

时间三光路甲基对硫磷光声光谱法检测研究

李金婉, 龚瑞昆

(河北联合大学 电气工程学院, 河北 唐山 063009)

摘要:介绍了光声光谱检测的原理,提出了时间三光路检测甲基对硫磷的方法,通过3个滤光片交替工作后得到3个光声信号进行加权处理,克服了传统单光路检测中光谱重叠造成的交叉敏感的缺点,建立了时间三光路检测的数学模型,设计了光声光谱检测的实验平台,并把测量数据进行了分析和比较,确定了该方法的可行性与准确性。

关键词:时间三光路;光声光谱;光谱重叠;甲基对硫磷

中图分类号:TN23 **文献标识码:**A

Study on Detecting Methyl Parathion Based on the Research of Three-time Light Path on Photoacoustic Spectroscopy

LI Jinwan, GONG Ruikun

(College of Electrical Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The principle of photoacoustic spectra detection is introduced in this paper. The methyl parathion detection method based on three-time light path is proposed. Three photoacoustic spectroscopy signals produced by the alternation of three light filters are weighted, thus the problem of the cross sensitivity in the conventional single light path measurement is overcome. The three-time light photoacoustic spectroscopy model is established. An experiment platform for photoacoustic spectroscopy detection is designed, and the measured data are analyzed and compared. The feasibility and accuracy of the proposed method is confirmed.

Key words: three-time light path; photoacoustic spectroscopy; spectral overlap; methyl parathion

0 引言

随着现代农业生产的迅猛发展,化学性质的农药在防治蔬菜病、虫害中的作用愈来愈重要,但农药在带给人民巨大经济效益的同时也对生态环境及人的身体健康起到了危害作用^[1]。建立快速有效的有机磷农药检测系统对人的身体健康和社会稳定有着重要的现实意义。本文以甲基对硫磷为有机磷农药的代表进行分析和检测。

光声光谱法是一种重要的检测技术,具有检测灵敏度高,重复性好,普适性强等特点^[2-3]。本文介绍了光声光谱检测原理,建立了时间三光路检测模型,搭建了光声光谱检测试验平台,分析了该方法的可行性与准确性,为以后光声光谱在农药方面的检测

提出理论指导。

1 时间三光路光声光谱检测机理

用一束强度可调制的单色光照射到密封于光声池的样品上,样品吸收特定波长的光能并以释放热能的方式退激,释放的热能使样品和周围介质按光的调制频率产生周期性加热,从而导致光声池产生周期性压力波动,这种压力波动可用灵敏的麦克风或压电陶瓷传声器检测,并通过放大得到光声信号,这就是光声效应^[4-5]。

光声池内试样获得光声信号强度为

$$S_0 = k\beta(\lambda) I_0(\lambda) c_m \quad (1)$$

式中: k 为比例常数; $\beta(\lambda)$ 为待测样品吸收系数; $I_0(\lambda)$ 为入射调制光强; c_m 为检测样品的浓度。

收稿日期:2014-07-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61171058)

作者简介:李金婉(1989-),女,河北省唐山人,硕士,主要从事检测技术及智能装置的研究。龚瑞昆(1962-),男,河北省霸州人,教授,硕士生导师,工学博士,主要从事传感与测控技术、智能仪表、自动化监测和计算机应用及灾害心理救助等研究。

由式(1)可知,当入射光不变时,光声信号强度与被测样品浓度可近似为线性关系。此为定量分析甲基对硫磷的浓度提供了理论依据。

甲基对硫磷的吸收光谱为 200~320 nm,其中水的吸收波段与甲基对硫磷的吸收波段有重叠。水吸收光声强度使测量结果变大,这是测量中主要的影响因素。为了克服水对测量造成的影响提出时间三光路检测模型。在甲基对硫磷的 2 个带通干涉滤光片的基础上再增加一个带通干涉滤光片进行水的光声测量,设计滤光片变换装置,借助于步进式电机的转动使中心波长分别为 λ_1 、 λ_2 和 λ_3 的 3 个滤光片交替工作,分别测量每个滤光片的光声效应,通过对这 3 个光声信号的加权处理,可完成去除水噪声的目的,提高测量精度。

假定中心波长 λ_1 的滤光片工作时光声强度为甲基对硫磷和水的复合光强;中心波长 λ_2 的滤光片工作时光声强度为甲基对硫磷和水的复合光强;中心波长 λ_3 的滤光片工作时光声强度为 H_2O 的光声强度,根据式(1)可得

$$S_{\lambda_1} = M_{\lambda_1 \text{有机磷}} C_{\text{有机磷}} + M_{\lambda_1 H_2O} C_{H_2O} \quad (2)$$

$$S_{\lambda_2} = M_{\lambda_2 \text{有机磷}} C_{\text{有机磷}} + M_{\lambda_2 H_2O} C_{H_2O} \quad (3)$$

$$S_{\lambda_3} = M_{\lambda_3 H_2O} C_{H_2O} \quad (4)$$

式中 $M = k\beta(\lambda) I_{\text{II}}(\lambda)$;

联立式(2)、(4)可得甲基对硫磷在滤光片 1 浓度为

$$c_{\lambda_1 \text{有机磷}} = \frac{S_{\lambda_1}}{M_{\lambda_1 \text{有机磷}}} - \frac{S_{\lambda_3}}{M_{\lambda_1 \text{有机磷}}} \frac{M_{\lambda_1 H_2O}}{M_{\lambda_3 H_2O}} \quad (5)$$

式中 $M_{\lambda_1 \text{有机磷}}$ 、 $M_{\lambda_1 H_2O}$ 、 $M_{\lambda_3 H_2O}$ 在系统设计完成后均为常数。由式(5)可得到在滤光片 1 下甲基对硫磷测

量浓度与 2 个光声信号的加权处理成正比,进而消除 H_2O 对光声测量的影响。

同理可求得在滤光片 2 下甲基对硫磷测量浓度为

$$c_{\lambda_2 \text{有机磷}} = \frac{S_{\lambda_2}}{M_{\lambda_2 \text{有机磷}}} - \frac{S_{\lambda_3}}{M_{\lambda_2 \text{有机磷}}} \frac{M_{\lambda_2 H_2O}}{M_{\lambda_3 H_2O}} \quad (6)$$

式中 $M_{\lambda_2 \text{有机磷}}$ 、 $M_{\lambda_2 H_2O}$ 在系统设计完成后均为常数。由式(6)可得在滤光片 2 下甲基对硫磷测量浓度与 2 个光声信号的加权处理成正比,进而消除 H_2O 对光声信号测量的影响。

将联立式(5)、(6),求得平均,便可求得在 2 个滤光片的作用下得到消除水影响后的甲基对硫磷浓度 c 。

2 系统实验与数据分析

图 1 为光声光谱检测平台^[6-7]。系统安装完毕检测密闭性,调试各个硬件设备使其达到最佳检测状态。表 1 为甲基对硫磷测量结果。表中, V_1 为滤光片 1 工作电压, V_2 为滤光片 2 工作电压, V_3 为滤光片 3 工作电压, V 为三光路修正后的电信号, $c_{\text{前}}$ 为修正前拟合输出甲基对硫磷浓度, $c_{\text{后}}$ 为修正后拟合输出甲基对硫磷浓度, e 为绝对误差, e_{max} 为最大绝对误差。

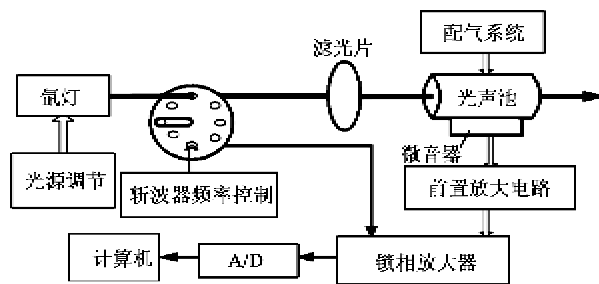


图 1 光声光谱检测系统结构图

表 1 甲基对硫磷测量结果

$c/(\mu\text{g/L})$	V_1/mV	V_2/mV	V_3/mV	V/mV	$c_{\text{前}}/(\mu\text{g/L})$	$c_{\text{后}}/(\mu\text{g/L})$	$e/(\mu\text{g/L})$	$e_{\text{max}}/(\mu\text{g/L})$
0	5.3	2.6	2.4	2.8	1.345	0.143	-0.232	
20	510	492.6	265.8	485.4	24.432	20.832	-0.155	
40	1 041.7	997.5	498.4	965.6	48.458	39.963	-1.568	1.785
60	1 412.2	1 543.2	756.3	1 344.4	57.312	60.325	-1.457	
80	2 177.5	1 810.0	985.4	1 932.0	85.423	80.342	1.356	
100	2 262.8	2 401.7	1 008.5	2 266.8	89.458	100.738	0.754	
120	3 071.4	3 233.4	1 380.6	2 854.6	132.412	120.320	1.785	

分别在单一滤光片工作时与三光路修正后,采用光声光谱法测量甲基对硫磷样品的光声光强,以

及对应的输出电压。测量结果及对比效果如图 2~5 所示。

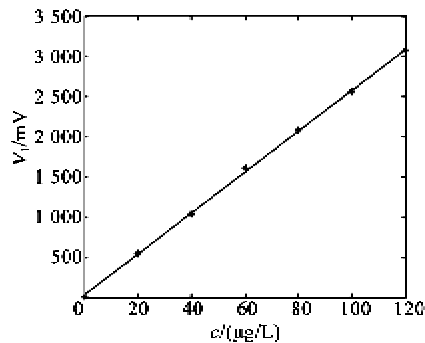


图2 滤光片1工作时测量结果

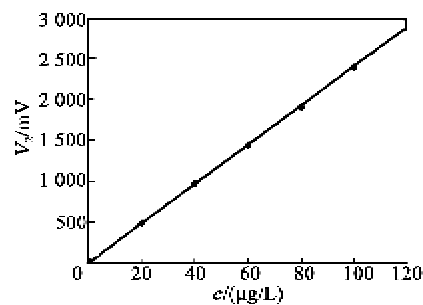


图3 滤光片2工作时测量结果

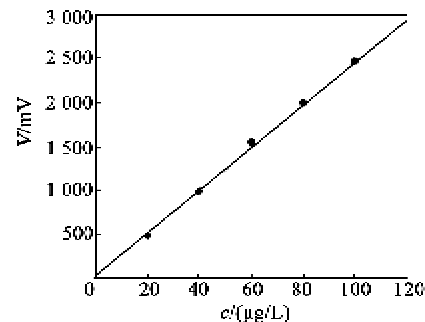


图4 三光路修正后的测量结果

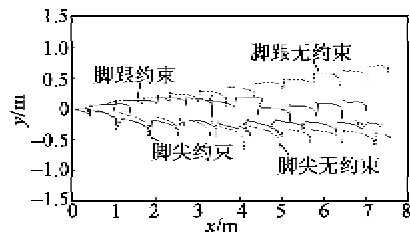


图5 修正前、后拟合输出浓度对比图

根据

$$R = \frac{\sum (u_i - \bar{u})(c_i - \bar{c})}{\sqrt{\sum (u_i - \bar{u})^2} \sqrt{\sum (c_i - \bar{c})^2}} \quad (7)$$

式中: u_i ($i=1, 2, \dots, 7$) 表示单次测量的电压; c_i ($i=1, 2, \dots, 7$) 为单次的样品浓度。

计算 3 条直线拟合相关系数分别为 $R_1 = 0.985$, $R_2 = 0.986$, $R_3 = 0.997$ 。

3 结束语

本文建立了光声光谱方法检测有机磷农药的方法, 推导了光声强度与农药浓度呈线性的数学关系, 建立了时间三光路检测的数学模型, 消除了水引起的光谱重叠造成的测量偏差。与单光路测量比较可知拟合系数更接近于 1, 测量误差得到了较大修正。

参考文献:

- [1] 齐晓雪. 有机磷农药速测技术研究[D]. 浙江: 浙江师范大学, 2012.
- [2] 吴硕. 基于光声光谱的油中含水量检测技术研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2011.
- [3] 张川, 王辅. 光声光谱技术在变压器油气分析中的应用[J]. 高电压技术, 2005, 31(2): 84-87.
ZHANG Chuan, WANG Fu. Application of photoacoustic spectroscopy in analysis of transformer oil and gas[J]. High Voltage Technology, 2005, 31(2): 84-87.
- [4] 张硕. 基于压电技术的固体光声光谱检测[D]. 甘肃: 西北师范大学, 2011.
- [5] 王习东, 黄佐华. 实用光声光谱实验系统[J]. 光学仪器, 2006, 28(5): 52-56.
WANG Xihua, HUAG Zuohua. Practical photoacoustic spectroscopy experiment system[J]. Optical Instrument, 2006, 28(5): 52-56.
- [6] WANG Q D, WEI J F. Design of temperature control device under ground coalmine based on AT89S52[J]. Power Electronics and Intelligent Transportation System (PEITS), 2009, 19(12): 36-39.
- [7] RABASOVIC M D. Pulsed photoacoustic gas cell design for low pressure studies[J]. Optical Materials, 2008, 13(30): 1197-1200.