

文章编号: 0258-7025(2008)08-1220-04

基于 U 形塑料光纤的氧气传感器

初凤红 蔡海文 瞿荣辉 方祖捷

(中国科学院上海光学精密机械研究所信息光学实验室, 上海 201800)

摘要 报道了一种基于荧光猝灭原理的光纤氧气传感器。采用塑料光纤作为传感和传光元件进行氧气传感, 传感头制成 U 形。以邻菲咯啉钌作为荧光标记物, 用溶胶-凝胶法制备敏感材料。采用相移法来实现对荧光寿命的测定。测量了不同弯曲半径传感头对氧气传感的灵敏度, 发现当 U 形光纤的弯曲半径较小时系统的灵敏度较高。对荧光寿命和氧气浓度的关系进行了测量, 发现二者呈亚线性关系, 提出双荧光体模型解释这一实验现象。

关键词 光学器件; 氧气传感; 塑料光纤; 荧光寿命; 相移法

中图分类号 TP 212.14 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083508.1220

Oxygen Sensor Based on U-shaped Plastic Optical Fiber

Chu Fenghong Cai Haiwen Qu Ronghui Fang Zujie

(Laboratory of Information Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract A oxygen sensor based on fluorescence quenching is reported, plastic optical fiber as sensor head and light transmit element for oxygen sensor are adopted. The sensor head is made into U shape. We use Dichlorotris (1,10-phenanthroline) ruthenium (II) as fluorescence indicator. Sol-gel method is used to prepare the sensor material. We detect the fluorescence lifetime by using phase modulation technique. The effect of bending radius on sensitivity is measured, and we find that the system sensitivity will increase when the curve radius decrease. We also measure the relationship between oxygen concentration and fluorescence lifetime, and find that they are sub-linearity. Double fluorescence site model is put forward to explain this phenomenon.

Key words optical devices; oxygen sensor; plastic optical fiber; fluorescence lifetime; phase modulation technique

1 引言

对氧气等气体的检测在医疗诊断、工业监测、环境保护以及生物化学等领域具有非常重要的意义^[1]。有机金属钌化合物具有激发寿命长、大的斯托克斯位移、对氧的响应特异性特点, 它的荧光寿命与氧气浓度存在一一对应的关系, 作为氧的敏感物广泛应用于氧传感器中^[2~5]。溶胶-凝胶(sol-gel)技术由于其加工设备成本低、容易掺杂、便于化学改性^[6,7], 越来越多地应用于激光^[8,9]、光化学^[10,11]和生物传感领域中, 可以制备含有不同敏感物质的多孔薄膜, 并且制备的材料光学性能、机械性能和热稳

定性能良好。本文以邻菲咯啉钌(Dichlorotris (1, 10-phenanthroline) ruthenium (II))作为荧光指示剂, 利用溶胶-凝胶工艺, 以正硅酸四乙酯(TEOS)和有机硅烷烷甲基三乙氧基硅烷(MTEOS)作为反应先驱物, 制备有机-无机混合的多孔薄膜材料, 用于固定荧光标记物分子。选用了聚甲基丙烯酸甲酯塑料光纤作为传光和传感原件。采用相移法来实现对荧光寿命的测定, 测量了不同弯曲半径传感头对氧气传感的灵敏度, 且对荧光寿命和氧气浓度的关系进行了测量。

收稿日期: 2007-09-06; 收到修改稿日期: 2007-12-14

基金项目: 上海市科委西部大开发项目(061458037)资助课题。

作者简介: 初凤红(1979—), 女, 黑龙江人, 博士研究生, 主要从事集成光波导器件及光纤在化学传感方面的研究。

E-mail: chufenghong@mail. siom. ac. cn

作者简介: 瞿荣辉(1972—), 湖北人, 研究员, 博士生导师, 主要从事光电子器件与信息系统技术方面的研究。

E-mail: rhxu@siom. ac. cn

2 原理

光纤氧气传感器采用荧光猝灭原理。氧对一些荧光物质的荧光具有猝灭作用,从而导致其荧光强度的降低和荧光寿命的缩短。荧光强度或寿命与氧气浓度的关系可用斯特恩-沃耳默(Stern-Volmer)方程来描述

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + KQ, \quad (1)$$

式中 I_0, I, τ_0, τ 分别为无氧气和有氧气条件下的荧光强度和寿命; Q 为氧气的浓度; K 为 Stern-Volmer 常数,对于特定的指示剂其值是固定的。由于荧光寿命是荧光物质的本征参量,不受外界因素的影响,因此对荧光寿命的测定可提高检测准确度和增强抗干扰能力,采用测量荧光寿命的方法测量氧气。

本文采用相移法来实现对荧光寿命的测定。采用的激发光是正弦调制过的光信号,因此导致荧光指示剂发射的荧光也呈正弦变化,由于吸收和发射之间的时间延迟,荧光比激发光在相位上延迟 Φ 角,且滞后相位 Φ 与荧光寿命 τ 存在关系^[11]

$$\tan \Phi = 2\pi f\tau, \quad (2)$$

式中 f 为正弦调制频率。因此,通过测定 Φ 即可得到不同溶解氧质量浓度下荧光的寿命 τ ,从而得出溶解氧的浓度值。由(1),(2)式可得

$$\tan \Phi_0 / \tan \Phi = 1 + KQ, \quad (3)$$

式中 Φ_0 和 Φ 分别为无氧气时和有氧气时的滞后相移。测定不同情况下的 Φ ,即可导出氧气浓度值。

激发光和荧光之间的相移可以用相关法求得。相关法求相移的原理如下,有两个同频率的正弦信号

$$\begin{aligned} x(t) &= A\sin(\omega_0 t + \varphi_0) + N_x(t), \\ y(t) &= B\sin(\omega_0 t + \varphi_1) + N_y(t), \end{aligned} \quad (4)$$

式中 A, B 为信号的幅值, φ_0, φ_1 为信号的相位, $N_x(t), N_y(t)$ 为噪声。信号 $x(t)$ 和 $y(t)$ 的互相关函数为

$$\begin{aligned} R_{xy}(\Delta t) &= \frac{1}{T} \int_0^T [A\sin(\omega_0 t + \varphi_0) + N_x(t)] \times \\ &\quad \{B\sin[\omega_0(t + \Delta t) + \varphi_1] + N_y(t + \Delta t)\} dt, \end{aligned} \quad (5)$$

当 $\Delta t = 0$ 时

$$\begin{aligned} R_{xy}(0) &= \frac{1}{T} \int_0^T [A\sin(\omega_0 t + \varphi_0) + N_x(t)] \times \\ &\quad [B\sin(\omega_0 t + \varphi_1) + N_y(t)] dt, \end{aligned} \quad (6)$$

通常情况下噪声之间不相关,噪声和信号之间也不相关,所以

$$R_{xy}(0) = \frac{AB}{2} \cos(\varphi_1 - \varphi_0), \quad (7)$$

相位差

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_0 = \arccos\left(\frac{2R_{xy}(0)}{AB}\right), \quad (8)$$

系数 A, B 可以通过自相关函数算得

$$A = \sqrt{2R_{xx}(0)}, \quad B = \sqrt{2R_{yy}(0)}, \quad (9)$$

因此通过激发光和荧光的互相关函数和自相关函数可计算得到二者的相位差。

3 敏感材料和传感头的制作

采用正硅酸四乙酯、甲基三乙氧基硅烷为反应前驱物,以邻菲咯啉钌为荧光物质,用溶胶-凝胶法制备敏感材料。采用甲基三乙氧基硅烷作为有机改性剂可以提高传感时的灵敏度^[12]。敏感材料的制备步骤:将一定体积比的乙醇、甲基三乙氧基硅烷、正硅酸四乙酯、盐酸水溶液依次倒入烧瓶中,然后将一定量的邻菲咯啉钌加入溶液中,邻菲咯啉钌的浓度为 2 mg/mL;将配好的溶液在 50 °C 水浴条件下搅拌 6 h 即得到透明的含有敏感材料的溶胶-凝胶溶液。

实验采用塑料光纤作为传感和传光元件,塑料光纤的直径较大和光源耦合时可获得较高的耦合效率。把塑料光纤的护套剥去一定长度并弯成 U 形作为传感头,可以提高传感的灵敏度。根据文献^[13]的理论分析,氧气传感的灵敏度和 U 形光纤的弯曲半径有关。为了研究系统的灵敏度与弯曲半径的关系,分别制作了弯曲半径为 0.5 cm, 1 cm 和 2 cm 的 U 形光纤传感头,采用提拉法将敏感材料涂到传感头上。图 1 为传感头的照片。

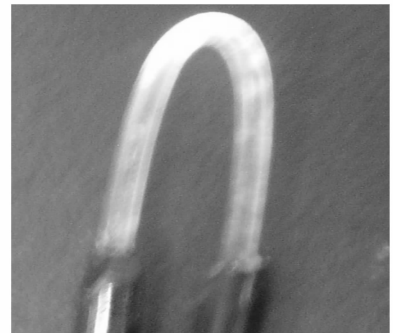


图 1 传感头照片

Fig. 1 Photo of sensor head

4 实验

图 2 为光源和荧光的光谱图,可见采用的邻菲

咯啉钌荧光峰值在574 nm处,3 dB带宽约40 nm,而所用的发光二极管(LED)的光谱与钌的荧光光谱有重叠。为了消除光源发出的光对荧光探测的影响,在光源前加了一个470 nm的带通滤光片。

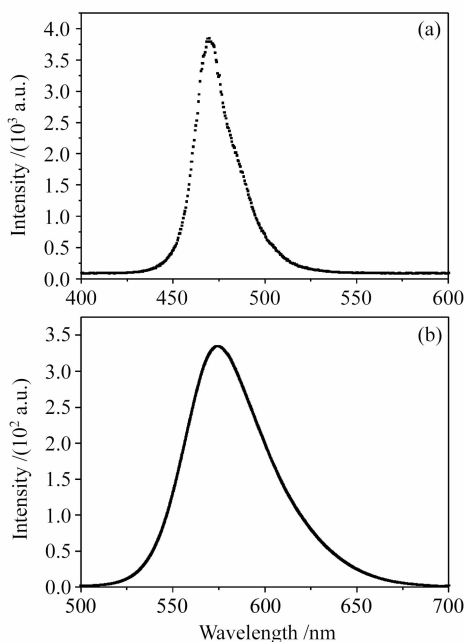


图2 激发光(a)和荧光(b)光谱图

Fig. 2 Spectra of excited light (a) and fluorescence (b)

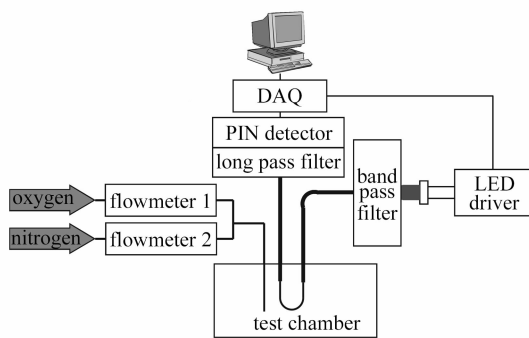


图3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic of experimental setup

实验装置示意图如图3所示。采用蓝光发光二极管(470 nm)作为光源,用20 kHz的正弦信号对光源进行调制。光源发出的光首先经过一个470 nm的带通滤光片,然后耦合到塑料光纤中,塑料光纤传感头放在流通池中。流通池中有一个进气口和一个出气口,通过流量控制器控制进入流通池的氮气和氧气的流量,以得到不同浓度的氧气。采用硅光电二极管接收荧光,在光电二极管之前加一个510 nm的高通滤光片以滤掉激发光。用数据采集卡(DAQ)采集激发光和荧光信号并送入计算机,最后

用Labview编程求相位差。

首先分别测量了不同弯曲半径的U形光纤传感头在氧气体积分数为0%和100%时相位差的差值。弯曲半径为0.5 cm,1 cm和2 cm的U形光纤传感头在氧气体积分数为0%和100%时相位差的差值分别为 3.81° , 1.61° 和 0.46° 。可见,当U形光纤的弯曲半径较小时,传感器的灵敏度较高。这是因为当弯曲半径较小时,会有更多的倏逝波与敏感材料相互作用,从而增加氧气传感时的灵敏度。

图4是用弯曲半径为0.5 cm的U形光纤作传感头传感氧气体积分数为0%和100%的重复性实验,可见氧气体积分数为0%和100%时的相位差的差值为 3.81° ,并且可重复,氧气切换时大约40 s相位差就已经趋于稳定了。

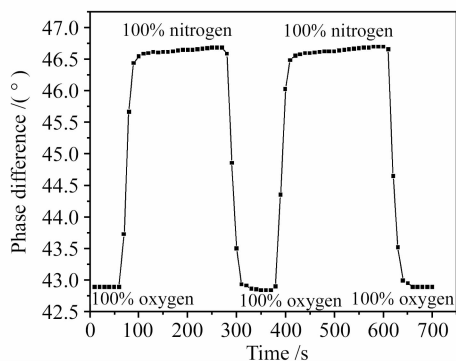


图4 氧气体积分数为0%和100%时的可重复相位差

Fig. 4 Repeatable phase response to alternating environments of 0% and 100% oxygen

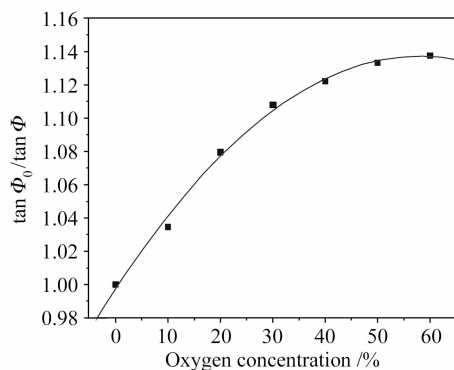


图5 氧气浓度与 $\tan \Phi_0 / \tan \Phi$ 的关系曲线

Fig. 5 Oxygen concentration versus $\tan \Phi_0 / \tan \Phi$

用上述传感头做了氧气传感实验,发现 $\tan \Phi_0 / \tan \Phi$ 与氧气浓度并不呈线性关系,这与(1)式不符合,如图5所示。为了解释这一实验现象采用下面的模型。

根据文献[14]中提出的模型,假设荧光强度是两个荧光体发光强度的和

$$I = f_1 I_1 + f_2 I_2 = f_1 I_0 / (1 + K_1 Q) + f_2 I_0 / (1 + K_2 Q), \quad (10)$$

式中 $f_1 + f_2 = 1$ 。荧光寿命是两种荧光寿命的平均值

$$\tau = f_1 \tau_1 + f_2 \tau_2 = f_1 \tau_0 / (1 + K_1 Q) + f_2 \tau_0 / (1 + K_2 Q), \quad (11)$$

据此

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = \left[\frac{f_1}{1 + K_1 Q} + \frac{f_2}{1 + K_2 Q} \right]^{-1}, \quad (12)$$

令一种荧光体不受氧漂白作用, 设其为 δ , (12) 式可改写为

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = \left[\delta + \frac{1 - \delta}{1 + KQ} \right]^{-1} = 1 + KQ \frac{1 - \delta}{1 + \delta KQ}, \quad (13)$$

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} \approx 1 + (1 - \delta)KQ - \delta(1 - \delta)K^2 Q^2, \quad (14)$$

根据(14)式可见氧气浓度与荧光寿命呈亚线性关系。把图 5 中的实验结果用二次曲线拟合, 可以得到一次项和二次项系数, 进而可以计算出 $\delta = 0.5653, K = 0.13$ 。

5 结 论

采用塑料光纤作为传感和传光元件, 传感头制成 U 形。以邻菲咯啉钌作为荧光标记物, 用溶胶-凝胶法制备敏感材料。采用相移法实现对荧光寿命的测定, 测量了不同弯曲半径传感头对氧气传感的灵敏度。结果表明, 弯曲半径为 0.5 cm, 1 cm 和 2 cm 的 U 形光纤传感头在氧气体积分数为 0% 和 100% 时相位差的差值分别为 $3.81^\circ, 1.61^\circ$ 和 0.46° 。可见, 当 U 形光纤的弯曲半径较小时, 传感的灵敏度较高。对氧气浓度和荧光寿命的关系进行了测量, 发现二者呈亚线性关系, 用双荧光体模型解释了这一实验现象。

参 考 文 献

- Zheng Dingwei, Ni Sheng, Zhao Qiang *et al.*. Structure and optical properties of ZnO films DC reactively sputtered at different oxygen partial pressure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4):739~743
郑丁威, 倪 晟, 赵 强 等. 不同氧分压下直流反应溅射 ZnO 薄膜的结构和光学特性[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4):739~743
- S. McCulloch, D. Uttamchandani. Fibre optic micro-optrode

- for dissolved oxygen measurements [J]. *IEE Proc. -Sci. Meas. Technol.*, 1999, **146**(3):123~127
- Xi Chen, Zhenming Zhong, Zhen Li *et al.*. Characterization of ormosil film for dissolved oxygen-sensing [J]. *Sensors and Actuators B*, 2002, **87**:233~238
- Huang Jun, Zhang Jianbiao, Jiang Desheng *et al.*. Fiber optic oxygen sensor based on fluorescence quenching with high properties [J]. *Journal of Transducer Technology*, 2001, **20**(3):9~11
黄 俊, 张建标, 姜德生 等. 高性能荧光猝灭式光纤氧传感器 [J]. *传感器技术*, 2001, **20**(3):9~11
- G. O' Keffe, B. D. MacCraith, A. K. McEvoy *et al.*. Development of a LED-based phase fluorimetric oxygen sensor using evanescent wave excitation of a sol-gel immobilized dye [J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, **29**(1-3):226~230
- Pang Fufei, Han Xiuyou, Cai Haiwen *et al.*. An integrated optical waveguide ring resonator by using sol-gel technology [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):591~595
庞拂飞, 韩秀友, 蔡海文 等. 利用有机-无机溶胶-凝胶方法制备平面波导环形谐振腔 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(5):591~595
- Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(6):839~843
李海元, 唐永兴. 溶胶-凝胶多孔二氧化硅减反膜稳定性研究 [J]. *中国激光*, 2005, **32**(6):839~843
- Liu Wei, Xia Yuanqin, Li Xiaohui *et al.*. Properties of sol-gel and polymer host for solid-state dye lasers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5):707~710
刘 维, 夏元钦, 李晓晖 等. 溶胶-凝胶和聚合物固体激光染料特性 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(5):707~710
- Chu Fenghong, Pang Fufei, Han Xiuyou *et al.*. Sensing characteristics to volatile organic compounds of a waveguide ring resonator fabricated by sol-gel materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2):229~233
初凤红, 庞拂飞, 韩秀友 等. 溶胶-凝胶光波导环形谐振腔的挥发性有机化合物传感特性 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(2):229~233
- Chu Fenghong, Pang Fufei, Han Xiuyou *et al.*. Sensing characteristics to ethanol vapor of sol-gel stripe waveguides incorporated in a Sagnac loop [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9):1263~1266
初凤红, 庞拂飞, 韩秀友 等. 溶胶-凝胶条波导 Sagnac 环的乙醇蒸气传感特性 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(9):1263~1266
- Jiang Desheng, Zhao Shiwei, Han Yun *et al.*. Optic fiber oxygen sensor based on fluorescence quenching [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(3):381~384
姜德生, 赵士威, 韩 蕴 等. 一种基于荧光猝灭原理的光纤氧气传感器 [J]. *光学学报*, 2003, **23**(3):381~384
- Brian D. MacCraith, Colette McDonagh. Enhanced fluorescence sensing using sol-gel materials [J]. *Journal of Fluorescence*, 2002, **12**(3/4):333~342
- B. D. Gupta, H. Dodeja, A. K. Tomear. Fibre-optic evanescent field absorption sensor based on a U-shaped probe [J]. *Opt. Quantum Electron.*, 1996, **28**:1629~1639
- E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff *et al.*. Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes [J]. *Anal. Chem.*, 1991, **63**:337~342