



微小型光纤光谱仪在过程监测中的应用

黎国梁¹, 塞华丽², 姚志湘³, 宋光均⁴

(1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁, 530004; 2. 华南农业大学 食品学院 广东 广州, 510642;
3. 广西工学院 生物与化学工程系, 广西 柳州, 545006; 4. 华南理工大学 后勤产业集团, 广东 广州,
510640)

摘要: 微小型光纤光谱仪成为一种新型的在线测量仪器, 具有许多优点。文中主要以 Ocean Optics 公司的光纤光谱仪为例, 详细介绍了其结构和特点以及光纤光谱仪在紫外-可见光、近红外、拉曼散射和荧光分析等多个平台的工业在线应用。

关键词: 微小型光纤光谱仪, 在线测量仪器, 应用

The Applications of Miniature Fiber Optical Spectrometer in Process Monitoring

LI Guoliang¹, JIAN Huali², YAO Zhixiang³, SONG Guangjun⁴

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. College of Food, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3. Department of Biological Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China; 4. The Group of Logistic Industry, South China Univ. Of Tech, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Miniature fiber optical spectrometer has many advantages as a new type of the on-line instruments. The fiber optical spectrometer that produced by Ocean Optics company was a case in point. Its structure and traits were introduced detailedly. And the applications of industrial on-line measurement was introduced, such as UV-Vis, NIR, Raman scattering and fluorescence analysis etc.

Keywords: Color measurement; On-line detecting instrument; Applications

引言

随各个行业的发展, 对生产商品的质量指标要求亦越来越高, 尤其在化工、造纸、食品、制药等过程行业的生产运行中, 需要随时关注体系物料的变化。对于变化的运行过程, 离线的实验室分析结果的滞后性常迫使操作者对实时情况一知半解就做出判断。为确保最终获得合格产品, 以离线计量为基础的传统质量保证体系正在向以在线或现场传感器为基础的过程控制新质量保证体系转移。

目前, 一般在线测量与控制系统仅限于温度、压力和流量等, 而对过程中化学成分和许多物性变量仍不能进行有效的连续测量, 这些特殊变量却是表征生产状况的重要, 甚至是决定性的指标参数, 因此, 在线光谱技术应运而生, 它是以现场状况下基于分子水平基础上的微观物



理量和微观化学量的光谱传感技术，依托于微小型光纤光谱仪的使用，在化工、制药、轻工和高分子材料等工业部门的过程监测中发挥着重要的作用。

1. 微小型光纤光谱仪的出现

物质发射、吸收、散射的光辐射，其频率和强度与物质的含量、成分、结构有确定的关系，基于光谱测量而衍生出的应用也非常广泛，因此，科研工作者们根据应用的需要不断地改进光谱仪器^[1]。

电子技术和计算机技术的迅猛发展，使光谱仪器向着高精度、自动化、智能化的方向发展。许多应用领域对光谱仪器提出了更高的要求，即光谱仪器的尺寸的缩小比提高其分辨率更为重要。而传统的光谱仪，虽然精度高，但存在体积大、价格高、安装调试困难、使用条件苛刻等不足，微小型光谱仪便成了目前研究的热点^[2]。在其发展过程中，主要有采用光栅作为分光元件和以干涉原理进行分光这两类仪器^[3-5]。

自20世纪90年代以来，由于光纤具有很高的传输信息容量，可同时反映多维信息，这些优势相对于声电传感器而言是难以比拟的。随光通信技术对光纤的需求增长，开发出低损耗的石英光纤，降低了成本，将光纤与光谱技术相结合的微型结构的光纤光谱仪引起了许多人的关注^[6]，并在各种光谱测量及相关领域得到广泛的应用，光纤光谱仪是微型光谱仪发展的重要方向^[7]。

2. 微小型光纤光谱仪的结构及特点

传统的光谱仪光学系统结构复杂，需通过旋转光栅对整个光谱进行扫描，测量速度慢，并且对某些样品还需经过特定的预处理手段后，放在仪器的固定样品室内进行测量。与之相比，微小型光纤光谱仪有很多优点，如：重量轻，体积小，价格低（体积只有之前系统的1/1000，造价为原来的1/10），测量速度非常快，不必使用机械扫描就能获取全谱数据，而且通过光纤的传导作用，可脱离样品室测量，适用于在线实时检测。

2.1 光学平台

光谱仪微型化设计的实现得益于摄谱结构，最初的光学平台采用对称式 Czerny-Turner 分光结构^[8]，荷兰 Avantes 公司生产的微小型光纤光谱仪即使用了这种光学平台设计（图 1 所示）。光信号由光纤传导经过一个标准的 SMA905 接口进入光谱仪内部，经球面镜准直，然后由一块平面光栅分光后，将入射光分成按一定波长顺序排列的单色光，再由聚焦镜聚焦到一维线性 CCD 线性阵列探测器上进行检测。

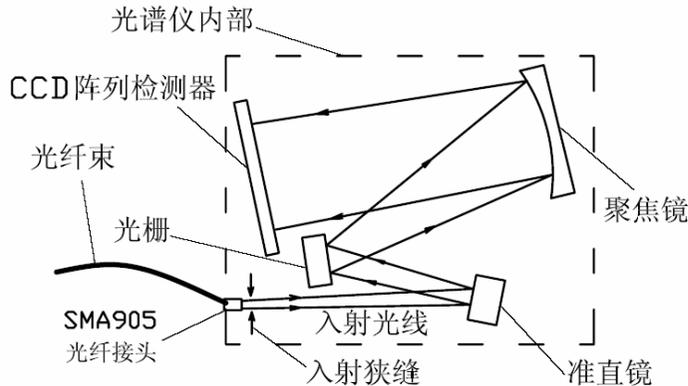


图 1 对称式 Czerny-Turner 分光结构光学系统图

全球最大的光纤光谱生产商美国 Ocean Optics 公司的 Michael J. Morris 等人研制的微小型光纤光谱仪则使用非对称交叉式 Czerny-Turner 分光结构 (图 2 所示), 此光学平台的设计是在 Czerny-Turner 结构基础上进行光路的改进, 使光谱仪内部构件布局更紧凑, 可进一步小型化 (USB4000 系列光谱仪的尺寸规格仅为 $89.1 \times 63.3 \times 34.4\text{mm}$, 可以安装在一个小到足以放入手掌的测量平台)。与对称式 Czerny-Turner 结构相比, 由于缩短了光程, 使聚焦镜投射到线性 CCD 阵列检测器的平行排列单色光展成呈一定角度的圆弧排列, 会对光信号的检测会产生一定的非线性误差。

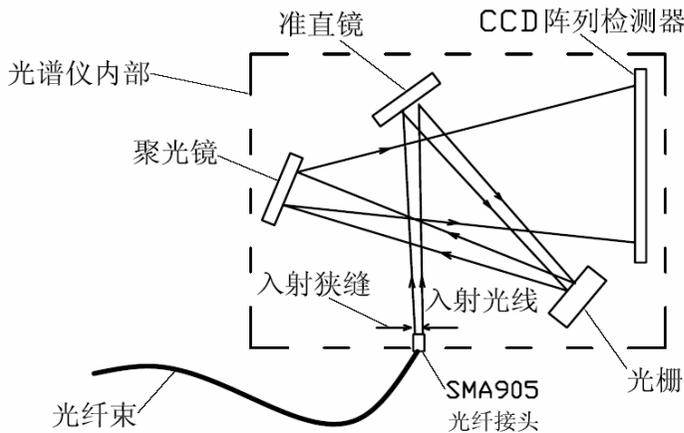


图 2 非对称交叉式 Czerny-Turner 分光结构光学系统图

摄谱结构的光学平台设计使微小型光纤光谱仪内部无活动构件, 光学元件都采用反射式, 可在一定程度上减少像差, 并使工作光谱范围不受材料影响。仪器小型化全固定件的光学系统设计可适应高震动、狭窄空间等复杂的工况环境检测的需要。

2.2 仪器的特点

低损耗光纤、低噪声高灵敏 CCD 阵列检测器、全息光栅和小型高效半导体等新型光电子器件的引入, 使微小型光谱仪器性能明显提高, 具有以下特点^[9-10]:

(1) 光纤技术的引入,使待测物脱离了样品池的限制,采样方式变得更为灵活,利用光纤探头把远离光谱仪的样品光谱源引到光谱仪器,以适应被测样品的复杂形状和位置。由光纤引入光信号还可使仪器内部与外界环境隔绝,可增强对恶劣环境(潮湿气候、强电场干扰、腐蚀性气体)的抵抗能力,保证了光谱仪的长期可靠运行,延长使用寿命。

(2) 以电荷耦合器件(CCD)阵列作为检测器,对光谱的扫描不必移动光栅,可进行瞬态采集,响应速度极快(测量时间为13~15ms),并通过计算机实时输出。

(3) 采用全息光栅作为分光器件,杂散光低,提高了测量精度。

(4) 应用计算机技术,极大地提高了光谱仪的智能化处理能力。

光纤光谱仪测量系统还具有模块化的特点,可根据应用的不同需要选择组件(包括各种不同类型的采样光纤探头,色散元件,聚焦光学系统和检测器等),搭建光学平台。虽然微小型光纤光谱仪的测量精度被认为低于传统的移动光栅-光电管设计的离线光度计,但已达到工业现场光谱分析的要求。

2.3 光纤探头的采样方式

结合光纤传导技术,光纤光谱仪的在线监测系统变得十分灵活,可应用不同类型的附件,实现各种采样方式。探头的外面还有保护层,使之具有耐高温和抗化学腐蚀等性能。

图3为标准反射式探头结构图,光纤束有7根光纤组成,通过标准SMA905接头,可把光源发出的光耦合进由6根光纤组成的光纤束中,传导到探头末端,被测表面反射回来的光进入第7根光纤把信号传输入光谱仪内检测。

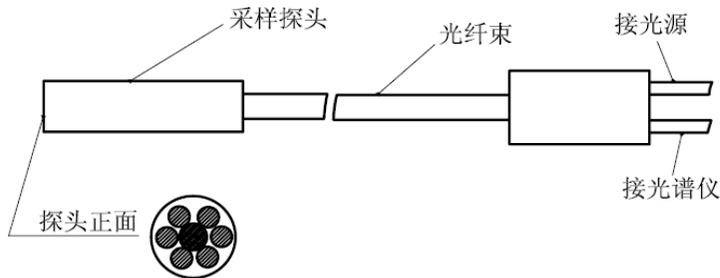


图3 反射式光纤探头

此外,对其进行特殊的设计衍生出各种适应不同检测要求的光纤探头。

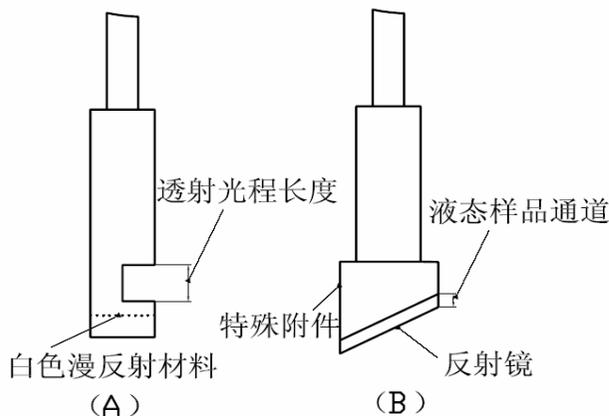


图4 各式光纤探头

图4-A是透射式浸入探头，在探头末端有一段1mm、2.5mm或5mm的缺口，光通过此物理间隙由底部的白色漫反射材料反射回连接到光谱仪的光纤，信号进入仪器内进行检测。通过把探头浸入或固定在液体中，可在线测量吸收率。图4-B是工业用荧光探头，它在反射式探头末端加装特殊的附件，变为一个45°角的前端视窗，该附件可有效防止周围环境光进入探头，并屏蔽激发光来增强荧光信号。被测液体光程还可在0-5mm之间调节。

由于拉曼散射信号较弱，受干扰影响大，故用于拉曼光谱测量的光纤探头光路设计较为特别(图5所示)。

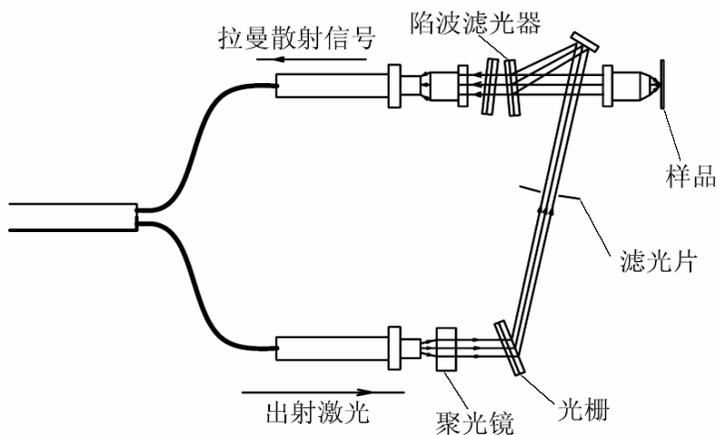


图5 拉曼光纤探头的光路设计

其中的陷波滤光器的作用是，能针对性地将以激光波长为中心的几个纳米的波长范围内的瑞利散射光能量有效地滤除达5到6个数量级，让该波长范围之外的光信号顺利通过。这样后面只需再用小型光谱仪色散分出光谱，激光用20mW的小型激光器也就够了。整个系统变得体积小而紧凑，容易整合到一起，进而极大增强了稳定性。

光纤探头采样的引入极大简化了传统光谱测量的光学系统，并且光纤的长度可根据实际情况选择，使非接触，远距离，实时快速的在线测量成为可能。目前已出现多种商品化的光纤探



头。

3. 微小型光纤光谱仪在过程监测中的应用

随微小型光纤光谱仪的出现,光谱技术也经历着一场从实验室走向生产现场的革命,已转化为一种完全以被测样品为中心而设计现场仪器的实用技术。在实际生产应用中,出现了紫外、可见光、近红外、拉曼散射和荧光分析等多个平台的在线测量系统。

3.1 紫外-可见光测量的在线应用

可用于传导紫外光的高质量光纤,阵列型检测器和化学计量学算法的引入,使经典的紫外-可见光分析技术跨过了在线测量的门槛,在工业在线监测中有着广泛的应用。

3.1.1 紫外-可见吸收光谱的测量

基于比尔-琅勃定律,溶液或气体中的化学成分对光的定量吸收,结合化学计量学算法对紫外光谱法数据信息的挖掘,可对多组分混合物实现“数学分离”测定。如:Valerie Feigenbrugel等人^[11]利用基于CCD阵列探测器紫外光谱技术,建立检测丙酮、甲氨基酚、二嗪农和敌敌畏等多种杀虫剂的摩尔吸收系数的实验方法。Remo Bucci等人^[12]将紫外-可见光谱分析用于变性酒精的检测,非常适合于工业生产中大量样品的检测。这些方法代替了传统化学分离测定的繁琐过程,作为在线测量系统的“软件”部分,适应于在线快速检测的要求。

3.1.2 薄膜厚度的测量

应用光的干涉测量原理,微小型光纤光谱仪可测的薄膜厚度达到25 μm,分辨率(FWHM)为1.5nm。将光纤光谱仪与光纤探头在生产线上构建实时测量系统,可为高精度工件加工的线上质量监测和工业镀膜过程提供了一种灵活方便的测量手段。

3.1.3 颜色测量

颜色测量是基于物质生色基团在可见光范围内(380-780nm)的基频吸收原理,将测量光谱转化为CIE规定的颜色空间L*, a*和b*值表示。结合光纤光谱仪测量系统的浸入式透射探头、反射式探头或积分球采样附件,可方便完成对溶液、酒类、纺织品和纸张等系列产品生产过程的色度质量控制。

3.1.4 LED的分析测量

结合积分球的使用,光纤光谱仪可方便快捷地测量出LED的绝对辐射量和颜色等参数,在LED生产的质量控制中有重要的应用。

此外,由可见光谱衍生出的应用也越来越多,程志海等人^[13]利用CCD光纤光谱仪和K原子特征谱线的相对强度,实现了对煤粉火焰温度的在线测量,该方法具有简单,可靠等优点。

3.2 近红外光谱分析的在线应用

近红外光谱法是20世纪90年代以来发展最快,最引人注目的光谱分析技术。因其仪器简单,分析速度快,非破坏性和样品制备量小,不需对样品预处理,可直接进行测定,几乎适合各类样品(液体、涂层、粉末或固体),在在线分析仪器中表现突出。并且近红外光在光纤中几乎无损传输,结合光纤技术容易实现远距离多点同时测量,适合构建远离现场的在线监测系统,是其它方法难以比拟的。

随新型近红外光纤光谱仪的出现和软件的升级,近红外光谱的应用和研究出现了新局面,近红外光谱在线测量分析技术在烟草^[14],制药^[15-17],石化^[18],造纸^[19]和食品轻工^[20]等领域的应用



用最为活跃。

3.3 拉曼散射光谱的在线应用

拉曼光谱分析技术以检测速度快,并能实时获取详细的化学信息等特点,越来越多地被用于连续或间歇反应过程控制。光纤技术的引入,使测试人员远离危险工作现场,实现远距离取样分析。

Dao 等的实验室展示了拉曼光纤探针方法用于远程、在位多成分检测多可能性^[21]。Lee 等人利用拉曼光谱仪在生化反应器中同时测定了葡萄糖、醋酸纤维素、甲酸盐和苯基丙氨酸等多组分浓度^[22]。Bauer 等人运用 FT-Raman 光谱和非接触式光纤探针结合的测量系统,测定了苯乙烯单体在乳液聚合反应中的浓度变化情况^[23]。Wenz 研究了用拉曼光谱分析技术监测 ABS 生产的接枝共聚过程,确定了恰当的反应终点^[24]。McCaffery 讨论了低分辨率拉曼光谱仪直接在小批量生产的间歇乳液聚合反应监测中的应用^[25]。食品行业中,拉曼光谱在糖类、蛋白质、脂肪、维生素和色素等生产的在线快速检测和质量控制方面发挥着重要的作用^[26]。

另外,表面增强拉曼散射(SERS)效应极大推动了拉曼光谱技术在众多领域的应用。随激光技术的发展和检测装置的改进,用于在线监测的拉曼光谱分析技术将在现代工业生产中得到越来越广泛的应用。

3.4 激光测量

3.4.1 激光波长测量

随激光在工业领域的广泛应用,激光器的波长测量也正成为迫切需求。采用微小型光纤光谱仪对其可进行精确,快速的实时监测,直接获取的数据信息比通常使用的波长计和扫描 F-P 腔的方法完整,即同时得出激光的绝对波长和激光光谱的形状,而且仪器体积小,可方便地集成到系统中操作^[27]。

3.4.1 激光诱导击穿光谱(LIBS)

LIBS 技术是用高能激光光源,在分析样品表面形成高强度激光光斑(等离子体),使样品激发发光,光随后通过光纤引入光谱仪的检测系统进行分析。这种技术对材料中的绝大部分无机元素非常灵敏,测量精度达 ppm 级的含量,而且样品可以是固态,液态或气态。

3.5 荧光分析

荧光测量要求灵敏度较高的检测器和有效的滤光器,能区分开激发光源的光合样品发出的相对微弱的荧光。光纤光谱仪可在 360-1000nm 范围内检测溶液和粉末的表面荧光,应用荧光分析技术还可测量样品中氧的绝对含量,可将 LED 激发光源和带有光纤荧光探头的微小型光谱仪组成氧浓度传感器的测量系统,根据荧光的淬灭程度与氧浓度相关的原理进行实时监测。

4. 展望

光纤光谱仪以系统模块化和灵活性,仪器结构紧凑,小巧,内部无可移动部件,波长覆盖范围广(190-2500nm),测量速度快(小于 0.1 秒)等优点,适合于工业在线监测,而且光谱仪选用低成本的通用探测器,大幅降低使用的价格门槛。近几年,化学计量学、光纤和计算机技术的发展,为以光纤光谱仪为核心的在线监测系统提供了一个十分广阔的应用空间。

参考文献

[1] 林中,范世福.光谱仪器学[M].北京:机械工业出版社,1989.

[2] 鞠挥,吴一辉.微型光谱仪的发展现状[J].光学精密工程,2001,9(4):372-375.



- [3] Gaylin M.Yee, Nadim I.Maluf, Paul A. Hing, Michael Albin, Gregory T.A. Kovacs, Miniature spectrometers for biochemical analysis[J]. Sensors and Actuators, 1997, 58: 61-66.
- [4] 姜培培, 裘燕青, 傅志辉等, 基于 DSP 和 FPGA 的多路型光纤光谱仪系统[J]. 光学精密工程, 2006, 14 (6): 944-948.
- [5] 时善进, 沈为民, 顾华俭等, 紧凑型静态傅立叶变换光谱仪的工作原理与光学设计[J]. 激光杂志, 2000, 21 (3): 16-18.
- [6] 李加, 张存洲, 朱箭等. 光纤光谱仪简介[J]. 现代科学仪器, 1998, 4: 15-16.
- [7] 姜培培, 裘燕青, 傅志辉等, 基于 DSP 和 FPGA 的多路型光纤光谱仪系统[J]. 光学精密工程, 2006, 14 (6): 944-948.
- [8] 蔡红星, 肖亚飞, 邵桢等. CCD 光纤光谱仪结构研究[J]. 电子测试, 2007, 8: 29-36.
- [9] 张存洲, 张光寅, 李加等. 现场光谱技术和仪器[J]. 世界仪表与自动化, 1998, 2(6): 16-18.
- [10] 张玉钧, 刘文清. 光谱仪的在线检测[J]. 光电子技术与信息, 1999, 12(3): 30-32.
- [11] Valerie Feigenbrugel, Caroline Loew, Stephane Le Calve. Near-UV molar absorptivities of acetone,alachlor, metolachlor, diazinon and dichlorvos in aqueous solution[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 174:76-81.
- [12] Remo Bucci , Fabrizio Balestrieri , Andrea D. Magri. UV - vis spectrophotometric method for the quantitation of all the components of Italian general denaturant and its application to check the conformity of alcohol samples[J]. Talanta , 2006, 68:781-790.
- [13] 程志海, 蔡小舒. 应用原子特征谱发射谱线法测量煤粉火焰温度[J]. 动力工程, 2007, 27 (6): 918-922.
- [14] 王子成, 杨泽军. TM55 系列近红外水分仪的发展及其在烟草工业中的应用[J]. 郑州轻工业学院学报 (自然科学版), 2000, 15 (4): 108-110.
- [15] Cooley, R.E., Egan, J.C., The impact of process analytical technology (PAT) on pharmaceutical manufacturing[J]. Am. Pharm. Rev. 2004, 7:62 - 68.
- [16] Arrivo, S.M., The role of PAT in pharmaceutical research and development[J]. Am. Pharm. Rev. 2003, 6, :46 - 53.
- [17] 杨志斌, 栾连军. 近红外透射光谱用于枳壳提取物纯化过程快速分析[J]. 中国药学杂志, 2005, 40 (8): 26-29.
- [18] 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 在线近红外光谱分析技术在重整中型试验装置上的应用[J]. 炼油技术与工程, 2005, 35 (4): 26-29.
- [19] 吴新生, 谢益民, 刘焕彬. 蒸煮过程纸浆卡伯值近红外光谱分析法在线测定[J]. 中国造纸学报, 2003, 18 (1): 110-113.
- [20] 何东健, 前川孝昭, 森岛博. 水果内部品质在线近红外分光检测装置及试验[J]. 农业过程学报, 2001, 17 (1): 146-148.
- [21] Dao Nguyen Quy, Jouan Michel. The Raman laser fiber optics (RLF0) method and its applications[J]. Sensors and Actuators, B:Chemical, 1993, 3:147- 160.



- [22] Lee, H.L.T, Boccazzi, P, Gorret, N. In Situ Bioprocess Monitoring of Escherichia coli Bioreactions Using Raman Spectroscopy[J]. Vib. Spectrosc, 2004, 35:131 - 137.
- [23] Bauer, C, Amram, B, Agnely, M. On-Line Monitoring of a Latex Emulsion Polymerization by Fiber-Optic FT-Raman Spectroscopy[J]. Appl. Spectrosc. 2000, 54:528 - 535.
- [24] Wenz, E, Buchholz, V, Eichenauer, H. Process for the Production of Graft Polymers[P]. US, 2003.
- [25] McCaffery, T.R, Durant, Y.G. Application of Low-Resolution Raman Spectroscopy to Online Monitoring of Miniemulsion Polymerization[J]. Appl. Polym. SCI. 2002, 86: 1507 - 1515.
- [26] 陈健, 肖凯军, 林福兰. 拉曼光谱在食品分析中的应用[J]. 食品科学, 2007, 28 (12): 554-558.
- [27] 李永明, 张志伟. 微小型光谱仪在激光波长测量中的应用[J]. 现代科学仪器, 2007, 3: 123-124.