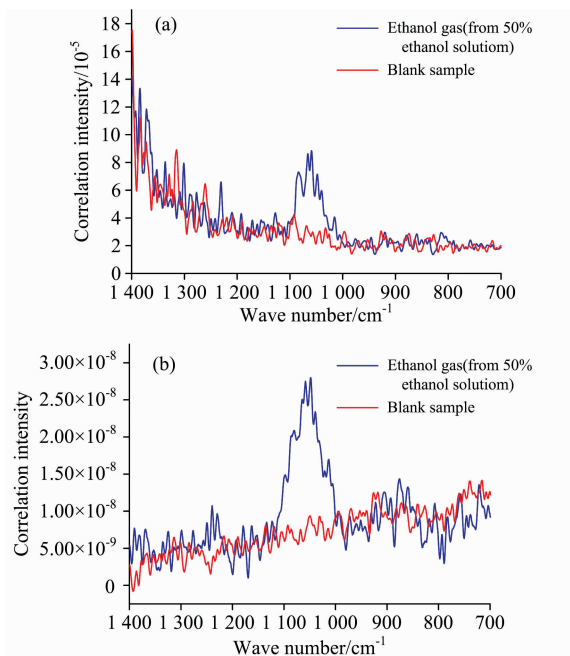


图 3 (a) 乙醇气体与空白样本自相关谱图对比; (b) 在 1050 cm^{-1} 处乙醇气体与空白样本二维相关同步切片谱对比

Fig. 3 (a) Comparison of autocorrelation spectra between ethanol gas and blank sample; (b) Comparison of two-dimensional correlation synchronous slice spectra at 1050 cm^{-1} between ethanol gas and blank sample

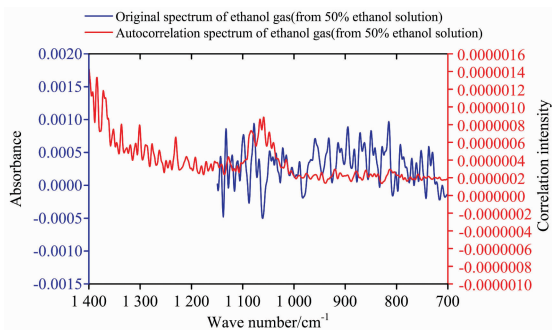


图 4 乙醇气体原始谱图和自相关谱对比

Fig. 4 Comparison of original and autocorrelation spectra of ethanol gas

2.2 基于二维相关分析的 OP-FTIR 定量化分析

在相同实验条件下,用 OP-FTIR 方法探测实验前空气(即空白样本)和两种不同浓度乙醇气体的红外吸收光谱。图 5 所示为三者的自相关谱图对比,我们可以看出,在乙醇特征峰 1050 cm^{-1} 处,不同浓度的乙醇气体自相关峰强度不同,并且由高到低分别为:乙醇气体(来自无水乙醇)、乙醇气体(来自 50% 乙醇溶液)、空白样本。由此可知,基于二维

相关光谱的 OP-FTIR 探测方法具有一定的定量分析能力。

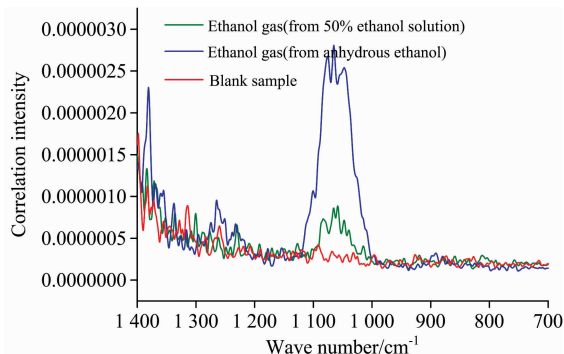


图 5 空白样本和乙醇气体自相关谱图对比
Fig. 5 Comparison of autocorrelation spectra of blank sample and ethanol gas

2.3 二维相关分析对 OP-FTIR 区分不同物质的能力探究

为了通过探测白酒挥发物对两种白酒进行区分,将其挥发物中的乙醇气体和香气物质进行二维相关分析。

2.3.1 二维相关同步分析

选取波段 $820\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ 进行挥发物中乙醇气体探测。图 6(a)和(b)分别为汾酒和泸州特酿挥发物的二维相关同步谱图,在两图中均出现了一个较强的正自相关峰: $(1050, 1050\text{ cm}^{-1})$ 。图 6(b)显示,在 $(1050, 1250\text{ cm}^{-1})$, $(1250, 1050\text{ cm}^{-1})$, $(1050, 1400)$ 和 $(1400, 1050\text{ cm}^{-1})$ 处有四个正的交叉峰,这些交叉峰在汾酒挥发物的分析结果中同样存在,并且汾酒挥发物二维相关同步谱图中还显示了 $(1050, 900\text{ cm}^{-1})$ 和 $(900, 1050\text{ cm}^{-1})$ 这一对微弱的正交叉峰,经分析,这些特征来源于两种白酒挥发物中所含的乙醇^[14]。图 6(c)对比了两种白酒挥发物的自相关谱图,结果显示 $820\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ 范围内泸州特酿挥发物中乙醇气体特征位置处的二维相关强度强于汾酒。结合乙醇气体定量实验的结论,可知泸州特酿挥发物中所含乙醇气体浓度要高于汾酒挥发物中所含乙醇气体浓度。

2.3.2 二维相关异步分析

如图 7(a)所示,汾酒挥发物二维相关异步谱图在 $(1731, 1761\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1761, 1731\text{ cm}^{-1})$ 有一对交叉峰,但在图 7(b)所示泸州特酿挥发物的二维相关异步分析结果中,并无此特征;在图 7(b)中, $(1819, 1700\text{ cm}^{-1})$, $(1805, 1700\text{ cm}^{-1})$, $(1783, 1700\text{ cm}^{-1})$ 以及 $(1765, 1700\text{ cm}^{-1})$ 这些位置有明显的正交叉峰, $(1819, 1700\text{ cm}^{-1})$, $(1700, 1805\text{ cm}^{-1})$, $(1700, 1783\text{ cm}^{-1})$ 以及 $(1700, 1765\text{ cm}^{-1})$ 等位置处有明显的负交叉峰,这些特征在汾酒挥发物的二维相关异步谱图中也没有体现。分析可知,这些差异源于汾酒和泸州特酿挥发物中酯类、醛类的种类不同。并且,泸州特酿比汾酒挥发物二维相关异步谱图中有更多的交叉峰,说明泸州特酿挥发物中有更丰富的香气物质信息,这一区别可以用来鉴别泸州特酿和汾酒挥发物。

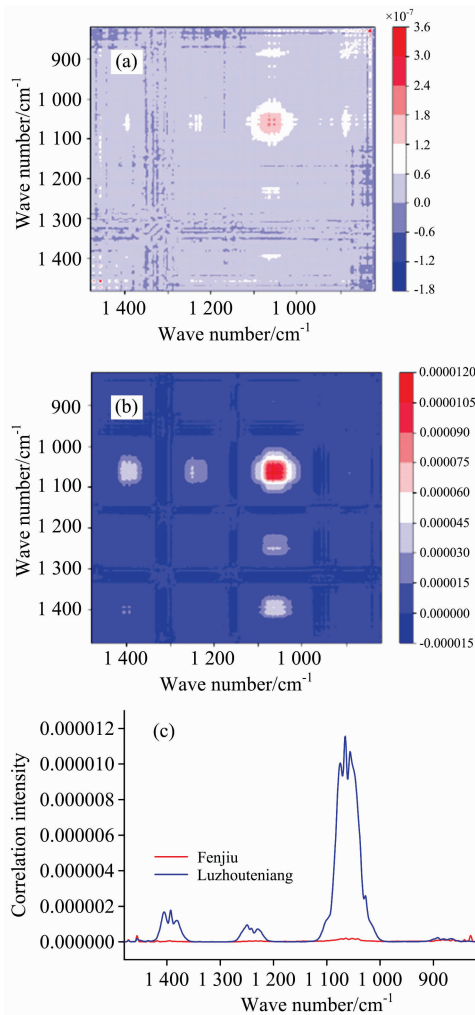


图 6 (a) 汾酒挥发物二维相关同步图 ($820 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$); (b) 泸州特酿挥发物二维相关同步谱图 ($820 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$); (c) 汾酒和泸州特酿挥发物自相关谱图对比 ($820 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$)

Fig. 6 (a) Synchronous two-dimensional correlation spectrum ($820 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$) of volatiles of Fenjiu; (b) Synchronous two-dimensional correlation spectrum ($820 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$) of volatiles of Luzhouteniang; (c) Comparison of autocorrelation spectrum of volatiles of Fenjiu and Luzhouteniang ($820 \sim 1480 \text{ cm}^{-1}$)

3 结 论

结合二维相关光谱, 用 OP-FTIR 方法对乙醇气体、泸州

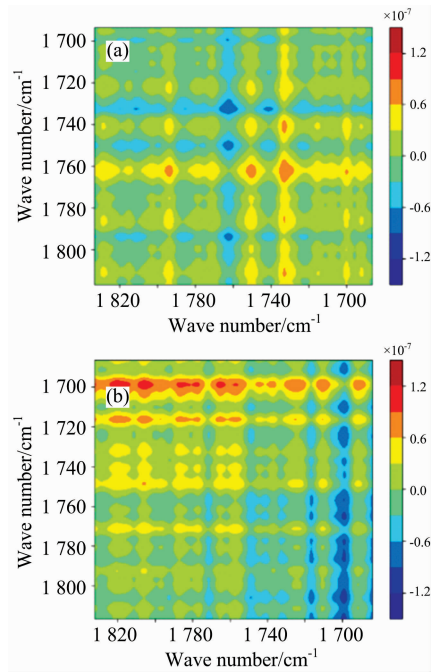


图 7 (a) 汾酒挥发物二维相关异步谱图 ($1700 \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$); (b) 泸州特酿挥发物二维相关异步谱图 ($1700 \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$)

Fig. 7 Asynchronous two-dimensional correlation spectra of volatile matter of (a) Fenjiu ($1700 \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$); (b) Luzhouteniang ($1700 \sim 1820 \text{ cm}^{-1}$)

特酿挥发物以及汾酒挥发物进行探测和分析, 结果显示: (1) 用 OP-FTIR 方法探测乙醇气体, 得到的红外吸收光谱图中没有明显的乙醇特征峰; 对其进行二维相关分析后, 分析结果中有明显的乙醇特征, 说明二维相关光谱增强了 OP-FTIR 气体探测的能力。 (2) 对不同浓度乙醇气体进行二维相关分析后, 源于乙醇气体的自相关峰强度随着乙醇气体浓度的增强而变强, 表现出基于二维相关分析的 OP-FTIR 气体探测方法具有一定的定量分析能力, 这种能力值得在未来的研究中做更细化的探索。 (3) 对用 OP-FTIR 方法探测泸州特酿和汾酒挥发物所得的红外吸收光谱进行二维相关分析, 同步分析结果显示泸州特酿挥发物中乙醇气体浓度更高; 从异步分析结果中, 可以看出, 相较于汾酒挥发物, 泸州特酿挥发物中醛类、酯类含量更为丰富。本研究将二维相关红外光谱和 OP-FTIR 气体探测方法进行了有效结合, 实现 OP-FTIR 方法对气体探测能力的提高, 并且具有一定的定量分析能力, 且在挥发物鉴别领域有进一步的研究意义。

References

- [1] Qiu J, Hou H Y, Huyen N T, et al. Applied Sciences, 2019, 9(14): 2807.
- [2] Hur Jin, Bo-Mi Lee. Chemosphere, 2011, 83(11): 1603.
- [3] Chen W, Habibul N, Liu X Y, et al. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4): 2052.
- [4] Geng D C, Chen B, Chen M J. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(2): 1566.
- [5] Noda I, Dowrey A E, Marcoli C, et al. Applied Spectroscopy, 2000, 54(7): 236A.
- [6] Ma Fang, Chen Jianbo, Wu Xianxue, et al. Journal of Molecular Structure, 2016, 1124: 131

- [7] Wang Yong, Wang Ping, Xu Changhua, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1070: 1.
- [8] Yang R J, Liu R, Dong G M, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 157(8): 50.
- [9] Geng Dechun, Chen Bin, Chen Mingjie. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2019, 13(2): 1566.
- [10] Yang Renjie, Liu Rong, Xu Kexin. *Food Bioscience*, 2013, 2: 61. .
- [11] FAN Zhao-sheng, CHEN Jian-bo, SUN Su-qin, et al(樊肇胜, 陈建波, 孙素琴, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(1): 95.
- [12] Wiacek A, Gray T, Mitchell M, et al. *Light, Energy and the Environment 2018 (E2, FTS, HISE, SOLAR, SSL)*. OSA Technical Digest. Singapore; Optical Society of America, 2018. FT5B. 5.
- [13] Akagi S K, Burling I R, Mendoza A, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(1): 199.
- [14] Dong D M, Zhao C J, Zheng W G, et al. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 2585.

Open-Path FTIR Gas Detection Method Based on Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy

WANG Na^{1, 3}, DONG Da-ming^{1, 3*}, JIAO Lei-zi^{2, 3}

1. Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China

2. Guangxi Key Laboratory of Optoelectronic Information Processing (Guilin University of Electronic Technology), Guilin 541004, China

3. National Engineering Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China

Abstract Open-Path Fourier Transform infrared spectroscopy (OP-FTIR) enables fast, flexible, and quantitative detection of gas, but OP-FTIR signal is weak compared to gas pool extraction methods, and its ability to detect gas is restricted. In order to improve its detecting capacity of gas, two-dimensional correlation analysis is performed on the measured infrared spectrum data of the gas with natural gas flow disturbance. The ethanol gas and two kinds of Chinese spirits' volatiles were used as the verification objects. The infrared absorption spectra of ethanol gas and the volatiles of Luzhouteniang and Fenjiu were measured by OP-FTIR method. In the untreated infrared absorption spectrum of ethanol gas, no obvious characteristic peak of ethanol was observed. The two-dimensional correlation analysis of the infrared absorption spectrum data showed that there was an obvious autopeak centered at $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ in the two-dimensional correlation synchronous spectrum, and the autopeak came from ethanol. The results verified that the gas detection ability of the OP-FTIR method which is combined with two-dimensional correlation infrared spectroscopy was improved. The infrared absorption spectrum data of different concentrations of ethanol gas were processed by synchronous two-dimensional correlation. It was found that the autopeak intensity centered at $1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ in the two-dimensional correlation synchronous spectrum increased with the increase of ethanol gas concentration, indicating that OP-FTIR gas detection method based on two-dimensional correlation spectrum has a certain quantitative analysis capability. When detecting the volatiles of Luzhouteniang and Fenjiu by OP-FTIR method, the ethanol gas in the volatile matter was detected in the region of $820\sim 1\ 480\ \text{cm}^{-1}$, and the gas content was measured by the intensity of the auto peak at $(1\ 050, 1\ 050\ \text{cm}^{-1})$ in the two-dimensional correlation synchronous spectrum. The results showed that the ethanol gas content in the volatiles of the Luzhouteniang is higher than that in Fenjiu; the aroma components in the volatile matter were detected by the region of $1\ 700\sim 1\ 820$ and $1\ 400\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, by comparing the two-dimensional asynchronous spectrum of the volatiles of the Luzhouteniang and Fenjiu, it found that there are more cross peaks in the two-dimensional asynchronous spectrum of the volatiles of Luzhouteniang, so Luzhouteniang showed more abundant aroma substances information compared to the volatiles of Fenjiu, this difference can be used to identify the volatiles of Fenjiu and Luzhouteniang. The research proved that the OP-FTIR gas detection method based on two-dimensional correlation infrared spectroscopy realized the improvement of the gas detection ability of OP-FTIR method, and has certain quantitative analysis ability. At the same time, combined with two-dimensional correlation infrared spectroscopy, OP-FTIR also has further research significance for identifying different volatile matter.

Keywords Two-dimensional correlation infrared spectroscopy; Open-path FTIR; Gas detection

* Corresponding author

(Received Jul. 14, 2019; accepted Nov. 20, 2019)