

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 2-0296-03

# 基于 Cryptophane E 的纤芯失配型甲烷传感器的敏感特性

张 君 黎学明 赵 娜 付银辉 王鑫堃

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

**摘要** 为研究一种低成本、性能优良的甲烷传感器,设计了一种基于 Cryptophane E 的纤芯失配型甲烷传感器。采用光功率计测试涂覆不同长度 Cryptophane E 的纤芯失配型甲烷传感器对不同浓度甲烷气体的敏感特性,分别在纯氮气和 12% 甲烷混合气中测定最佳敏感区长度甲烷传感器光功率强度随入射角的变化曲线,并求出光功率强度差值随入射角变化关系曲线以确定最佳入射角。结果表明,纤芯失配型甲烷传感器最佳敏感区长度为 3 mm,入射角  $\theta = 1^\circ$  时,光功率强度差值最大,甲烷最低检出限为 2.3%,增加甲烷浓度,光功率强度增强。

**关键词** 光纤传感; 甲烷传感器; 纤芯失配; Cryptophane E

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200936s2.0296

## Methane Sensing Characteristics of Fiber-Core Mismatched Methane Sensor Based on Cryptophane E

Zhang Jun Li Xueming Zhao Na Fu Yinwei Wang Xinjun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract** In order to develop a methane sensor with low-cost and excellent sensitive characteristics, a fiber-core mismatched type methane sensor based on Cryptophane E was designed. The sensitivity of the fiber-core mismatched methane sensor with different lengths of Cryptophane E coating to various concentration mixed methane gas was measured. Optical power versus injection angle for the methane sensor with the best sensitive coating length in pure nitrogen and 12% mixed methane gas were measured respectively. In order to find out the best injection angle, the difference of optical power in pure nitrogen and 12% mixed methane gas were calculated as well. Results showed that the best sensitive coating length is 3 mm, and the maximum optical power difference emerges when the injection angle is at  $\theta = 1^\circ$ . The lowest detection limit of the fiber-core mismatched methane sensor is 2.3%. The optical power increases with the increasing of methane gas concentration.

**Key words** fiber sensing; methane sensor; fiber-core mismatch; Cryptophane E

### 1 引 言

甲烷气体对人身安全和环境都有很大影响,因此,研究用于检测甲烷泄露的低成本传感器就很有必要。研究发现,Cryptophane A 和 E<sup>[1,2]</sup> 与甲烷分子存在络合反应,且表现出可逆、反应速度快等特点。Donato 等<sup>[3]</sup> 在纤芯失配型传感器上涂覆纯钽薄膜测定氢气,结果表明,传感器灵敏度高、鲁棒性好、响应时间低于 15 s,特别是在氢气浓度小于 3%

时,传感响应更为显著。纤芯失配型甲烷传感器是将一段单膜光纤的两端分别熔接在多膜光纤上形成一种新型倏逝波传感器<sup>[4~6]</sup>,其传感原理是利用单模光纤包层(传感区域)表面附近的倏逝波直接或通过单膜光纤包层表面涂覆的敏感膜间接与气体发生作用,导致倏逝波穿透深度发生改变,根据传感输出信号变化来测量未知气体浓度<sup>[7]</sup>。其特点是传感制造工艺简单、传感材料均为标准材料、成本低。基于

**基金项目:** 国家自然科学基金(60871039)和重庆市自然科学基金(2007BB2177)资助课题。

**作者简介:** 张 君(1984—),女,硕士研究生,主要从事化学传感方面的研究。E-mail: zhangjun.3151028@163.com

**导师简介:** 黎学明(1967—),男,教授,博士,主要从事光学传感方面的研究。E-mail: xuemingli@cqu.edu.cn

Cryptophane E 对甲烷的敏感性,以及纤芯失配传感器的特点,提出了一种基于 Cryptophane E 的纤芯失配型光纤甲烷传感器,该传感器采用价廉的普通标准通信光纤,可达到传输损耗小、成本低、使用方便等效果。

## 2 实 验

### 2.1 传感器的制作

纤芯失配型甲烷传感器是将一段长度为  $L$  ( $< 10$  mm) 单膜光纤(SMF,纤芯直径  $9\ \mu\text{m}$ ) 的两端分别熔接在多膜光纤(MMF,纤芯直径  $62.5\ \mu\text{m}$ ) 上形成一种新型倏逝波传感器,两种光纤包层直径均为  $125\ \mu\text{m}$ ,然后在单模光纤上涂覆含 Cryptophane E 的敏感膜,其结构如图 1 所示。

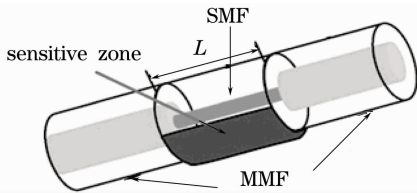


图 1 纤芯失配型光纤传感器结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the fiber-core mismatched type sensor structure

### 2.2 实验装置

甲烷传感器测试装置由气源(包括甲烷和氮气)、连接管道、稳压电源(SVC-3000VA 普京电源)、高精度质子流量控制器(DNS-2000B 东莞市德欣电子科技有限公司)、三通阀、传感气室、进气阀、排空阀、光功率计(ANDO AQ2410)等组成,如图 2 所示。

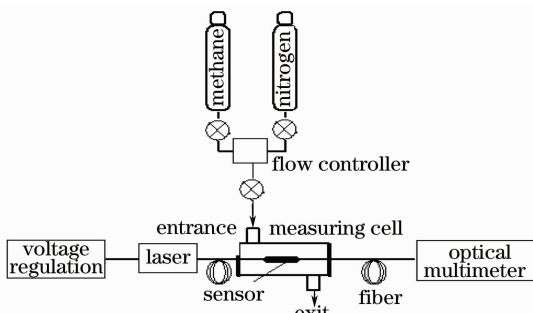


图 2 甲烷传感装置原理图

Fig.2 Principle of methane sensing device

### 2.3 敏感膜的涂覆

#### 2.3.1 原料及药品

硅酮橡胶 K1000 和胶粘剂 K-11(Fluka Chemie GmbH)、四氢呋喃、无水乙醇、二氯甲烷(均为分析纯,重庆川东化学试剂厂)等。

#### 2.3.2 具体涂覆过程

根据 Benounis 等<sup>[5]</sup>的方法配制涂覆溶液。具体涂覆过程如下:准确称取 50 mg Cryptophane E 的固体粉末溶解在 6.00 mL 的四氢呋喃中,然后依次向溶液中加入 0.50 mL 硅酮橡胶 K1000 和 0.06 mL 胶粘剂 K-11。采用“提拉浸覆”技术,以 12 cm/min 的速度在光纤敏感区上进行涂覆。最后将涂覆有 Cryptophane E 的传感器在  $60\sim 70\ ^\circ\text{C}$  下烘烤 1 h,使硅酮橡胶固化。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 最佳入射角的确定

图 3 给出传感器分别在纯氮气和 12% 甲烷混合气体中光功率强度的差值随入射角度的变化曲线。由图可知,入射角  $\theta=1^\circ$  时,光功率强度差最大,即检测信号强度最强。因此,确定  $\theta=1^\circ$  为最佳入射角,并进行后面的甲烷传感实验。

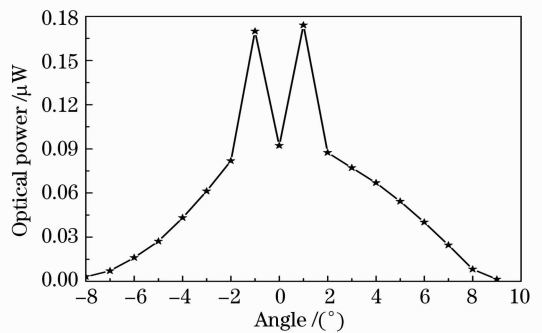


图 3 光功率强度随入射角的变化曲线

Fig.3 Optical power intensity versus incidence angle

### 3.2 传感器长度对光功率的影响

图 4 为敏感区长度不同的纤芯失配传感器在不同甲烷浓度中的敏感试验结果。对比图 4(a)~(c)可知,增加甲烷浓度,光功率强度增大;增加敏感区长度,光功率强度降低,且长度为 3 mm 的光纤纤芯失配型传感器具有较好响应,而且检出限最低,为 2.3%,而 5 mm 为 3.49%,8 mm 的检出限较大为 5.32%。

## 4 结 论

制作了涂有 Cryptophane E 的光纤纤芯失配型甲烷检测传感器来检测甲烷气体,其对甲烷的吸收增大了 Cryptophane E 涂覆层的折射率,从而使光功率强度增强,结果表明,Cryptophane E 对于甲烷具有敏感性。通过确定氮气中检测甲烷的最优角度条件( $\theta=1^\circ$ ),来测定涂有 Cryptophane E 的不同敏感长度传感器的传感实验,结果表明,敏感区长度为

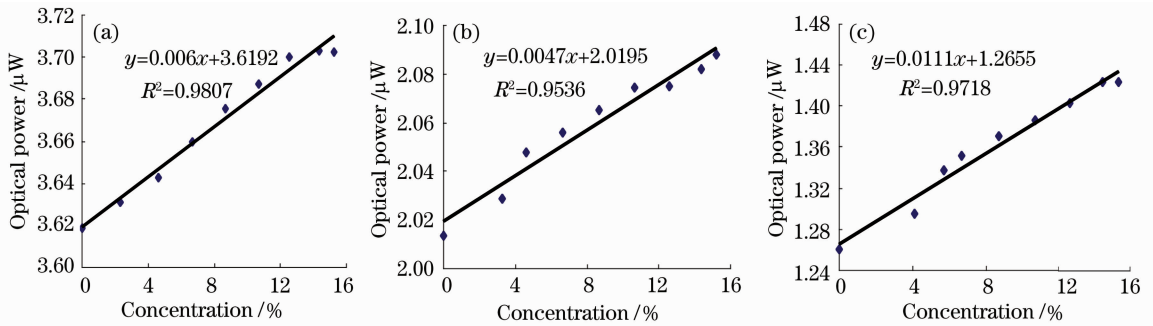


图 4 甲烷敏感响应曲线。(a)  $L=3$  mm; (b)  $L=5$  mm; (c)  $L=8$  mm

Fig. 4 Methane sensing response of the fiber sensor with various sensitive area lengths. (a)  $L=3$  mm; (b)  $L=5$  mm; (c)  $L=8$  mm

3 mm 的纤芯失配传感器的传感效果最好,且检出限较其他敏感区长度的纤芯失配传感器低,为 2.3%。

### 参 考 文 献

- 1 J. Canceill, A. Collet. Two-step synthesis of  $D_3$  and  $C_{3h}$  cryptophanes[J]. *Chem. Commun.*, 1988, **1819**: 582~584
- 2 L. Garel, J. P. Dutasta, A. Collet. Complexation of methane and chlorofluorocarbons by cryptophane - a in organic solution [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1993, **32**(8): 1169~1171
- 3 L. M. Donato, M. H. David, J. Villatoro *et al.*. Optical fiber hydrogen sensor based on core diameter mismatch and annealed Pd-Au thin films[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2007, **125**(1): 66~71
- 4 J. Villatoro, D. Monzon-Hernandez. Low-cost optical fiber refractive index sensor based on core diameter mismatch[J]. *J. Lightwave Technol.*, 2006, **24**(3): 1409~1413
- 5 M. Benounis, N. Jaffrezic-Renault, J. P. Dutasta *et al.*. Study of a new evanescent wave optical fibre sensor for methane detection based on cryptophane molecules [J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 2005, **107**(1): 32~39
- 6 Xiao Zhigang, Li Bincheng. Combined multi- and single-mode fiber relay for laser beam transportation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(6): 855~860  
肖志刚, 李斌成. 多模与单模光纤级联系统对激光束的传输[J]. *中国激光*, 2008, **35**(6): 855~860
- 7 Chu Fenghong, Cai Haiwen, Qu Ronghui *et al.*. Oxygen sensor based on U-shaped plastic optical fiber[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8): 1220~1223  
初凤红, 蔡海文, 瞿荣辉 等. 基于 U 型塑料光纤的氧气传感器 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(8): 1220~1223