基于金属膜空芯光纤的有色溶液浓度传感系统

魏中晗 盛小夏 刘炳红 华 花 汤晓黎 朱晓松 石艺尉

(复旦大学信息科学与工程学院,上海 200433)

摘要 空芯光纤已经成功用于红外波段的传能与气体传感。利用金属膜空芯光纤在可见光波段的低损耗特性,进 行有色溶液测量。基于可见光光谱吸收法,设计并搭建了稳定实用的溶液浓度传感系统。从理论上对系统进行仿 真计算,分析了系统的传感特性。实验测定了氯化钴溶液的浓度,结果表明系统具有响应速度快、操作便捷和灵敏 度高的优点。另外,系统具有可小型化及可在线检测的特点,在环境监测、化工过程监控和医药生产等领域都有广 阔的应用前景。

关键词 测量;光学测量;溶液浓度;空芯光纤;光谱吸收;传感系统 中图分类号 TN252 **文献标识码** A **doi**:10.3788/AOS201333.0706001

Spectroscopic Sensing System for Colored Solution Concentration Based on Metallic Hollow Fiber

Wei Zhonghan Sheng Xiaoxia Liu Binghong Hua Hua Tang Xiaoli Zhu Xiaosong Shi Yiwei

(School of Information Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Hollow fiber has been successfully used in infrared wavelength regions for energy delivery and gas sensing. Metallic hollow fiber is used in spectroscopic sensing system for colored solutions owing to its low-loss property in visible light regions. A stable and practical sensing system is established for detecting the concentration of colored solutions based on spectroscopic absorption. The system sensing characterizations are analysed by theoretical analysis and computational simulation. Experiments on measuring the concentration of $CoCl_2$ water solution are conducted. The experimental results show that the system has the advantages of rapid response, easy operation and high sensitivity. The possibilities of miniaturization and on-line measurement make the system a potential candidate for promising applications in the environment monitoring, chemical process control and medicine fabrication processing etc.

Key words measurement; optical measurement; solution concentration; hollow fiber; spectroscopic absorption; sensing system

OCIS codes 230.7370; 120.4820; 280.4788

1 引 言

溶液浓度的检测在日常环境监测、工业过程监 控和医药生产等方面均有重要应用^[1]。国内外对溶 液浓度检测进行了广泛的研究,有多种方法可以测 量溶液浓度,主要有通过测量溶液折射率获得浓度 值的方法^[2-3]和光谱吸收法。前者主要应用于透明 溶液浓度的测量,常用的有法布里-珀罗(F-P)干涉 法^[2-4]、迈克耳孙干涉法^[5]以及 2011 年提出的液芯 布拉格光纤传感方法^[6]。分光光度法^[7]是最常见的 基于光谱吸收法的溶液浓度测量方法,已广泛应用 于各种物质的检测^[8]。分光光度法的吸收池通常为 比色皿。受比色皿长度和结构的限制,其测量灵敏 度、系统光耦合效率和传输效率等均难以达到较高 的水平。已有以空芯光子晶体光纤(HC-PCF)取代

作者简介:魏中晗(1990-),男,硕士研究生,主要从事空芯光纤液体浓度传感方面的研究。

E-mail: 11210720080@fudan.edu.cn

导师简介:石艺尉(1963-),男,博士,教授,主要从事中远红外光波导及其应用等方面的研究。 E-mail: ywshi@fudan.edu.cn(中国光学学报会员号: S040111783S)

收稿日期: 2013-03-26; 收到修改稿日期: 2013-04-22

基金项目: 国家自然科学基金(61201062)

比色皿成为吸收池的研究,并且取得了良好的效 果^[9]。其测量灵敏度比商用分光光度计高1倍。本 文以光谱吸收法为基础,针对吸收池进行改进。利 用金属膜空芯光纤的优越特性,搭建了稳定实用、性 价比高的有色溶液浓度检测系统。

空芯光纤在红外波段的低损耗传输特性和空芯 结构[10],以及易弯曲、无端口反射损耗、性价比高等 优点[11],使其不仅成为了一种重要的光传输媒介, 还能够成为良好的液体浓度测量吸收池,并且在其 他传感领域也能得到应用[12]。在可见光波段,金属 膜空芯光纤具有低损耗传输特性。其损耗远小于溶 液的吸收强度,因此空芯光纤不仅能应用于红外透 明溶液浓度传感[13],还可以在可见光波段对有色溶 液浓度进行测量。本文将空芯光纤引入测量系统, 该系统精度高、响应迅速,且在灵敏度、信噪比、检测 范围等方面较化学、生物检测中常用的分光光度法 有较大的改善。该系统与采用 HC-PCF 进行溶液 浓度传感的系统相似,都可以通过增长光纤长度以 获得高灵敏度,但因为 HC-PCF 传感测量的是光纤 渐逝场的吸收度[14],需要更大的长度才能达到与空 芯光纤相同的灵敏度。另外空芯光纤相对于 HC-PCF 具有结构简单、能快速充满等优点。HC-PCF 的微孔结构导致其充满液体需要较长时间[15]。采 用蠕动泵导入待测液体,空芯光纤能够被迅速充满, 为实时在线测量提供了可能性。

2 系统设计

光谱吸收法测量物质浓度以比尔-朗伯定律为 理论依据^[1,16],即物质对光的吸收与物质浓度和物 质与光的作用距离成正比。由于不同物质分子内部 振动和转动的特异性,在不同频率处存在各自的吸 收谱线^[17-18]。通过测量光在溶液中行进一定光程 以后得到的吸收谱线的位置和强度,可以同时确定 物质的种类和浓度。

利用光谱吸收对溶液浓度进行测量的实验系统 如图 1 所示。光源为普通的发光二极管(LED)可见 光源(400~800 nm),通过透镜提高耦合效率以增大



图 1 以空芯光纤为吸收池的溶液浓度检测系统

光信号强度,利用带有 SMA905 标准接头的多模光纤 (MMF)进行传输,并通过 SMA905 接头将光信号耦 合进入空芯光纤(HF),后端也接有 MMF 以提高耦 合效率,最终由光谱仪测定输出光谱强度。光谱仪为 海洋光学公司 USB2000 型 UV-VIS 光谱仪,可测波 长范围为 200~850 nm,采用了 2048 pixel 线性 CCD 阵列探头。该光谱检测器的光谱分辨率为 1.5 nm, 即光谱的半峰全宽(FWHM)为 1.5 nm。计算机与光 谱仪相连,其配套的软件可将接收到的光谱图读取 并显示出来。空芯光纤为银膜空芯光纤,长度内径 均可变,实验中主要采用内径为 700 μm,长度为 5~18 cm的光纤。光源、光谱仪体积均较小,光纤 长度短,易于实现系统小型化。整个系统操作简单 便捷、响应快,可实现在线实时测量。

3 理论计算与仿真

在光源光强近似高斯分布时,设 *θ*_d 为光源光束的 FWHM 发散角,光强分布^[19]为

$$P_{0}(\theta_{d}) = \frac{4 \sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\theta_{d}} \int_{0}^{\theta_{d}} \exp\left(-\frac{\theta^{2}}{\theta_{d}^{2}} \times 4\ln 2\right) d\theta.$$
(1)

计算光纤输出端光功率需要考虑耦合损耗、光 纤传输损耗及液体光强吸收等因素。传输损耗的计 算参考文献[20],但在考虑入射光线角分布计算时, 认为单位面积 dS 与 tan θ/cos θ 成正比,这比计算 时认为 dS 与 sin θ 成正比更加精确,因此传输损耗 系数为

$$L(z) = \int_{0}^{\theta_{\rm d}} \exp\left[-\frac{1-R(\theta)}{2T\cot\theta}z\right] \frac{2\pi\tan\theta}{\cos\theta} \mathrm{d}\theta, \quad (2)$$

式中 R(θ) 为光纤内壁的反射系数,与光纤内壁膜折 射率、纤芯中溶液的折射率及入射角 θ 有关,T 为光 纤内芯半径,z 为光纤实际物理长度。根据比尔 - 朗 伯定律,可得吸收强度系数为

$$A(z) = \int_{0}^{\theta_{\rm d}} \exp\left[-\alpha(\lambda)c \, \frac{z}{\cos\theta}\right] \mathrm{d}\theta, \qquad (3)$$

式中 α(λ) 为溶液的吸收系数,只与溶液种类及光波 长相关,c 为待测溶液浓度。同时考虑传输损耗和吸 收强度,结合(1) ~ (3) 式,充满溶液的光纤输出端 光功率可表示为

$$P_{\rm s}(z) = k \frac{4 \sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\theta_{\rm d}} \int_{0}^{\tau_{\rm d}} \exp\left[-\frac{\theta^2}{\theta_{\rm d}^2} \times 4\ln 2\right] \times \exp\left(-\frac{1-R(\theta)}{2T\cot\theta}z\right) \exp\left[-\alpha(\lambda)c \frac{z}{\cos\theta}\right] \frac{2\pi \tan\theta}{\cos\theta} \mathrm{d}\theta,$$
(4)

Fig. 1 Liquid-phase concentration measuring system based on metallic hollow fiber

式中 k 为耦合损耗带来的衰减,可视为常数。实验中 实际可测量的吸收强度为

$$A = 10 \lg \frac{P_{\rm W}(z) + n_0}{P_{\rm S}(z) + n_0} = 10 \lg \frac{P_{\rm W}(z) + P_0(\theta_{\rm d})/R_{\rm SN}}{P_{\rm S}(z) + P_0(\theta_{\rm d})/R_{\rm SN}},$$
(5)

式中 $P_{w}(z)$ 为计算参考值,即光纤充满蒸馏水(c=0)时测得的出射功率。 $P_{s}(z)$ 为光纤充满有色溶液 后的出射功率。系统接收到的信号中含有的噪声成 分认为是系统白噪声, n_{0} 为白噪声功率。 R_{sN} 为信 噪比(SNR)的值。

利用(1)~(5)式进行仿真,溶液折射率与浓度 关系^[9]为:n=0.0236c+1.3335,实验中采用银膜空 芯光纤,故计算时内壁折射率为银膜的折射率^[21]。 分别对溶液浓度、光纤长度及信噪比和吸收强度的 关系进行计算。

图 2 为在不同光纤长度和信噪比情况下,溶液 吸收强度与溶液浓度的关系曲线。由图 2 可知,浓 度较低时随着浓度的增大,吸收强度近似线性增大。 当浓度达到一定值时,吸收强度逐渐平缓,并趋向于 吸收强度上限。因为随着溶液浓度不断增大, $P_s(z)$ 不断减小,当 $P_s(z) \ll n_0$ 时,可以近似认为吸 收强度 $A_0 = 10 \log\{[P_w(z) + n_0]/n_0\},$ 所以最终吸收 上限的大小取决于光纤长度[如图 2(a)所示]和信噪比 [如图 2(b)所示]。信噪比一定时,光纤长度越大,吸收 强度上限越小,线性范围也越小,但线性部分斜率越 大,即吸收灵敏度越大。光纤长度一定时,信噪比越 大,吸收强度上限越大,线性范围也随之增大,但溶液 浓度较低时,信噪比改变对吸收强度影响不明显。



图 2 (a)不同光纤长度和(b)不同信噪比情况下,溶液吸收强度与溶液浓度的关系

Fig. 2 Solution absorbance as a function of solution concentration with various (a) fiber lengths and (b) system SNRs

图 3 为在不同溶液浓度和信噪比情况下,溶液 吸收强度与光纤长度的关系。由图 3 可知,光纤长 度较小时,随着光纤长度增大,吸收强度也会近似线 性增大,不过当光纤长度达到一定值以后吸收强度 并没有趋向平缓而是开始减小,并且随着长度继续 增大而不断减小。因为此时吸收强度 A。依然可以 近似为 10lg{[Pw(z)+n₀]/n₀}, 而Pw(z)随着光纤 长度 z 增大而减小,所以吸收强度存在一个极大值, 在达到极大值之后便开始减小。故而存在一个最优 长度,使得系统满足线性测量且拥有最优的测量灵敏 度。为了能够测量更高浓度的溶液,需要减小光纤长 度,最优长度相应减小。信噪比提高能增大吸收强度



图 3 (a)不同溶液浓度和(b)不同信噪比情况下,溶液吸收强度与光纤长度的关系

Fig. 3 Solution absorbance as a function of fiber length with various (a) concentrations and (b) system SNRs

极值并增大最优长度,结合图 2 可知,光纤长度增长 会提高吸收灵敏度,提升系统的检测性能。

仿真结果显示系统具有一个近似线性的测量范 围满足比尔-朗伯定律,利用这个范围可以方便地测 量溶液浓度。设计测量系统时应根据待测溶液的可 能浓度范围合理优化选择空芯光纤的长度,使系统 处于线性测量范围中。同时通过研究可知,提高系 统信噪比可扩大系统线性范围,故设计系统时在光 源后增设一个凸透镜,来提高耦合效率,以增大光 强,从而增大系统信噪比。

4 实验结果与讨论

以氯化钴(CoCl₂)水溶液为例进行实验与分析。 CoCl₂常被用作气体吸收剂、干湿指示剂、陶瓷着色 剂和医学试剂等^[14],在化工、医药领域有广泛的应 用。CoCl₂溶液呈粉红色,为有色溶液的典型代表 之一,通过对 CoCl₂溶液浓度的测量可以将系统推 广应用到其他有色溶液的测量中。

图 4 为不同浓度 CoCl₂ 溶液的吸收谱图。测试 中使用长度为 6.4 cm,内径为 700 μm 的银膜空芯 光纤,依次对浓度为 0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、 0.05 mol/L 的 CoCl₂ 溶液进行测量。由图 4 可知, 吸收强度随浓度增大而依次增大,吸收峰波长一致, 均在 510 nm 波长带。





图 5 为对相应浓度实测的吸收峰值及其线性拟 合结果。直线方程为 Y=270.6X-0.1499,相关系 数 R=0.9996,高于文献[16]报道 HC-PCF 为吸收 池的溶液浓度测量系统的相关系数(0.9936)。可见 该系统在该范围内线性度良好,与仿真结果一致。

光纤长度的改变不仅影响系统的物理尺寸,同 时也会改变系统检测范围、灵敏度等。本文系统除了



图 5 吸收峰值与 CoCl₂ 溶液浓度的关系 Fig. 5 Absorbance peak versus concentration of CoCl₂ water solution

具有简易便捷、响应迅速等优点外,还具有灵敏度高和可以灵活选择光纤长度以满足不同实际需求的优势。图 6 为不同长度的空芯光纤和石英比色皿作为吸收池的系统的灵敏度比较。图中4 种数据点分别代表使用长度为 7.95、6.40、5.05 cm,内径为 700 µm 的银膜空芯光纤和1 cm×1 cm 的石英比色皿分别作为吸收池的系统,对不同浓度的 CoCl₂ 溶液进行测量得到结果,直线为拟合结果。代表比色皿的直线由 5 个点拟合得到,其中 3 个在图中由倒三角实心黑点表示,另外 2 个点对应横坐标为 0.08 和0.1, 未在图中标示。





对比图 6 中三条实线可知,随着光纤长度增大, 拟合的直线斜率增大,即系统灵敏度提高,并且在测 量范围内都保持了良好的线性度,充分保证了系统 测量的精确性。对比虚线与实线,可以发现使用空 芯光纤作为吸收池相比石英比色皿能够大大提高系 统的灵敏度,尽管利用比色皿作为吸收池时也可以 通过增大比色皿以增长光程从而提高系统灵敏度, 但是比色皿变大会给光路耦合带来很大困难,同时 还会降低系统整体的传输效率。金属膜空芯光纤作 为良好的波导,不仅具有低损耗特性,还有容易耦 合、效率高和光路稳定等优点。

在测试中,用长度为 6.4 cm 的空芯光纤作为吸 收池的检测系统来测量 CoCl₂ 溶液浓度,发现在 0.002~0.1 mol/L之间,测量结果都能很好地符合 拟合结果。在该范围内,结合拟合直线,通过检测到 的吸收强度可以推算出未知溶液的浓度。可以认为 该范围是用于溶液浓度检测的最佳范围。当浓度在 最佳检测范围之外,噪声会对吸收强度的测量造成 严重的影响,测量精度降低。

继续降低 CoCl₂ 溶液浓度,则吸收峰继续减小, 浓度为 0.001 mol/L 时,仍可以在吸收谱图上观察 到 510 nm 处的吸收峰,但是此时测量误差过大,结 果远远偏离了拟合直线,噪声已经对测量结果造成 明显干扰,再降低浓度则很难观察到清楚的吸收峰。 要降低系统的检测下限,可以采取增大光纤长度、提 高信噪比等方法。

对浓度大于 0.1 mol/L 的 CoCl₂ 溶液进行测 量,吸收强度没有依照比尔-朗伯定律随着浓度线性 增大。而是如仿真结果所示,出现了非线性,并且测 量结果带有随机性特征。说明此时浓度已经超出了 系统的线性测量上限,噪声对测量结果产生了很大 的影响。如果需要继续增大线性检测上限以满足实 际测量的需求,可以通过减小光纤长度或提高性噪 比等方法。

5 结 论

利用金属膜空芯光纤作为吸收池,搭建了一个 简易实用的有色溶液浓度检测系统。从理论上对系 统进行了仿真与分析,对不同系统参数明确了其线 性检测范围。该线性范围随着光纤长度增大而减 小,随着信噪比增大而增大。另外增加光纤长度可 以提高吸收灵敏度。实验中,以CoCl₂溶液为例,验 证了线性检测范围良好的线性度,以确保系统测量 的精确性。实验将系统与以比色皿作为吸收池的传 统分光光度法系统进行比较,说明了系统灵敏度高、 灵活性强等优点。再结合响应迅速、可在线测量、成 本低、可小型化等特点,该系统在环境监测、化工过 程监控、医药生产等领域具有广泛的应用前景。

参考文献

1 Zhou Jiaqi, Shi Yiwei. A study on effective path length ratio for waveguide absorption cell[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(2): 0223001.

周佳琦,石艺尉.波导式吸收腔的有效光程率研究[J].光学学报,2011,31(2):0223001.

 Yang Xiufang, Wang Xiaoming, Gao Zonghai, et al.. Research on liquid concentration real-time detecting system based on fabry-Pérot interferometer [J]. Acta Optica Sinica, 2005, 25(10): 1343-1346.
 杨秀芳, 王小明, 高宗海, 等. 基于法布里-珀罗干涉仪的液体浓

物旁方, 土小明, 尚示海, 寺. 基丁法布里-坦罗丁涉仪的液体浓度实时检测系统的研究[J]. 光学学报, 2005, 25(10): 1343-1346.

3 Zhao Yong, Zhang Bo, Liao Yanbiao, *et al.*. Salinity measurement based on position sensitive detector and optical technology[J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23(11): 1379-1383.
赵 勇,张 博,廖延彪,等. 基于位置敏感器件的光学法盐度 检测技术研究[J]. 光学学报, 2003, 23(11): 1379-1383.

4 Niu Siliang, Liao Yi, Rao Wei, *et al.*. Experimental investigation on antinoise technique of interfermetric fiber Fabry-Pérot sensor system[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(1): 0106003.
牛嗣亮,廖 毅,饶 伟,等. 干涉型光纤法布里-珀罗传感系统 抗噪方法的实验研究[J]. 光学学报, 2012, 32(1): 0106003.

- 5 Li Maohe, Zhang Meidun. Reffractive index measurement with fiber Miehelson interometer [J]. Acta Optica Sinica, 2000, 20(9):1294-1296.
 李毛和,张美敦. 用光纤迈克耳孙干涉仪测量折射率[J]. 光学学 报, 2000, 20(9):1294-1296.
- 6 Hang Qu, Maksim Skorobogatiy. Liquid-core low-refractiveindex-contrast bragg fiber sensor [J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(20): 201114.

7 Li Changhou. UV-VIS Spectrophotometer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 9-15.
李昌厚.紫外可见光分光光度计[M].北京:化学工业出版社, 2005. 9-15.

 8 Xi Changsheng. Determination of Vc with phosphomolybdateblue spectrophotometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 21(5): 723-725.
 奚长生.磷钼蓝分光光度法测定维生素 C[J].光谱学与光谱分析, 2001, 21(5): 723-725.

- 9 Xia Yu, Ying Zhang, Yien Chian Kwok, *et al.*. Highly sensitive photonic crystal fiber based absorption spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B, 2010, 145(1): 110-113.
- Shi Yiwei, Zhou Zhiyun, Tang Xiaoli, *et al.*. Design and fabrication of infrared hollow fibers for spectroscopic gas sensing [J]. J Infrared and Millimeter Waves, 2009, 28(2): 111-114. 石艺尉,周志云,汤晓黎,等.吸收式气敏传感器空芯光纤的设 计和制备[J]. 红外与毫米波学报, 2009, 28(2): 111-114.
- 11 Du Jiuhui, Hou Lantian, Li Shaosheng, *et al.*. Theories and applications on output energy distribution of hollow fiber[J]. Chinese J Lasers, 2004, 31(10): 1261-1265.
 堵久辉,侯蓝田,李绍胜,等. 空芯光纤输出能量分布及其应用的研究[J]. 中国激光, 2004, 31(10): 1261-1265.
- 12 Zhao Huaxin, Jiang Yongxiang, Luo Tianqiong, et al.. Hollow optical fiber sensor based on surface plasmon resonance[J]. Acta Optics Sinica, 2012, 32(6): 0628001. 赵华新,蒋永翔,罗天穹,等. 基于表面等离子体共振原理的空 芯光纤传感器[J]. 光学学报, 2012, 32(6): 0628001.
- 13 Tan Wei, He Yujing, Yang Conghui, et al.. Remote measuring system for infrared spectral features using hollow fiber probe[J]. J Infrared and Millimeter Waves, 2012, 31(2): 148-152.
 谭 伟,何宇靖,杨从辉,等.采用中红外空芯光纤探头的特征 谱遥测系统[J]. 红外与毫米波学报,2012,31(2): 148-152.
- 14 X Yu, Y Sun, G B Ren, et al.. Evanescent field absorption sensor using a pure-silica defected-core photonic crystal fiber[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2008, 20(5): 336-338.
- 15 J Sun, C C Chan. Photonic bandgap fiber for refractive index measurement[J]. Sensors and Actuators B, 2007, 128(1):

46-50.

- 16 T G Levitskaia, M O' Hara, O B Egorov, et al.. Direct spectrophotometric analysis of Cr(VI) using a liquid waveguide capillary cell [J]. Applied Spectroscopy, 2008, 62 (1): 107-115.
- 17 C Young, S S Kim, B Mizaikoff, et al.. External cavity widely tunable quantum cascade laser based hollow waveguide gas sensors for multianalyte detection[J]. Sensors and Actuators B, 2009, 140(1): 24-28.
- 18 C Charlton, B Temelkuran, B Miaikoff, et al.. Midinfrared sensors meet nanotechnology: trace gas sensing with quantum cascade lasers inside photonic band-gap hollow waveguides[J].

Appl Phys Lett, 2005, 86(19): 194102.

- 19 Zhou Jiaqi, Lu Weijia, Sun Bangshan, et al.. Optimization of hollow fiber as absorption cell for gas sensing[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(2): 0222008. 周佳琦,陆维嘉,孙帮山,等. 空芯光纤气体传感气室的优化设 计[J]. 光学学报, 2012, 32(2): 0222008.
- 20 Yuji Matsuura, Mitsunori Saito, Mistunobu Miyagi, *et al.*. Loss characteristics of circular hollow waveguides for incoherent infrared light[J]. J Opt Soc Am A, 1989, 6(3): 423-427.
- 21 Edward D Palik. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. Florida: Academic Press, 1985

栏目编辑: 何卓铭