(19) 中华人民共和国国家知识产权局





(12) 发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102680412 A (43)申请公布日 2012.09.19

(21)申请号 201210145490.5

(22)申请日 2012.05.11

(71) 申请人 江苏舒茨测控设备有限公司 地址 215513 江苏省苏州市常熟市常熟经济 技术开发区四海路 11 号科创楼五楼 507 室

(72) 发明人 陈默 李茂 安德里亚斯•何安德

(74) **专利代理机构** 常熟市常新专利商标事务所 32113

代理人 朱伟军

(51) Int. CI.

GO1N 21/25 (2006.01) GO1N 21/01 (2006.01)

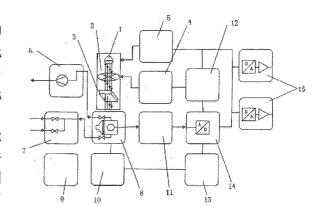
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法

(57) 摘要

一种利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法,属于痕量气体检测技术领域。首先由红外光源发射出可调光源给斩波器,同时水蒸气以及参比气体进入光声池,然后将中红外光谱照射到光声池中的气态微量水蒸气上,在波长 2.5-3 μ m处吸收光能并释放出所吸收的能量,该能量使光能转化为热能,热能使微量水蒸气气体温度变化并引起压力波动而产生声波,声波通过微音器检测并得到光声信号,光声信号一方面由外围模数信号转换器的模数转换电路转换成工业模拟信号供给用户。优点:能检测到PPM级微量水蒸气浓度;无需使用任何化学物质;一经标定的调整后无需再次调定;可防止水蒸气冷凝;检测精度高、灵敏度好和稳定性优异。



- 1. 一种利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法,其特征在于该方法首先由红外光源(1)发射出可调光源给斩波器(2),使斩波器(2)得到一束强度可调制的宽光谱,该宽光谱经过滤光片(3)后得到波长为 2. 5-3 μ m 的中红外光谱,同时水蒸气以及参比气体进入光声池(8),并且由加热器(10)对光声池(8)加热,在光声池(8)内形成气态微量水蒸气,控制加热器(10)对光声池(8)的加热温度;然后将中红外光谱照射到光声池(8)中的所述气态微量水蒸气上,使气态微量水蒸气在所述波长 2. 5-3 μ m 处吸收光能并通过分子间碰撞以热的方式释放出所吸收的能量,该能量使微量水蒸气气体分子通过无辐射跃迁而将所述光能转化为热能,由热能使微量水蒸气气体温度变化并引起压力波动而产生声波,该声波通过配置在光声池(8)外的微音器(11)检测并得到光声信号,光声信号一方面由外围模数信号转换器(14)的模数转换电路转换成数字电信号,数字电信号被送入显示屏(13)供采集数据,采集的数据经公式计算得到微量水蒸气浓度值,并且在显示屏(13)上显示出最终检测的微量水蒸气浓度;另一方面由数模信号转换器(15)的数模转换电路转换成工业模拟信号供给用户。
- 2. 根据权利要求 1 所述的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法, 其特征在于所述的红外光源(1) 发射出的可调光源为 8W 的中红外光。
- 3. 根据权利要求 1 所述的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法, 其特征在于所述的控制加热器 (10) 对光声池 (8) 的加热温度是将加热温度控制为 45-55℃。
- 4. 根据权利要求 1 所述的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法, 其特征在于所述的参比气体为空气。
- 5. 根据权利要求 1 所述的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法,其特征在于所述的滤光片(3) 为中红外光谱薄膜过滤滤光片,通过薄膜过滤方法使波长为 2. 5-3 μ m 范围的光谱通过滤光片。
- 6. 根据权利要求 1 或 3 所述的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法,其特征在于所述的光声池(8)为谐振式光声池。
- 7. 根据权利要求 1 所述的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法, 其特征在于所述的微音器 (11) 为驻极体电容式微音器。
- 8. 根据权利要求 7 所述的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法, 其特征在于所述的驻极体电容式微音器的电容量为 10PF、信噪比为 56dB 和灵敏度为 -42dB。

利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法

技术领域

[0001] 本发明属于痕量气体检测技术领域,具体涉及一种利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法,适用于诸如环境监测和食品包装材料的检测。

背景技术

[0002] 在工业环境和实验室环境等条件下,需要通过检测微量水蒸气浓度来判断设备状况和产品性能。比如,在电力行业,需要监测高压开关设备中微量水蒸气的浓度,从而判断高压开关设备是否存在安全隐患;又如在食品包装行业,需要检测食品包装材料的微量水蒸气透过率,从而分析包装材料的可靠性和密闭性。由于在这些应用场合下,水蒸气浓度是微量的,一般为几十到几百个 ppm 体积比,因而要求检测微量水蒸气的传感器应具备高灵敏度、高精度和高线性度等的性能特点。

[0003] 针对微量水蒸气的检测,我国环保标准主要定义了三种检测方法:电解法、冷却镜面法和红外检测方法。

[0004] 前述的电解法是基于法拉第电解定律。根据法拉第电解原理,析出任何摩尔物质所需的电量为96485库仑,因此可以由消耗的电量来计算电解的物质量。在微量水蒸气浓度检测中,被电解的物质是水,当被测的微量水蒸气连续通过电解池时,微量水蒸气被涂敷在电解池上的五氧化二磷膜层全部吸收并电解。在一定的微量水蒸气浓度和流速范围内,可以认为微量水蒸气吸收的速度和电解的速度是相同的。这种测量方法要求微量水蒸气必须全部被吸收,并且流速必须保持恒定,但实际使用过程中这两点很难得到保证,造成检测精度和稳定性差,并且该种仪器的五氧化二磷膜层使用寿命较短,一般为半年到一年,而且需要定期进行重新标定,所以此方法不适宜长时间监测使用。

[0005] 前述的冷却镜面法采用一个金属镜面,气体以一定的流速通过这个金属镜面,此金属镜面用人工的方法进行冷却,当气体中的微量水蒸气随镜面的冷却达到饱和时,将有水膜在镜面上形成。镜面上附着的水膜和气体中的微量水蒸气处于动态平衡。此时镜面温度称为露点温度,由此可以测定微量水蒸气浓度。该检测方法的缺点是响应速度较慢,尤其在露点 -60℃以下,平衡时间甚至达几个小时,而且此方法对样气的清洁性和腐蚀性要求也较高。

[0006] 前述的红外检测法是利用微量水蒸气在中红外区域(6.82~9 μ m)的光吸收进行浓度测量,当一束恒定的 6.82~9 μ m 的红外光通过含有微量水蒸气的介质时,被微量水蒸气吸收,光通量被衰减,测出衰减速光能量,即可求出微量水蒸气的浓度。该法应用较为普遍,但测量时必须注重影响测量精度的干扰因素,其中,如水蒸气产生冷凝,会造成检测结果不精确,并且该方法无法检测低至 20000ppm 浓度的微量水蒸气。

[0007] 鉴于上述已有技术,有必要加以探索更为理想的对微量水蒸气浓度检测的方法,为此,本申请人作了大量而有益的研究,下面将要介绍的技术方案便是在这种背景下产生的。

发明内容

[0008] 本发明的任务在于提供一种能够检测到 PPM 级微量水蒸气浓度,并且无需添加任何化学物质、无需进行二次或多次校准、能够避免其它干扰气体以及水蒸气冷凝现象对微量水蒸气的检测精度产生影响、灵敏度高及检测精度高和稳定性优异的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法。

[0009] 本发明的任务是这样来完成的,一种利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法,该方法首先由红外光源发射出可调光源给斩波器,使斩波器得到一束强度可调制的宽光谱,该宽光谱经过滤光片后得到波长为 2.5-3 μ m 的中红外光谱,同时水蒸气以及参比气体进入光声池,并且由加热器对光声池加热,在光声池 8 内形成气态微量水蒸气,控制加热器对光声池的加热温度;然后将中红外光谱照射到光声池中的所述气态微量水蒸气上,使气态微量水蒸气在所述波长 2.5-3 μ m 处吸收光能并通过分子间碰撞以热的方式释放出所吸收的能量,该能量使微量水蒸气气体分子通过无辐射跃迁而将所述光能转化为热能,由热能使微量水蒸气气体温度变化并引起压力波动而产生声波,该声波通过配置在光声池外的微音器检测并得到光声信号,光声信号一方面由外围模数信号转换器的模数转换电路转换成数字电信号,数字电信号被送入显示屏供采集数据,采集的数据经公式计算得到微量水蒸气浓度值,并且在显示屏上显示出最终检测的微量水蒸气浓度;另一方面由数模信号转换器的数模转换电路转换成工业模拟信号供给用户。

[0010] 在本发明的一个具体的实施例中,所述的红外光源发射出的可调光源为8W的中红外光。

[0011] 在本发明的另一个具体的实施例中,所述的控制加热器对光声池的加热温度是将加热温度控制为 45-55℃。

[0012] 在本发明的又一个具体的实施例中,所述的参比气体为空气。

[0013] 在本发明的再一个具体的实施例中,所述的滤光片为中红外光谱薄膜过滤滤光片,通过薄膜过滤方法使波长为 2.5-3 μ m 范围的光谱通过滤光片。

[0014] 在本发明的还有一个具体的实施例中,所述的光声池为谐振式光声池。

[0015] 在本发明的更而一个具体的实施例中,所述的微音器为驻极体电容式微音器。

[0016] 在本发明的进而一个具体的实施例中,所述的驻极体电容式微音器的电容量为 10PF、信噪比为 56dB 和灵敏度为 -42dB。

[0017] 本发明提供的技术方案相对于已有技术具有以下效果:能够检测到 PPM 级微量水蒸气浓度的优势;无需使用任何化学物而藉以体现安全和环保;一经标定的调整后无需再次调定而藉以体现使用的方便性;水蒸气经过光声池时由加热器加热而可防止冷凝现象;由于微量水蒸气在 2.5-3 µ m 处有较强吸收峰,其他干扰气体不会造成对微量水蒸气检测精度的影响;具有检测精度高、灵敏度好和稳定性优异的长处。

附图说明

[0018] 图 1 为微量水蒸气在 2.5-3 μ m 处的吸收光谱图。

[0019] 图 2 为本发明所用的检测装置的电气连接示意图。

[0020] 图 3 为微音器的共振腔的示意图。

具体实施方式

[0021] 实施例:

[0022] 用一東强度可调制的单色光经过斩波器调制,然后光谱通过滤光片,照射到密封于光声池中的微量水蒸气样品上,微量水蒸气吸收光能,并以释放热能的方式退激,释放的热能使微量水蒸气分子产生周期性压力波动,这种压力波动可用灵敏的微音器检测,并通过放大得到光声信号,这就是光声效应。利用光声光谱传感器检测微量水蒸气浓度就是基于气体吸收光谱后的光声效应。

[0023] 请见图 1 至图 3,本发明的利用光声光谱法检测微量水蒸气浓度的方法即为利用光声光谱传感器检测微量水蒸气浓度的方法,此光声光谱传感器如图 2 所示,包括:红外光源 1、斩波器 2、滤光片 3、斩波器控制单元 4、红外光源控制单元 5、气泵 6、阀门 7、光声池 8、电源 9、加热器 10、微音器 11、中央处理器 12、显示屏 13、模数信号转换器 14、数模信号转换器 15。

[0024] 首先,由红外光源 1 发射出波长为 8W 的中红外光谱,由该中红外光谱作为可调光源给斩波器 2,使斩波器 2 得到一東强度可调制的光谱,该强度可调制的光谱经滤光片 3(光学滤光片)后得到波长为 2.5-3 μ m 的中红外光谱(滤光片 3 为中红外光谱薄膜过滤滤光片,通过薄膜过滤方法使波长 2.5-3 μ m 范围的光谱通过滤光片)。同时水蒸气以及参比气体即空气进入光声池 8,并且由加热器 10 对光声池 8 加热至 50 ℃,以防止水蒸气冷凝,在光声池 8 内形成气态微量水蒸气;然后,将中红外光谱照射到光声池 8 中的前述气态微量水蒸气上,于是,气态微量水蒸气在波长为 2.5-3 μ m 处吸收光能并且通过分子间碰撞以热的方式释放出所吸收的能量,藉由该能量使微量水蒸气气体分子通过无辐射跃迁而将所述光能转化为热能,由热能使微量水蒸气气体温度变化并引起压力波动而产生声波,该声波通过配置在光声池 8 外的微音器 11 检测并得到光声信号,光声信号一方面由外围模数信号转换器 14 的模数转换电路转换成数字电信号,数字电信号被送入显示屏供采集数据,采集的数据经公式计算得到微量水蒸气浓度值,并且在显示屏 13 上显示出最终检测的微量水蒸气浓度,另一方面由数模信号转换器 15 的数模转换电路转换成工业模拟信号,提供给用户。

[0025] 对于前述的红外光源 1,在本实施例中使用 4.5V、1.8 安培的红外光源产生 8W的光束,配合允许通过波长为 2.5-3 μm 的中红外光谱的光学滤光片 3 以及斩波器 2 得到波长为 2.5-3 μm 的光谱,微量水蒸气在此吸收谱段上有很强的吸收能力。

[0026] 对于前述的光声池 8,采用谐振式的光声池 8。光声池 8 即谐振式光声池的原理是声波在腔体中传输,声波在腔室中谐振形成驻波,无需密封腔室,并起到共振放大的作用。通过调制光源照射频率使其与声波在腔室中传播的本征频率重合形成共振,这样可以将光声信号进行共振放大。谐振式光腔室具有实用性、易制作、灵敏度高等特点。气体中产生热声波的大小与气体吸收的光能量以及气体膨胀传播的边界有关。在光声气体探测系统中,气体处于一定设计的光声池中,通过设计光声池的结构可以提高气体的灵敏度。对于某种气体,有着自己特定的吸收波谱,通过选择光源的波长,从而使得只有某种特定气体产生较大吸收,也就是只有这种气体吸收光能量产生热声波,从而可以通过检测热声波的大小来判定该种气体的浓度,同时也实现了气体探测的高选择性。气体吸收的能量与气体在该波长处的吸收系数以及光源强度和气体浓度相关,产生热声波的大小与气体吸收的热量成正比,通过正确选择光声池可以实现探测系统的高选择性、高灵敏度。

[0027] 对于前述的微音器 11,本实施例选择驻极体电容式微音器,驻极体电容微音器有两块金属板,其中一块表面涂有驻极体薄膜,另一块金属板接至场效应管的栅极,栅极和源极之间接有一个二极管。驻极体膜片的特点是:当膜片受到振动、摩擦时,膜片上会出现表面电荷。若表面电荷为 Q,极头电容为 C,则极头上的电压 U=Q/C,电容不变,驻极体膜片上的电荷量由于声音气流变化而发生变化。声压越大,电量越大,产生电压越大。电量变化快慢,反映了电压的变化快慢,也反映了声音的频率。我们使用的驻极体电容式微音器灵敏度为 -42dB,10pF 电容,信噪比大于 56dB,它的灵敏度极高。

[0028] 请见图 1 和图 3,图 1 是微量水蒸气检测曲线,此光谱图证明了用 2.5-3 μ m 光源的 光声光谱检测微量水蒸气的检测结果。

[0029] 微量水蒸气在 2.5-3 μ m 的红外吸收谱段上其它干扰气体微量水蒸气的吸收谱线干扰较小,所以选择允许通过 2.5-3 μ m 中红外光谱的光学滤光片。光声池 8 是一封闭容器,内充满微量水蒸气样品,并放置微音器 11。由于光声光谱测量的是样品吸收光能的大小,因而反射光、散射光等对测量干扰很小,故光声光谱适于测量吸收光强与入射光强比值很小的弱吸收样品和低浓度样品,非常适合用于检测微量的微量水蒸气气体。

[0030] 通过流体力学和热力学定律可以给出气体中热声波产生的数学模型。气体中的声扰动可用声压 p(r,t)来描述,声压是总压力 P 与平均值 P0 之差:p=P—P0。因吸收光而产生热 H(r,t)而激励声信号,此过程可描述为:

[0031]

$$\nabla^2 p - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = -\left[\frac{(\gamma - 1)}{c_0^2}\right] \frac{\partial H}{\partial t}$$

[0032] 其中:r为气体绝热系数,Co为气体中声波的传播速度。方程的边界条件由光声腔和光声腔中光路决定。申请人采用一维纵向声学共振腔:如果共振腔的截面尺寸远小于声波波长,则被激发的声波信号只沿共振腔长度方向变化,这种腔体可以被认为是一维共振腔可由图3所示,两端都开口或封闭的腔体要求长度是半波长的整数倍,共振频率为:

[0033]
$$f_n = \frac{nc}{2(l+\Delta l)}$$
 $n=1,2,3...$

[0034] 一端开口一端闭口的腔体,要求长度是1/4波长的奇数倍,共振频率为:

[0035]
$$f_{2m-1} = \frac{(2m-1)c}{4(l+\Delta l)} \quad m=1,2,3....$$

[0036] 其中: $\triangle 1$ 是开口末端修正,一般近似 $\triangle 1$ =6r, r为截面半径,对封闭端 $\triangle 1$ 为零。两端开口或封闭的腔体,驻波模式不同:两端开口的腔体开口处为波节,两端封闭的腔体端头处为波腹。

[0037] 一维纵向无损光声腔声学方程可以写成式如下所示,其中 p 为气体密度,S 为光声腔内截面积,f 为声速:

[0038]

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\rho x^2}{S} \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \frac{\rho}{S} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{1}{C_0} \frac{\partial I}{\partial x} = 0, L_0 \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$
 (2)

[0039] 其在形式上与四端网络中电压和电流的关系满足的方程(2)相近,建立数学模型[0040]

$$L_0 = \frac{\rho}{S} C_0 = \frac{S}{\rho c^2}$$

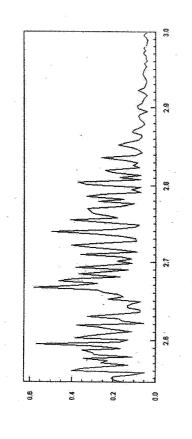
[0041] 从而通过 LC 振荡电路模拟声波传输。

[0042] 在实际应用中,如图 2 所示,微量水蒸气光声光谱检测装置主要由:光声池 8,微音器 11,具有斩波器控制单元 4 的斩波器 2 和具有供电电源 9 及光学滤光片 3 的红外光源 1、红外光源控制单元 5、模数信号转换器 14 及中央处理单元 12 组成。光声腔的进气管和出气管分别与气路控制器的阀门 7 和气泵 6 相连。红外光源 1 及斩波器 2 (图 2 示)组成光路,红外光源控制单元 5 控制光源,斩波器控制单元 4 控制斩波器 2 运动至光声池的入光口,斩波器控制单元 4 与红外光源控制单元 5 由中央处理单元 12 控制,光声池 8 外壁与微音器 11 相连,微音器 11 与模数信号转换器 14 相连,模数信号转换器 14 由中央处理单元 12 控制。模数信号转换器 14 与显示屏 13 及数模信号转换器 15 相连接,数模信号转换器 15 输出 0-20mA/4-20mA 以及 0-10V 的信号。显示屏 13 显示出检测气体浓度。

[0043] 实施例 2:

[0044] 由红外光源1配合光学滤光片3发射出2.5-3μm中红外光谱,照射到斩波器2上,斩波器2通过斩波器控制单元4控制,使精准的2.5-3μm的光源入射到谐振式光声池8内,由于光声池8内充斥着待测的微量水蒸气气体,因此使微量水蒸气吸收光能并通过分子间碰撞以热的方式释放吸收的能量,再通过释放的能量使微量水蒸气气体分子通过无辐射跃迁将光能转化为热能,由热能使微量水蒸气气体局部温度变化并引起压力波动。这种压力波动由配置在光声池8外的驻极体电容式并且电容量为10PF、信噪比为56dB和灵敏度为-42dB的微音器11检测,并通过转换电路将压力波动信号放大,得到光声信号,光声信号为模拟信号,由外围模数信号转换器14转换成数字电信号。其中,光声信号与微量水蒸气气体的浓度成正比关系。所采集的数据最后经公式计算得到微量水蒸气浓度值。在此流程中,中央处理单元12用于控制斩波器控制单元4以及红外光源控制单元5、模数信号转换器14。其余均同对实施例1的描述。

[0045] 综上所述,本发明提供的技术方案具有能够检测到 PPM 级微量水蒸气的优势,并且灵敏度高、精度高、稳定性好并且装置体积小的长处。光声光谱气体传感器测微量水蒸气的原理是基于气体的光声效应,通过选择 2.5-3 μ m 光源以及声波探测设备微音器实现对微量水蒸气的高灵敏度检测。此发明方法无需添加任何化学物质,避免了电解法和冷却镜面法的缺点。和非分散红外分析法相比,他使用 2.5-3 μ m 的光源,避免了其它气体对检测信号的干扰,并且能够通过对光声池加热到 45-55℃的方法避免了水蒸气冷凝现象对微量水蒸气的检测精度产生影响。



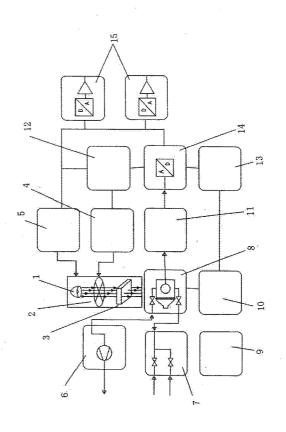


图 1

图 2



图 3