

# 极大倾斜角度光纤光栅 pH 值传感器及其增敏研究

罗彬彬<sup>1,2,3</sup>, 邹文根<sup>1,2</sup>, 赵明富<sup>1,2</sup>, 石胜辉<sup>1,2</sup>, 邹 雪<sup>1,2</sup>,

汤 斌<sup>1,2</sup>, 刘 永<sup>3</sup>, 周 慧<sup>1,2</sup>, 李成成<sup>1,2</sup>, 田 霞<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>重庆理工大学重庆市光纤传感与光电检测重点实验室, 重庆 400054;

<sup>2</sup>重庆理工大学电气与工程学院, 重庆 400054;

<sup>3</sup>电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054

**摘要** 针对光纤光栅 pH 值传感器的响应灵敏度低、交叉敏感等问题, 提出了一种包覆 pH 值敏感型智能水凝胶的极大倾斜角度光纤光栅(Ex-TFG)pH 值传感器。理论上研究了 Ex-TFG pH 值传感器的响应原理, 分析了影响传感器灵敏度的因素, 提出了提高测量灵敏度的方法。结合 pH 值敏感型智能水凝胶独特的响应特性设计和制作了传感器, 并进行了相应的实验研究。实验结果表明, 相对基于光纤布拉格光栅和长周期光纤光栅的 pH 传感器, 基于 Ex-TFG 的 pH 值传感器可有效提高对 pH 值的响应灵敏度(最大可达  $-0.718 \text{ nm/pH}$ ), 并且可以扩大 pH 值的检测范围。通过增加水凝胶的包覆厚度, 可增加 pH 值传感器的测量灵敏度。

**关键词** 光纤光学; 传感器; pH 值; 极大倾斜角度; 光纤光栅; 智能水凝胶; 灵敏度

**中图分类号** TN253 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201737.0106009

## pH Sensor Based on Fiber Grating with Extremely Large Tilt Angle and Its Sensitivity Enhancement

Luo Binbin<sup>1,2,3</sup>, Zou Wengen<sup>1,2</sup>, Zhao Mingfu<sup>1,2</sup>, Shi Shenghui<sup>1,2</sup>, Zou Xue<sup>1,2</sup>,

Tang Bin<sup>1,2</sup>, Liu Yong<sup>3</sup>, Zhou Hui<sup>1,2</sup>, Li Chengcheng<sup>1,2</sup>, Tian Xia<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Optical Fiber Sensor and Photoelectric Detection, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

<sup>2</sup>School of Electrical and Electronic Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

<sup>3</sup>School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

**Abstract** Aiming at the low response sensitivity and the cross sensitivity of fiber grating pH sensors, a pH sensor based on fiber grating with extremely large tilt angle (Ex-TFG) is proposed, and the sensor is coated with pH sensitive intelligent hydrogel. The responsive mechanism of the Ex-TFG pH sensor is studied theoretically, factors affecting the sensor sensitivity are analyzed, and a method to improve the measurement sensitivity is presented. Combined with the unique response performance of pH sensitive intelligent hydrogel, sensors are designed and fabricated, and corresponding experiments are conducted as well. The experimental results show that, compared with the pH sensors based on fiber Bragg grating and long period fiber grating, the pH sensor based on Ex-TFG can effectively improve the pH response sensitivity (with maximum of  $-0.718 \text{ nm/pH}$ ) and expand the pH detection range. The measurement sensitivity of the pH sensor can be enhanced when we increase the coating thickness of hydrogel.

**Key words** fiber optics; sensors; pH value; extremely large tilt angle; fiber grating; intelligent hydrogels; sensitivity

**OCIS codes** 060.2370; 060.3735; 280.4788

**收稿日期:** 2016-08-17; **收到修改稿日期:** 2016-09-08

**基金项目:** 国家自然科学基金(61505017, 51276209, 61327004, 61421002)、重庆市科委基础与前沿研究项目(cstc2014jcyjA0081)、重庆市教委科学技术研究项目(KJ1400942)、重庆理工大学研究生创新基金(YCX2015221)

**作者简介:** 罗彬彬(1981—), 男, 博士, 副教授, 主要从事光纤传感技术方面的研究。E-mail: luobinbin@cqu.edu.cn

# 1 引 言

pH 值是表示溶液酸碱度的重要理化参数,pH 值的监测在环境科学、生物化学、临床医学和工农业生产等领域具有重要意义<sup>[1-2]</sup>。传统的 pH 值检测方法包括试纸比对法、指示剂分析法和电化学方法等。试纸比对法精度不高,指示剂分析法和电化学方法的分析过程繁琐、响应时间长,分析仪器的结构复杂、测量基体的体积大,难以满足远距离在线检测微环境的需要,也难以适应电磁干扰、腐蚀等较恶劣的环境。为了克服传统 pH 值检测方法的缺点,研究人员提出了基于光纤技术的 pH 值传感技术<sup>[3-4]</sup>。光纤 pH 值传感器具有体积小、重量轻、抗电磁干扰、耐高温、耐腐蚀等优点,并且可实现多点及光纤网络化传感。但是,大多数光纤 pH 值传感器是基于光强调制解调方法,易受光源功率波动、光纤弯曲及 pH 敏感材料的固定情况等因素的影响,灵敏度低,检测范围小<sup>[3,5]</sup>。光纤光栅传感器不仅具有光纤的优良特性,而且对温度、应力及应变等参数比较敏感。杨猛等<sup>[6]</sup>研究了 pH 值敏感型智能水凝胶的响应特性,认为 pH 值敏感型水凝胶的体积相变与水凝胶黏度和溶液 pH 值有关。Shivananju 等<sup>[7]</sup>使用单层水凝胶包覆光纤布拉格光栅(FBG),制作了基于 FBG 的 pH 值传感器,该传感器结构简单,但是响应灵敏度较低(3 pm/pH),pH 值检测范围为 6~9。Corres 等<sup>[8-9]</sup>研究了基于水凝胶包覆的长周期光纤光栅(LPFG)pH 值传感器,其响应灵敏度为 0.67 nm/pH,pH 值的检测范围为 4~8。但是,上述研究未解决 LPFG 的 pH 值灵敏度对温度和弯曲度的交叉敏感问题<sup>[10]</sup>。针对这一问题,提出了一种极大倾斜角度光纤光栅(Ex-TFG)pH 值传感器,其倾斜角度约为 81°,对该传感器的原理及特性进行了分析,并通过实验研究了 pH 值敏感型智能水凝胶包覆的 Ex-TFG pH 值传感器的响应特性。

## 2 理论模型

### 2.1 Ex-TFG pH 值传感器的原理及特性

Ex-TFG 的光耦合原理如图 1(a)所示。大角度倾斜光栅条纹可将符合谐振条件的纤芯模耦合到前向高阶包层模。由于 Ex-TFG 在轴向的光栅周期约为 32 μm,因此 Ex-TFG 可视为周期很短的 LPFG。但是,极大倾斜角度光栅条纹导致光栅截面不对称,使得 Ex-TFG 的每个耦合包层模都具有快、慢轴 2 个简并模式<sup>[11-12]</sup>。利用光纤偏振控制器(PC),分别激发快、慢轴模式或同时激发 2 个简并模式,Ex-TFG 在通信波段的传输光谱如图 1(b)所示。根据 Ex-TFG 的相位匹配条件,得到谐振公式为<sup>[13]</sup>

$$\lambda_{\text{res}} = (n_{\text{eff}}^{\text{co}} - n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}) \frac{\Lambda_G}{\cos \theta}, \quad i = \text{TE or TM}, \quad (1)$$

式中  $\lambda_{\text{res}}$  为谐振波长; $n_{\text{eff}}^{\text{co}}$ 、 $n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}$  分别为纤芯基模和  $m$  阶 TE/TM 包层模的有效折射率; $\Lambda_G$ 、 $\theta$  分别为原始光栅周期和光栅倾斜角度。轴向光栅周期  $\Lambda = \frac{\Lambda_G}{\cos \theta}$ ,因此(1)式可改写为

$$\lambda_{\text{res}} = (n_{\text{eff}}^{\text{co}} - n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}) \Lambda. \quad (2)$$

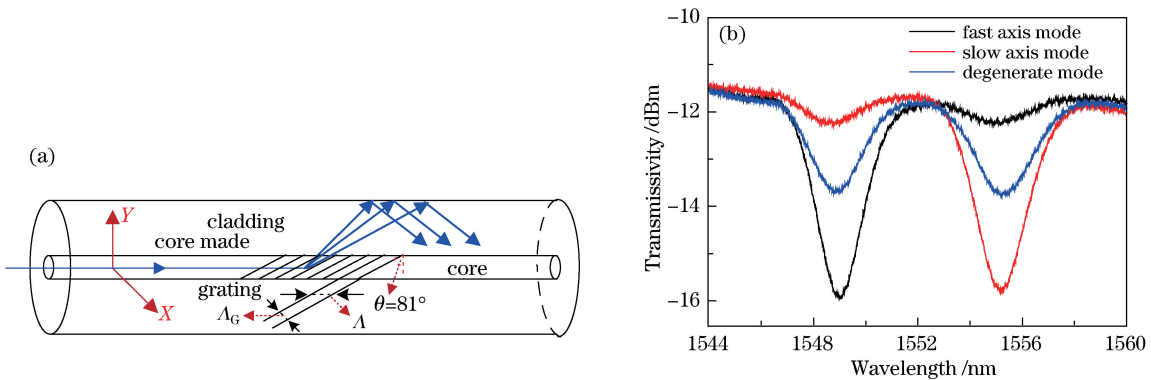


图 1 (a) Ex-TFG 的光耦合原理; (b) Ex-TFG 在通信波段的透射光谱

Fig. 1 (a) Light coupling mechanism of Ex-TFG; (b) transmission spectra in communication band of Ex-TFG

由弹性力学和弹光效应可知,  $n_{\text{eff}}^{\text{co}}$ 、 $n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}$  及  $\Lambda$  都是光栅轴向应变  $\epsilon$  的函数, 当光纤发生轴向应变时, 弹光效应将引起纤芯和包层有效折射率的变化。将(2)式对  $\epsilon$  求导可得

$$\frac{d\lambda_{\text{res}}}{d\epsilon} = \left( \frac{dn_{\text{eff}}^{\text{co}}}{d\epsilon} - \frac{dn_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}}{d\epsilon} \right) \Lambda + (n_{\text{eff}}^{\text{co}} - n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}) \frac{d\Lambda}{d\epsilon} \quad (3)$$

考虑到光纤的模式色散和波导色散<sup>[10,14]</sup>, 传感器的应变灵敏度  $K_{\text{strain}}$  可表示为

$$K_{\text{strain}} = \frac{d\lambda_{\text{res}}}{d\epsilon} = \lambda_{\text{res}}^m \gamma^m (1 + \Gamma_{\text{strain}}^m), \quad (4)$$

式中  $\gamma^m$  为光纤波导色散因子,  $\gamma^m = \left[ 1 - \frac{\lambda_{\text{res}}}{n_{\text{eff}}^{\text{co}} - n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}} \times \frac{d(n_{\text{eff}}^{\text{co}} - n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m})}{d\lambda} \right]^{-1}$ ;  $\Gamma_{\text{strain}}^m$  为应变灵敏度因子,  $\Gamma_{\text{strain}}^m =$

$\frac{\xi^{\text{co}} n_{\text{eff}}^{\text{co}} - \xi^{\text{cl},m} n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}}{n_{\text{eff}}^{\text{co}} - n_{i,\text{eff}}^{\text{cl},m}}$ , 其中  $\xi^{\text{co}}$ 、 $\xi^{\text{cl},m}$  分别为基模和  $m$  阶包层模的弹光系数。可见, 谐振波长的应变灵敏度  $K_{\text{strain}}$

受  $\gamma^m$  和  $\Gamma_{\text{strain}}^m$  的影响,  $\gamma^m$ 、 $\Gamma_{\text{strain}}^m$  与包层模的阶次  $m$  密切相关,  $\Gamma_{\text{strain}}^m$  主要由  $\xi^{\text{co}}$ 、 $\xi^{\text{cl},m}$  决定。因此, 将 pH 值敏感型智能水凝胶涂覆于 Ex-TFG 表面, 不同 pH 值溶液引起的水凝胶体积的溶胀效应使得 Ex-TFG 产生不同的轴向应变, 从而改变了纤芯基模到高阶包层模的耦合条件, 最终导致谐振波长产生漂移。

此外, Zhou 等<sup>[12-13,15]</sup> 的研究表明, 与基于 FBG 和 LPFG 的 pH 值传感器相比, Ex-TFG pH 值传感器具有更高的应变灵敏度(C 波段和 L 波段的包层模谐振可达  $-1.4 \text{ pm}/\mu\epsilon$ ), 因此理论上可获得更高的 pH 值检测灵敏度; Ex-TFG 比 LPFG 具有更窄的光谱带宽(2~3 nm), 因此 Ex-TFG pH 值传感器测量比 LPFG pH 值传感器测量具有更高的品质因数; 同时, Ex-TFG pH 值传感器具有可与 FBG pH 值传感器相媲美的极低的温度系数(4~7  $\text{pm}/^\circ\text{C}$ ), 避免了温度交叉敏感问题。

## 2.2 Ex-TFG pH 值传感器增敏原理

Sutapu 等<sup>[16-17]</sup> 研究了包覆水凝胶的石英单模光纤的应变特性, 分析了水凝胶的溶胀力学特性, 得到作用于光纤上的应变为

$$\epsilon = \delta \frac{[(D/2)^2 - r^2] Y_{\text{H}}}{r^2 Y_{\text{F}}}, \quad (5)$$

式中  $\delta$  为引入的与 pH 值相关的应力常数,  $r$  为光纤包层的半径,  $D$  为包覆水凝胶后的光纤直径,  $Y_{\text{H}}$  和  $Y_{\text{F}}$  分别为水凝胶和光纤的杨氏模量。将石英单模光纤的参数  $r = 62.5 \mu\text{m}$ 、 $Y_{\text{F}} = 73 \text{ GPa}$  和  $Y_{\text{H}} = 0.29 \text{ MPa}$  代入(5)式, 得到光纤的轴向应变参量  $\epsilon/\delta$  随包覆水凝胶后的光纤直径  $D$  的变化曲线如图 2(a) 所示。由图 2(a) 可见,  $\epsilon/\delta$  随着水凝胶涂覆厚度的增大而增大, 二者呈非线性关系。因此, 可通过增加涂覆在 Ex-TFG 表面的水凝胶厚度对传感器进行增敏, 增敏应变传感器原理示意图如图 2(b) 所示。

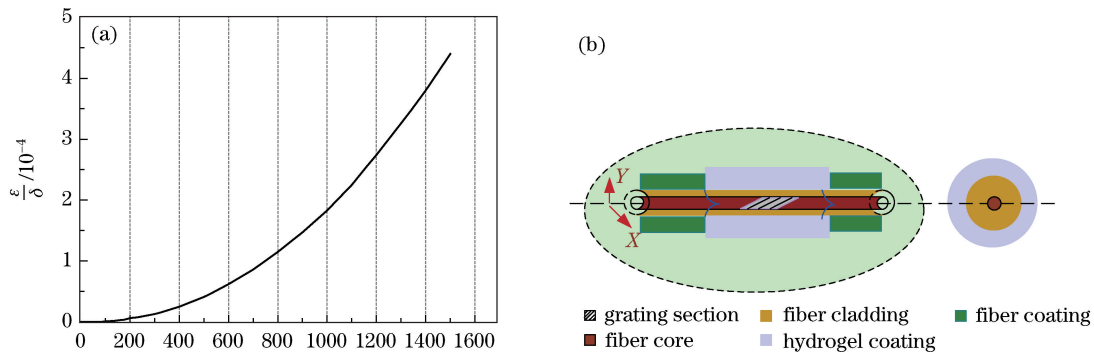


图 2 (a) 光纤轴向应变参量  $\epsilon/\delta$  与包覆水凝胶后的光纤直径  $D$  的关系; (b) 增敏应变传感器原理示意图  
Fig. 2 (a) Relationship between fiber axial strain parameter and diameter  $D$  of fiber coated with hydrogel;  
(b) principle diagram of sensitization strain sensor

### 3 Ex-TFG pH 值传感器的制作与实验

#### 3.1 Ex-TFG 的制作

利用倍频氩离子激光器(波长为 244 nm,功率为 150 nW)和扫描掩模技术在石英单模光纤(SMF-28)上写入光栅<sup>[12]</sup>,光纤的纤芯直径为 8.2  $\mu\text{m}$ ,包层直径为  $125.0 \pm 0.7 \mu\text{m}$ ,涂覆层直径为  $242 \pm 5 \mu\text{m}$ 。首先对光纤进行载氢处理,以增加掺锗纤芯的光敏性。所使用的高精度振幅掩模板长度为 3 cm,周期为 6.6  $\mu\text{m}$ 。为获得角度约为  $81^\circ$  的倾斜光栅条纹,写入光栅时应使振幅掩模板与光纤轴向呈  $78^\circ$  夹角,扫描长度为 15 mm (即对应的光栅长度为 15 mm)。Ex-TFG 制作完成后,将其放置在  $80^\circ\text{C}$  的环境中进行约 24 h 退火处理,以确保 Ex-TFG 具有稳定的光谱特性。

#### 3.2 Ex-TFG pH 值传感器的制作

pH 值敏感型水凝胶主要由单体、交联剂和光引发剂组成。配置水凝胶所需要的药品包括丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯和安息香双甲醚。实验仪器包括电子天平(JA2003A)、超声波清洗机(SB-80)、多参数测试仪(SG78)、紫外光源(USHIO SP-7)和光纤熔接机(TYPE-81C),测试系统包括精密端面耦合系统(MBT401/M)和光纤光栅传感解调系统(MOI-SM125,波长范围为 1510~1590 nm,扫描频率为 1 Hz,波长精度为 1 pm)。

将 1.1 g 丙烯酸、8.4 g 甲基丙烯酸羟乙酯、0.1 g 二甲基丙烯酸乙二醇酯和 0.3 g 安息香双甲醚混合,利用超声波震荡 30 min 将溶液完全混合<sup>[18-19]</sup>。将配制好的水凝胶溶液涂覆在 Ex-TFG 表面,涂覆过程分 4 个步骤:1)光栅区表面预处理,先在 Ex-TFG 表面涂覆一层较薄的凝胶,用紫外光照射,使其固定在 Ex-TFG 表面;2)在高温下把伸缩管拉伸为不同直径的空心管;3)将经过步骤 1)处理的 Ex-TFG 穿过不同直径的管套,并固定在精密端面耦合平台上,通过微调精密端面耦合平台两端的三轴调整架使光栅区域位于空心管套的中间位置,向管套中注入水凝胶溶液,然后用紫外光照射,使水凝胶固定在光栅表面;4)待凝胶固定在光栅表面后,去除空心管套,再用体视显微镜观察表面,在水凝胶不均匀处再次涂覆水凝胶。图 3(a)~(d)为不同包覆厚度的 Ex-TFG pH 值传感器体视显微镜图像。此外,剩余的水凝胶在密封、避光且温度为  $4^\circ\text{C}$  的条件下储藏。

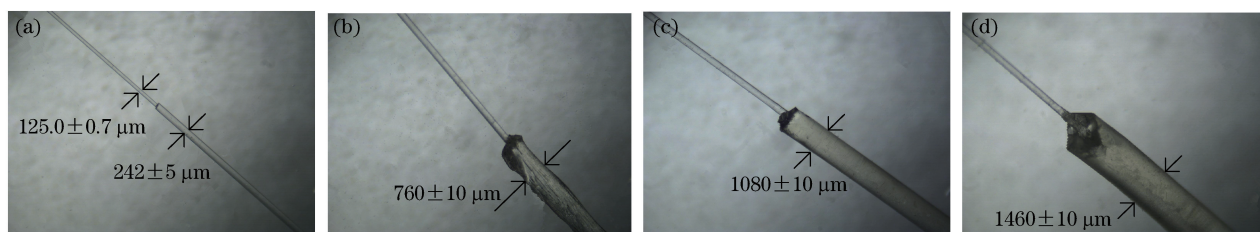


图 3 不同包覆厚度的 Ex-TFG pH 值传感器的体视显微镜图像。(a) 未涂覆; (b)  $D=760 \mu\text{m}$ ; (c)  $D=1080 \mu\text{m}$ ; (d)  $D=1460 \mu\text{m}$

Fig. 3 Stereo microscope images of Ex-TFG pH sensors with different coating thicknesses. (a) Uncoated; (b)  $D=760 \mu\text{m}$ ; (c)  $D=1080 \mu\text{m}$ ; (d)  $D=1460 \mu\text{m}$

Johnson 等<sup>[18]</sup>对 Ex-TFG pH 值敏感型传感器进行了研究,得到智能型水凝胶的杨氏模量与聚合时间  $T$  的关系,如图 4(a) 所示。图 4(b)为智能型水凝胶在紫外光照射下的散热量与照射时间的关系,可见大约照射 4 min 后其热流量达到最大,此时交联度。在传感器的制作过程中,配置水凝胶的杨氏模量在 3~5 min 内达到最大,5 min 以后的数值基本保持不变,说明该水凝胶先膨胀,然后达到溶胀平衡状态,与图 4 的结果吻合。另外,水凝胶溶液均匀地涂覆在 Ex-TFG 表面后,利用紫外光照射改变水凝胶的交联状态时,每次的照射时间应约为 4 min,避免因照射时间过长而使水凝胶的交联度降低。

#### 3.3 Ex-TFG pH 值传感器实验平台

Ex-TFG pH 值传感器实验装置示意图如图 5 所示,光纤光栅传感解调系统(MOI-SM125,波长精度为 1 pm)中集成了扫频激光光源(光源波长范围为 1510~1590 nm,重复频率为 1 Hz)。光从通道 CH2 输出,注入到单模光纤,单模光纤与光纤隔离器连接,以避免背向散射光和反射光对光源稳定性的影响;光纤隔离器出射的光经过线起偏器和偏振控制器(PC)以产生线偏振光,PC 控制线偏振光在 Ex-TFG 的快轴全激励模式(即慢轴模式被完全抑制)工作;Ex-TFG pH 值传感器水平放置于精密端面耦合平台上,以有效减小小传

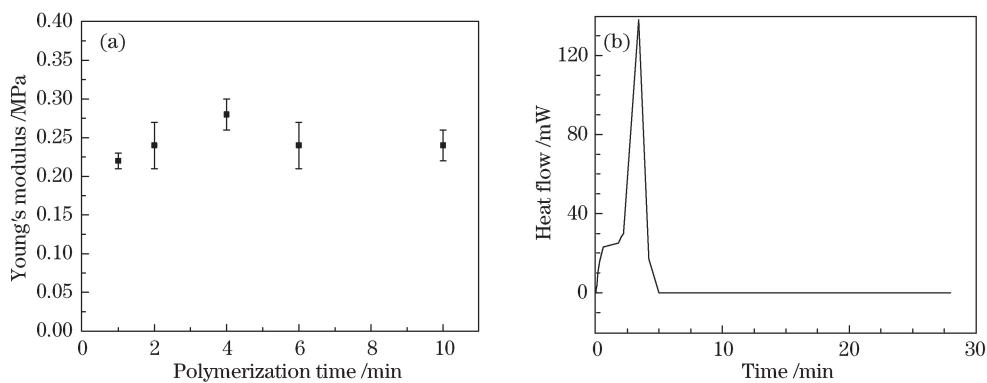


图 4 (a) 智能型水凝胶的杨氏模量与聚合时间的关系; (b) 智能型水凝胶在紫外光照射下散热量与照射时间的关系<sup>[16]</sup>

Fig. 4 (a) Relationship between Young's modulus and polymerization time of intelligent hydrogel;

(b) relationship between crosslinking degree and irradiation time of intelligent hydrogel under ultraviolet irradiation<sup>[16]</sup>

传感器的弯曲对实验结果产生的影响;传感器的传输光谱通过单模光纤传输到光纤光栅解调系统的另一个通道 CH1,解调后的光谱通过线缆传输到计算机上进行实时显示。

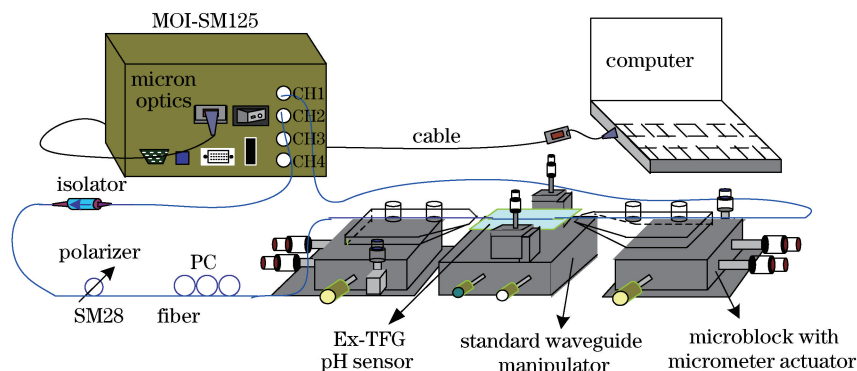


图 5 Ex-TFG pH 值传感器实验装置示意图

Fig. 5 Diagram of experimental setup of Ex-TFG pH sensor

#### 4 分析与讨论

水凝胶溶胀率  $R_{SR} = \text{水凝胶湿重} - \text{水凝胶干重} / \text{水凝胶干重}$ 。将一水柠檬酸( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )和十二水磷酸氢二钠( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ )滴入去离子水中,再通过酸碱平衡调配具有不同 pH 值的溶液,取 7 块形状、质量都相同的水凝胶置于 pH 值为 2~8 的不同溶液中,在室温条件下使用具有不同 pH 值的溶液浸泡水凝胶 30 min,使其充分溶胀并且达到平衡状态,除去表面残留的溶液,再计算不同 pH 条件下水凝胶的  $R_{SR}$ 。5 次实验测试得到的  $R_{SR}$  平均值如表 1 所示。由表 1 可以看出,pH 值为 2~5 时水凝胶  $R_{SR}$  增速较慢,pH 值为 6~8 时  $R_{SR}$  增速变快。此外,当溶液 pH 值超过 10 之后,水凝胶易溶胀裂开,导致 Ex-TFG 易折断。当 Ex-TFG pH 值传感器中的光纤直径  $D = 760 \mu m$  时,传感器在 L 波段谐振波长(约为 1580 nm)的蓝移量及水凝胶的溶胀率随 pH 值的变化如图 6 所示。可以看出,Ex-TFG pH 值传感器的谐振波长随着 pH 值的增大发生蓝移,这是由于 Ex-TFG 的应变灵敏度为负,当 pH 值增大时,水凝胶的溶胀率增大,作用在 Ex-TFG 轴上的应力也随之增大,从而使得谐振光谱产生约为 1.025 nm 的蓝移;谐振波长在 pH 值为 2~5 时的蓝移速率比 pH > 6 时要小,这是由于该水凝胶溶胀特性与溶液 pH 值有关(表 1),pH > 6 时水凝胶溶胀作用在轴上的应力变化比 pH < 6 时要大。换言之,Ex-TFG pH 值传感器在 pH 值为 6~8 时具有更高的灵敏度。

表 1 水凝胶在不同 pH 溶液中的溶胀率  $R_{SR}$

Table 1 Swelling ratio  $R_{SR}$  of hydrogels in liquid with different pH values

pH value	2.061	3.041	3.930	5.009	5.937	6.913	7.920
$R_{SR} / \%$	38.9	44.7	58.1	92.5	143.9	186.5	261.5

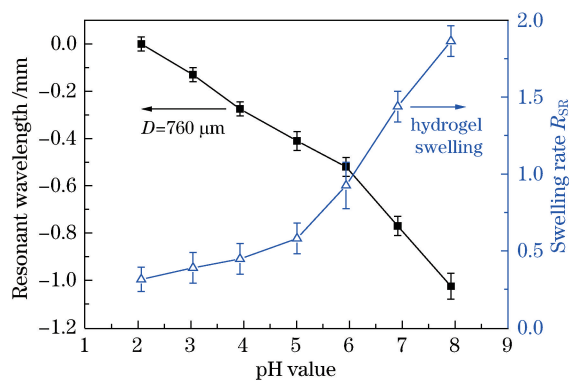


图 6 Ex-TFG pH 值传感器的谐振波长及水凝胶的溶胀率随 pH 值的变化

Fig. 6 Variations in resonant wavelength and hydrogel swelling rate of Ex-TFG PH sensor with pH value

为了证明 Ex-TFG pH 值传感器的谐振波长产生的 1.2 nm 的蓝移主要是由水凝胶溶胀对光纤光栅产生的应变引起的,利用 Ex-TFG pH 值传感器测试所配制的 pH 值溶液,当 pH 值从 2 增大到 8 时,Ex-TFG 波长红移了约 0.25 nm。由于 Ex-TFG 的折射率灵敏度为正(单位折射率为 180 nm<sup>[12]</sup>),根据理论计算,当 pH 值从 2 增大至 8 时,谐振波长的红移量应为 0.234 nm。可见,实验结果与理论分析基本吻合,谐振波长产生 1.2 nm 的蓝移不是由 pH 值溶液折射率的微小变化导致的。测试水凝胶折射率的实验步骤为:剪取厚度为 2 mm(面积为 1 cm×1 cm)的水凝胶材料,将其置于室温下的不同 pH 值溶液中,待水凝胶溶胀达到平衡状态后将其取出,用滤纸吸干表面的水分,使用 WYV 型 V 棱镜折射仪测试水凝胶折射率。实验中发现当水凝胶的 pH 值从 2 增加至 8 时,溶胀平衡后的折射率从 1.4288 增加至 1.4300,水凝胶的折射率变化也会引起 Ex-TFG pH 值传感器谐振波长的红移,而非蓝移。综上所述,谐振波长产生的 1.2 nm 蓝移不是由 pH 值溶液折射率变化引起的,也不是由水凝胶材料折射率的微小变化导致的,而主要是由水凝胶溶胀对光纤光栅产生的应变引起的。

为了研究传感器的可重复性,对  $D=760\ \mu\text{m}$  的 Ex-TFG pH 值传感器进行了 3 次重复实验,每次都进行 pH 值由低到高的测试实验。实验中,每测试完一组 pH 值后均使用去离子水冲洗传感器,并将传感器在室温条件下(28 °C)放置 8 h,使水凝胶自然收缩到初始状态,再进行下一次测试,实验结果如图 7 所示。由此可见,与第 1 次测试结果相比,第 2 次和第 3 次测试中谐振波长的蓝移量减小,灵敏度降低,这是由于水凝胶反复溶胀收缩,凝胶网络交联点减少,网络结构发生改变,从而降低了水凝胶的力学特性。实验中,使用多参数测试仪(SG78)测定 pH 值溶液的折射率( $n_{\text{pH}}$ ),结果如图 7 中半黑圆点所示,可以看出  $n_{\text{pH}}$  的变化范围很小,因此可以忽略 pH 值溶液折射率的变化对实验结果的影响。

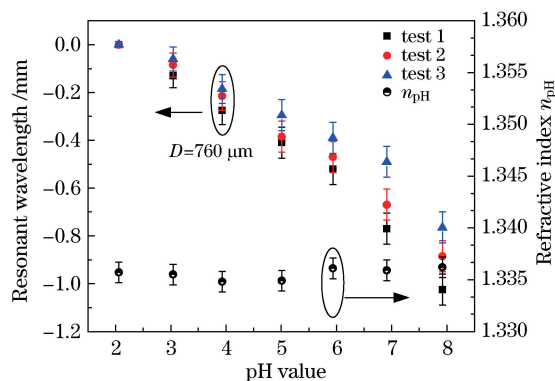


图 7 Ex-TFG pH 值传感器的重复测试实验结果

Fig. 7 Results of repeat experiments for Ex-TFG pH sensor

为了研究传感器覆盖水凝胶的厚度对传感器 pH 值灵敏度的影响,实验中改变光栅涂覆的次数,制作了不同涂覆厚度的 Ex-TFG pH 值传感器,其体视显微镜图像如图 3 所示。图 8(a)为覆盖水凝胶后, $D=1080\ \mu\text{m}$  时 Ex-TFG pH 值传感器的透射光谱随溶液 pH 值的变化。比较图 7、8 可以发现,当 pH 值由 2 增加至 8 时,

$D=1080\ \mu\text{m}$ 对应的 Ex-TFG pH 值传感器的蓝移量约为  $2.235\ \text{nm}$ ;当  $D=760\ \mu\text{m}$  时,pH 值由 2 增加至 8 时对应的蓝移量约为  $1.025\ \text{nm}$ 。说明当 pH 值由低到高增大时,作用在 Ex-TFG 轴上的应力不仅与水凝胶的溶胀率有关,也与水凝胶包覆的厚度有关。

图 8(b)为对包覆水凝胶后直径为  $760,1080,1460\ \mu\text{m}$  的 Ex-TFG pH 值传感器增敏的测试结果。由此可见,传感器谐振波长的蓝移量随水凝胶包覆的厚度增大而增大,且传感器在 pH 值为  $2\sim 6$  和  $6\sim 8$  的区间内对 pH 值的响应都具有较高的线性度。分别在这 2 个 pH 值区间内进行线性拟合,得到 3 个不同直径的传感器在 pH 值为  $2\sim 6$  区间内的灵敏度分别为  $-0.13569, -0.36918, -0.51022\ \text{nm}/\text{pH}$ ;在 pH 值为  $6\sim 8$  区间的灵敏度分别为  $-0.25466, -0.40498, -0.71848\ \text{nm}/\text{pH}$ ,6 组拟合直线的相关系数  $R^2$  的范围为  $0.95114\sim 0.99918$ 。因此,增加水凝胶的厚度可有效提高传感器的响应灵敏度,该结果符合传感器增敏原理,即增加水凝胶涂覆的厚度后,水凝胶溶胀作用在 Ex-TFG 轴向上的应力越大,传感器的 pH 值灵敏度越高。随着包覆水凝胶厚度的增加,传感器的响应时间变长( $4\sim 6\ \text{min}$ ),导致这种现象的原因可能是水凝胶越厚,达到溶胀平衡需要的时间越长。

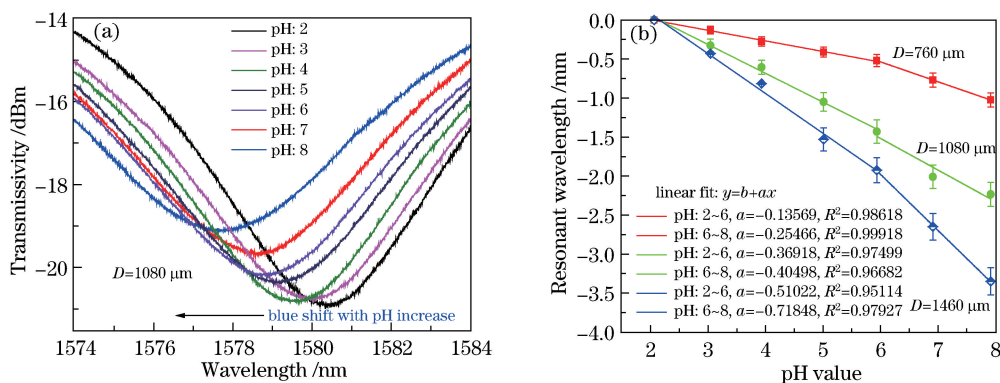


图 8 (a)  $D=1080\ \mu\text{m}$  时 Ex-TFG pH 值传感器的透射光谱随溶液 pH 值的变化;

(b) 直径为  $760,1080,1460\ \mu\text{m}$  的 Ex-TFG pH 值传感器的谐振波长随溶液 pH 值的变化

Fig. 8 (a) Variation in transmission spectra of Ex-TFG pH sensor with pH value of solution when  $D=1080\ \mu\text{m}$ ;

(b) variation in resonant wavelength shift of Ex-TFG pH sensor with pH value of solution ( $D=760, 1080, 1460\ \mu\text{m}$ )

## 5 结 论

提出了以 pH 值敏感型智能水凝胶为敏感膜的 Ex-TFG pH 值传感器,相对于基于 FBG 和 LPFG 的 pH 值传感器,所提出的传感器提升了 pH 值的响应灵敏度,扩大了检测范围。实验研究表明,在涂覆相同厚度水凝胶的条件下,传感器在  $\text{pH}>6$  时的灵敏度大于 pH 为  $2\sim 5$  时的灵敏度,且传感器的可重复性较好;制作 Ex-TFG pH 值传感器时,增加水凝胶涂覆的厚度可有效提高传感器的 pH 值灵敏度,当传感器直径为  $1460\ \mu\text{m}$  时,在 pH 值为  $6\sim 8$  的范围内,灵敏度可达  $-0.718\ \text{nm}/\text{pH}$ ,但传感器的响应时间也会变长。受 Ex-TFG 写入、传感器的制作和实验条件等因素的影响,水凝胶的最佳配制比以及传感器的最佳厚度有待进一步的研究。

## 6 致 谢

感谢英国 Aston 大学光子技术研究所的张琳教授和闫志君博士提供了制作极大倾斜角度光纤光栅的相关设备及测试等技术支持。

## 参 考 文 献

- [1] Martz T R, Carr J J, French C R, *et al.* A submersible autonomous sensor for spectrophotometric pH measurements of natural waters[J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(8): 1844-1850.
- [2] Singh S, Gupta B D. Fabrication and characterization of a highly sensitive surfaceplasmon resonance based fiber optic

- pH sensor utilizing high index layer and smart hydrogel[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 173: 268-273.
- [ 3 ] Shao L Y, Yin M J, Tam H Y, *et al.* Fiber optic pH sensor with self-assembled polymer multilayer nanocoatings[J]. *Sensors*, 2013, 13(2): 1425-1434.
- [ 4 ] Rindorf L, Jensen J B, Dufva M, *et al.* Photonic crystal fiber long-period gratings for biochemical sensing[J]. *Optics Express*, 2006, 14(18): 8224-8231.
- [ 5 ] Sharma N K, Gupta B D. Fabrication and characterization of pH sensor based on side polished single mode optical fiber [J]. *Optics Communications*, 2003, 216(4): 299-303.
- [ 6 ] Yang Meng, Zhou Shubai, Liu Fengqi. Research progress on intelligent hydrogel [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2015, 23(1): 66-71.  
杨 猛, 周树柏, 刘凤岐. 智能水凝胶的研究进展[J]. *化工科技*, 2015, 23(1): 66-71.
- [ 7 ] Shivananju B N, Priyadarshi M K, Mahapatra D R, *et al.* pH sensing by single and multi-layer hydrogel coated fiber Bragg grating[C]. 1<sup>st</sup> International Symposium on Physics and Technology of Sensors, 2012: 74-78.
- [ 8 ] Corres J M, Matias I R, del Villar I, *et al.* Design of pH sensors in long-period fiber gratings using polymeric nanocoatings[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2007, 7(3): 455-463.
- [ 9 ] Xu Min. Study on PH value, refractive index and humidity sensors based on all optical fiber [D]. Chongqing: Chongqing University, 2010: 20-35.  
徐 敏. 光纤 PH 值/折射率/湿度传感器基础实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010: 20-35.
- [10] Shu X, Zhang L, Bennion I. Sensitivity characteristics of long-period fiber gratings [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2002, 20(2): 255-266.
- [11] Chen Chao, Yang Xianhui, Wang Chuang, *et al.* High-order tilted fiber Bragg gratings carved with femtosecond laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(5): 0506001.  
陈 超, 杨先辉, 王 闯, 等. 飞秒激光刻写高阶倾斜光纤 Bragg 光栅[J]. *光学学报*, 2014, 34(5): 0506001.
- [12] Zhou K, Zhang L, Bennion I, *et al.* Optic sensors of high refractive-index responsivity and low thermal cross sensitivity that use fiber Bragg gratings of  $>80^\circ$  tilted structures[J]. *Optics Letters*, 2006, 31(9): 1193-1195.
- [13] Zhou K, Zhang L, Chen X, *et al.* Low thermal sensitivity grating devices based on ex-45 tilting structure capable of forward-propagating cladding modes coupling[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2006, 24(12): 5087-5094.
- [14] Miao Yinping, Liu Bo, Zhao Qida. Refractive index sensing characteristic of tilted fiber bragg gratings with different cladding-diameters[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(11): 2072-2076.  
苗银萍, 刘 波, 赵启大. 不同包层直径的倾斜光纤光栅折射率传感特性[J]. *光学学报*, 2008, 28(11): 2072-2076.
- [15] Yan Z, Wang H, Wang C, *et al.* Theoretical and experimental analysis of excessively tilted fiber gratings[J]. *Optics Express*, 2016, 24(11): 12107-12115.
- [16] Sutapun B, Tabib-Azar M, Kazemi A. Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, 60(1): 27-34.
- [17] De S K, Aluru N R, Johnson B, *et al.* Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: Models, experiments, and simulations[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2002, 11(5): 544-555.
- [18] Johnson B D, Beebe D J, Crone W C. Effects of swelling on the mechanical properties of a pH-sensitive hydrogel for use in microfluidic devices[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2004, 24(4): 575-581.
- [19] Lu Qiong. Synthesis and properties of poly (hydroxyethyl methacrylate) hydrogel [D]. Guangdong: South China University of Technology, 2005: 20-45.  
卢 琼. 聚甲基丙烯酸羟乙酯水凝胶的合成与改性研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2005: 20-45.