

基准波长法测定溶液温度的研究

陈韵, 梁玉洁, 陈文亮, 徐可欣*

天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

摘要 近红外光谱分析已广泛应用于工业、农业等领域, 然而其测量精度极易收到外界干扰因素的影响, 其中温度变化最不易控制, 且是一个不可忽视的影响因素。文章基于溶液中溶质与溶剂的置换效应, 提出了一种对样品进行温度测量的基准波长法, 并以葡萄糖水溶液作为研究对象, 对该方法进行了理论推导和实验研究。溶液中溶质浓度和温度均发生变化时, 基准波长 1 525 nm 处的吸光度变化量完全受温度变化的影响, 而与溶质浓度无关, 因此根据基准波长点处的吸光度变化可以获得样品温度信息。计算不同温度下纯水光谱与 30 °C 下纯水光谱之间的吸光度变化量, 获得基准波长点处吸光度变化值与温度的一元线性回归模型, 以此为基础对溶液进行了温度计算。实验结果表明, 该方法能对样品的温度进行准确测量, 获得的温度误差为 0.03 °C。

关键词 近红外光谱; 温度; 基准波长

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2657-04

引言

近年来, 近红外光谱分析技术已广泛应用于化合物的鉴别和质量控制等方面, 如尿样中尿素浓度的测量^[1], 蜂蜜品种和产地来源的鉴别^[2], 啤酒中酒精度的检测^[3], 牛奶品质的鉴定, 以及石油中辛烷值的分析^[4]等等。随着化学计量学方法研究的日益深入, 近红外光谱已显示出在微量成分测量和人体无创测量中的巨大潜力, 如检测人体血液中血糖、血红蛋白等成分的浓度^[5,6]等。

然而, 测量条件、样品状态、环境温度等外部条件的变化对近红外光谱的影响非常大^[7,8]。其中温度的变化最不可预测及控制, 而其对近红外光谱的影响又不可忽视^[9]。Taru-mi 等利用蒙特卡罗方法对 2 mm 光程长的葡萄糖水溶液吸收光谱进行模拟, 结果表明温度改变 1 °C 所引起的光强变化与葡萄糖浓度改变 500 mg · L⁻¹ 的结果相当^[10]。

对温度变化进行准确评估是消除温度影响的前提。然而, 在某些场合, 温度的精确测量极为困难。如在对人体血糖浓度进行无创检测时, 人体温度的变化不可控制, 且反映血糖浓度信息的光信号所经历部位的温度无法通过外部传感器获得。直接对样品的近红外光谱进行分析, 可以得到与温度相关的信息。Otal 等根据电解质水溶液 (NaCl, NaHCO₃,

NaOH 和 HCl) 的近红外光谱, 计算溶液的温度, 得到的温度误差为 0.77 °C (一元线性回归) 和 0.25 °C (多元线性回归)^[11]; Kakuta 等利用近红外光谱, 对水、葡萄糖水溶液和 Intralipid 溶液进行了温度测量, 一元线性回归和最小二乘法计算得到的温度误差分别为 0.3 和 0.2 °C^[12]。然而, 以上文献中的温度测量方法都忽略了样品中溶质浓度对近红外光谱的影响, 从而影响了温度测量的精度。

本文提出一种根据样品光谱中基准波长点处的吸光度对样品温度进行计算的方法。由于溶液中溶质与溶剂之间存在置换效应, 从而使得某些波长 (基准波长) 处的吸光度与溶质的浓度无关, 因此利用基准波长点的吸光度可得到样品的温度信息。该方法从原理上避免了溶质浓度引起的光谱变化对温度测量的影响。本文以葡萄糖水溶液作为研究体系, 对基准波长法测量样品温度的原理进行了理论推导, 并设计相关实验, 对其温度测量的效果进行了验证。

1 基准波长法的理论分析

由 Lambert-Beer 定理可知, 入射光通过待测样品后的光强可表示为

$$I = I_0 \exp \left[- \sum_i \mu_{a(i)} \cdot l \right] \quad (1)$$

收稿日期: 2008-08-02, 修订日期: 2008-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30700168) 和国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAI03A03) 资助

作者简介: 陈韵, 女, 1980 年生, 天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室博士研究生 e-mail: chenyun_lwg@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: kexin@tju.edu.cn

其中 I 和 I_0 分别为出射光强和入射光强, l 为光程长, $\mu_{a(i)}$ 为溶液中成分 i 的吸收系数。由此可得样品的吸光度 A 为

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \sum_i \mu_{a(i)} \cdot l \quad (2)$$

由于分子间的相互作用, 溶液中溶质分子将置换一定量的溶剂分子^[13], 因此, 溶质摩尔浓度的增加将使得溶剂的摩尔浓度减小。以葡萄糖水溶液为例, 葡萄糖浓度 c_g 和 c_w 溶液中水的浓度之间存在如下的关系

$$c_w = c_{pw} + k \cdot c_g \quad (3)$$

其中, c_{pw} 为纯水的摩尔浓度, k 是糖水置换系数, 为负值。

由于物质的吸收系数为其摩尔吸光系数和摩尔浓度的乘积, 因此葡萄糖水溶液的总吸收系数 μ_a 可表示为

$$\mu_a = \epsilon_w \cdot c_{pw} + (\epsilon_g + k \cdot \epsilon_w) \cdot c_g \quad (4)$$

其中, ϵ_w 和 ϵ_g 分别为样品中水和葡萄糖的摩尔吸光系数。

样品温度和糖浓度的变化均会引起吸收系数的改变, 从而使得吸光度发生变化。(5)式所示为温度变化 ΔT 、糖浓度变化 Δc_g 时, 葡萄糖水溶液的吸光度变化, 这里将 $(\epsilon_g + k \cdot \epsilon_w)$ 定义为吸光系数置换值 ϵ_{total} 。

$$\begin{aligned} \Delta A(\Delta T, \Delta c_g) &= \frac{\partial A}{\partial \mu_a} \cdot \frac{\partial \mu_a}{\partial T} \cdot \Delta T + \frac{\partial A}{\partial \mu_a} \cdot \frac{\partial \mu_a}{\partial c_g} \cdot \Delta c_g \\ &= \left(\frac{\partial \epsilon_w}{\partial T} \cdot c_{pw} + \frac{\partial c_{pw}}{\partial T} \cdot \epsilon_w + \frac{\partial \epsilon_{total}}{\partial T} \cdot c_g \right) \cdot \\ &\quad \Delta T \cdot l + \epsilon_{total} \cdot \Delta c_g \cdot l \end{aligned} \quad (5)$$

采用文献[14]中所提到的方法, 由实验求得 30, 36 和 40 °C 下葡萄糖和水的摩尔吸光系数, 并计算各温度下对应的值 ϵ_{total} , 如图 1 所示, 各波长点的 ϵ_{total} 值在不同温度下近似相等。由此可得, 葡萄糖水溶液的糖浓度和温度均变化时, 吸光度的变化量可表示为 ΔA_T 和 ΔA_g 两部分之和: $\Delta A_T = \left(\frac{\partial \epsilon_w}{\partial T} \cdot c_{pw} + \frac{\partial c_{pw}}{\partial T} \cdot \epsilon_w \right) \cdot \Delta T \cdot l$ 及 $\Delta A_g = \epsilon_{total} \cdot \Delta c_g \cdot l$ 。

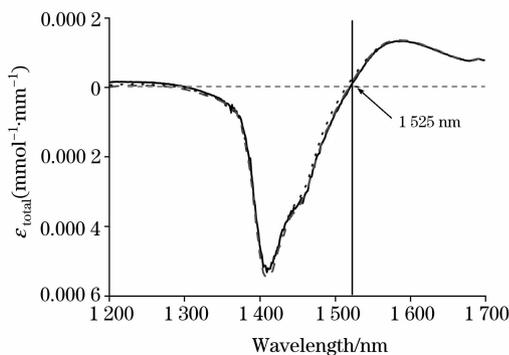


Fig. 1 $\epsilon_{total}(\lambda)$ under different temperatures (temperatures are 30, 36, and 40 °C)

—: 30 °C; ----: 36 °C;: 40 °C

本课题组在前期研究中发现: 在葡萄糖水溶液的光谱中存在吸光度变化与葡萄糖浓度变化无关的波长点(1 525 nm), 并将其定义为基准波长点^[15]。该现象的物理基础在于

糖水的吸光系数置换值 ϵ_{total} 在该波长点下为零, 由此可得

$$\Delta A_g(\lambda_r) = 0 \quad (6)$$

(6)式表示, 在糖水溶液的基准波长点, 吸光度差值与葡萄糖浓度变化无关, 完全来自于温度变化的影响。因此, 根据基准波长点的吸光度差值, 可以推导得到被测样品的温度信息。

2 实验分析

为了研究基准波长在葡萄糖水溶液温度测量中的应用, 本文采用自制的近红外光谱系统, 对不同温度下的样品光谱进行测量。系统采用 100W 卤钨灯作为近红外光源, 分光元件为 AOTF 分光系统, 分光波长范围为 1 200~1 700 nm。系统采用光纤导光致温控石英样品池, 样品池光程长为 1 mm。经过样品后的光谱信号由半导体致冷的 InGaAs 检测器接收, 然后由 16 位多通道数据采集卡转换成数字信号, 供后继数据处理。

实验中控制样品池的温度以 2 °C 为间隔, 从 30 °C 变化至 40 °C。在每个温度下, 分别测量纯水、6, 12 和 18 mmol · L⁻¹ 葡萄糖水溶液的光谱。

由于葡萄糖水溶液的基准波长点处的吸光度变化量仅与 ΔA_T 有关, 而该值可由不同温度下纯水的吸光度变化量确定。因此, 由纯水的光谱可得到葡萄糖水溶液基准波长点处的吸光度变化规律。图 2 所示为不同温度下的纯水与 30 °C 下纯水之间的吸光度变化值。

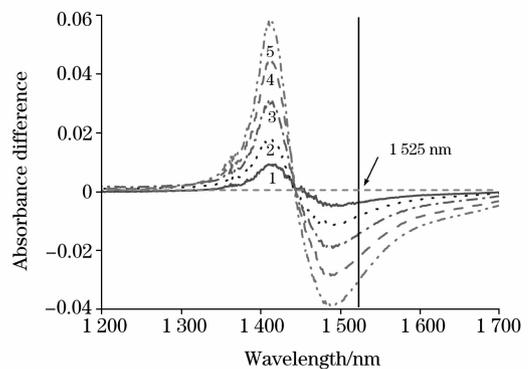


Fig. 2 Absorbance difference of water between 30 °C and other temperatures (temperatures are 32 (1), 34 (2), 36 (3), 38 (4) and 40 °C (5))

图 2 显示各吸光度差值曲线反应了温度对纯水光谱的影响。对基准波长点 1 525 nm 处的吸光度差值与样品温度进行线性拟合, 得到的拟合直线如(7)式所示, 其相关系数 $R^2 = 0.999$ 。

$$\Delta(\lambda_r) = -0.002 974 \times t + 0.088 \quad (7)$$

由于葡萄糖水溶液基准波长点处的吸光度变化值与糖浓度无关, 仅体现了样品的温度信息, 因此可以将糖水溶液光谱和参考光谱(本文中为 30 °C 下纯水光谱)之间的吸光度变化值代入(7)式, 计算样品的温度。本文利用该方法对 6, 12 和 18 mmol · L⁻¹ 的葡萄糖水溶液进行了温度计算。

图 3 所示为各样品的计算温度值与真实温度值之间的比较, 图中各计算温度值均位于真实温度值附近。对温度计算结果进行误差计算, 得到的平均误差为 $0.03\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这说明, 利用基准波长点处的光谱信号可以对样品温度进行准确的测量。

3 结 论

本文提出了一种利用基准波长对样品温度进行测量的方法。该方法利用溶液中溶质与溶剂之间的置换效应, 由样品基准波长点处的吸光度变化量计算得到样品的温度值。葡萄糖水溶液的实验结果表明, 该方法能准确获得样品的实际温度信息, 得到的样品温度平均误差为 $0.03\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。与文献中的方法相比, 该方法从原理上回避了样品中溶质浓度对光谱的影响, 因而能得到较高的温度测量精度。实际上, 不同溶液中的溶质与溶剂之间也存在置换现象, 其置换系数可由纯的溶剂和不同浓度溶液的密度值获得^[16]。如尿素的水置换系数为 2.483, 丙胺酸的水置换系数为 3.23 等等。当已知溶质与溶剂的吸光系数, 以及两者之间的置换系数后, 便可计算得到该物质的基准波长位置。因此, 本文提出的基准波长法在

其他溶液的光谱分析中仍具有一定的适用性。

此外, 由于基准波长法可以由光谱信号本身获得光子历经部位的平均温度, 因此, 该原理有可能作为一种无创测量温度的方法, 应用到人体信息检测中。但届时还需研究由于皮肤对光的散射效应所引起的光程长变化等因素, 这也是本课题组下一步的研究工作。

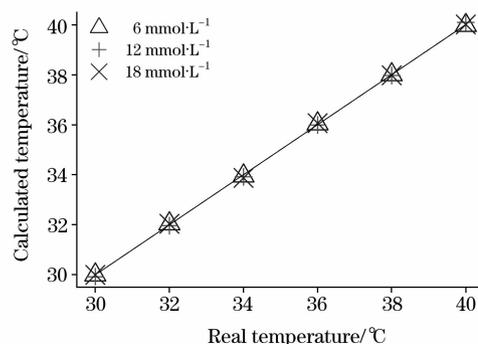


Fig. 3 Comparison of calculated temperature and real temperature of glucose aqueous solution (glucose concentration is 6, 12 and $18\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively)

参 考 文 献

- [1] LIU Wei-ling, ZHANG Si-xiang, YU Qi-lian, et al (刘伟玲, 张思祥, 虞启琰, 等). Analytical Instrumentation (分析仪器), 2004, (1): 47.
- [2] Corbela E, Cozzolino D. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2005, 13(2): 63.
- [3] Inon Fernando A, Llarío Rafael, Garrigues Salvador, et al. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 382(7): 1549.
- [4] Kim Minjin, Lee Young-Hak, Han Chonghun. Computers and Chemical Engineering 2000, 24(2): 513.
- [5] Katsuhiko Maruo, Tomohiro Oota, Mitsuhiro Tsurugi, et al. Applied Spectroscopy, 2006, 60(4): 441.
- [6] Lee Jangwoen, Saltzman D J, Cerussi A E, et al. Physiological Measurement, 2006, 27: 757.
- [7] DeBraekeleer K, Cuesta Sanchez F, Hailey P A, et al. Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis, 1998, 17(1): 141.
- [8] Jensen Peter Snoer, Bak Jimmy, Andersson-Engels Stefan. Applied Spectroscopy, 2003, 57(1): 28.
- [9] Peinado A C, Van Den Berg F, Blanco M, et al. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006, 83(1): 75.
- [10] Masatoshi Tarumi, Mitsunori Shimada, Tomoya Murakami, et al. Physics in Medicine and Biology, 2003, 48: 2373.
- [11] Eugenio H Otal, Fernando A. Inón, et al. Applied Spectroscopy, 2003, 57(6): 661.
- [12] Naoto Kakuta, Hidenobu Arimoto, Hideyuki Momoki, et al. Applied Optics, 2008, 47(13): 2227.
- [13] Matthias Kohl, Matthias Essenpreis, Mark Cope. Physics in Medicine and Biology, 1995, 40: 1267.
- [14] Airat K Amerov, Chen Jun, Mark A Arnold. Applied Spectroscopy, 2004, 58(10): 1195.
- [15] Chen Wenliang, Xu Kexin, Li Yu, et al. Chinese Optics Letters, 2007, 5(12): 706.

Study on Temperature Measurement of Solution by Reference-Wavelength Method

CHEN Yun, LIANG Yu-jie, CHEN Wen-liang, XU Ke-xin*

State Key Lab of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract Near-infrared (NIR) spectroscopy has been widely used in agriculture, medicine, petrochemical and food industries. However, the measurement precision of NIR spectroscopy is adversely affected by the change in external conditions. Among these influence factors, temperature fluctuation is harder to be controlled than other conditions such as contact pressure and measurement position. Based on the displacement effect between solvent and solute molecules in solution, a reference-wavelength method for temperature measurement of solution is presented in the present paper. The theoretical expression of the method was introduced. The experiment was designed to measure the spectra of glucose aqueous solution under different temperatures, and the effect of eliminating the temperature disturbance was evaluated. When the temperature and solute concentration of solution change simultaneously, the absorbency difference value at reference-wavelength is insensitive to solute concentration, and is totally affected by temperature fluctuation. Therefore, according to the absorbance difference, the actual temperature of the sample can be calculated. The regression model of temperature measurement was established, and the solution temperature was calculated based on this model. The information about temperature can be acquired exactly by reference-wavelength method, and the experimental results showed that the average error of calculated temperature is 0.03 °C.

Keywords Near-infrared spectroscopy; Temperature; Reference-wavelength

(Received Aug. 2, 2008; accepted Nov. 6, 2008)

* Corresponding author