

doi: 10.3788/gzxb20184703.0306003

基于有机聚合物的光纤气体传感器

吴梓楠^{1,2}, 唐冬林¹, 王岩岩², 代志勇²

(1 西南石油大学 机电工程学院 石油天然气装备教育部重点实验室, 成都 610500)

(2 电子科技大学 光电信息学院 光电传感与信息处理重点实验室, 成都 610054)

摘 要:提出了一种有机聚合物敏感结合光波相位检测的光纤气体传感方法并进行了实验验证.利用不同浓度酸性气体作用下,有机聚合物其折射率将发生改变的特性,在光纤法布里-珀罗(Fabry-Perot, F-P)腔中填充有机聚合物薄膜,通过分析光纤 F-P 腔输出的光谱特性,实现对酸性气体浓度高精度测量.实验结果表明,有机聚合物的折射率随被测气体浓度的增加而减小,传感器的系统灵敏度为 $(0.726 \sim 1.006) \times 10^{-2} \text{ cm}/\% \text{ VOL}$, 相位灵敏度为 $1.276 \times 10^{-2} \text{ rad}/\% \text{ VOL}$, 浓度分辨率为 0.783 ppm, 可应用于石油化工领域二氧化碳、硫化氢等酸性气体的高精度测量.

关键词: 气体传感器 F-P 腔; 酸性气体; 有机聚合物; 光纤传感

中图分类号: TN818

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)03-0306003-5

Optical Fiber Gas Sensor Based on Organic Polymer

WU Zi-nan^{1,2}, TANG Dong-lin¹, WANG Yan-yan², DAI Zhi-yong²

(1 Key Laboratory of Petroleum and Natural Gas Equipment, Ministry of Education,

School of Mechatronic Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

(2 Key Laboratory of Photoelectric Sensing and Information Processing, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: An optical fiber gas sensing method was proposed based on the detection of light sensitive phase of light wave combined with organic polymers and the experimental verification was given. When using different concentrations of acid gases to act on the organic polymers, the refractive index of the organic polymer will change. By filling organic polymer film in optical fiber F-P cavity and analyzing the spectral characteristics of fiber F-P cavity output, it can be realized the hydrogen sulfide gas sensing. Experimental results show that accompanied by the increasing of concentration of the gas under the test, the refractive index of organic polymer decreasing. At low concentration, a record $(0.726 \sim 1.006) \times 10^{-2} \text{ cm}/\% \text{ VOL}$ of system resolution is obtained, Phase sensitivity is found to be $1.276 \times 10^{-2} \text{ rad}/\% \text{ VOL}$ and concentration resolution is found to be 0.078ppm. Through this test, it is proved that the possibility of gas sensing by using organic polymer. This system can be applied to high-precision measurement of carbon dioxide, hydrogen sulfide and other gases in the petrochemical field.

Key words: Gas sensor; Fabry-Perot cavity; Acid gas; Mixed organic polymer; Optical fiber sensing

OCIS Codes: 060.2310; 060.2370; 060.5060

0 引言

酸性气体是工业过程中常见的副产品,如硫化氢、二氧化碳、一氧化碳等.硫化氢具有无色、剧毒、强酸性、强腐蚀的特点,在石油化工领域中严重地影响设备和施工人员的安全.2003年12月23日22时15分,中

基金项目:国家自然科学基金(No.41474142)和国家重大研究计划(No.2016ZX05021-005-010HZ)资助

第一作者:吴梓楠(1992-),男,博士研究生,主要研究方向为光纤传感. Email:1442175654@qq.com

导师(通讯作者):代志勇(1970-),男,副教授,博士,主要研究方向为光电传感与信息处理. Email:emzydai@uestc.edu.cn

收稿日期:2017-09-13;录用日期:2017-11-14

<http://www.photon.ac.cn>

石油西南油气田分公司川东北气矿罗家 16 号井在起钻作业中, 突然发生 H_2S 井底溢流, 大量 H_2S 气体从钻具水眼喷出, H_2S 气体浓度一度高达 100 ppm 以上, 有毒的 H_2S 随空气迅速扩散到周边居民区, 短时间造成了大面积的人员和财产损失, 该灾害事故造成 243 人死亡, 4000 多人受伤, 疏散转移 6 万多人, 受灾 9.3 万多人. 研发气体传感器, 并及时检测环境空气中这些有害气体的含量, 对于保障人身安全、保护生态环境、优化工业系统设计等都具有重要意义. 传统的气体检测方法主要有碘量法、分光光度法、汞量法和电化学法等, 虽然这些方法都有各自的优点, 但是都存在灵敏度不高、费时费力、操作繁琐的问题, 尤其不适合现场实时快速检测, 往往难以得到真实的气体浓度数据.

光纤气体传感器具有测量精度高、抗电磁干扰能力强、电绝缘性好、耐腐蚀等诸多优点, 近年得到了大量的研究. 从传感原理上来看, 光纤气体传感器主要包括光谱吸收型、倏逝波型、荧光型和折射率变化型等. 光谱吸收型 H_2S 气体传感器主要是利用共振吸收的原理, 每种物质都有独特的吸收光谱, 可以依据这种原理对物质进行区分和鉴定. 当光源发出的光和 H_2S 气体的吸收光谱相匹配时, H_2S 分子便会吸收入射光束的能量, 依据吸收量的大小就可以测量出 H_2S 气体的浓度信息. 2002 年, 美国的 Phelan R, 等基于光谱吸收法研制出可同时监测二氧化碳以及硫化氢的光学式气体检测仪^[1]. 2006 年, Sanguo Li 等利用波长可调 InGaAsP 分布式反馈 (Distributed Feedback Laser, DFB) 激光器对在 1640nm 的吸收线进行测试, 响应时间小于 5s^[2]. 2015 年, 胡雪蛟等提出了基于可调谐半导体激光器吸收光谱技术 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 的在线 H_2S 测量方法, 系统最快响应时间为 0.25 s, 最大测量误差为 1.3%, 大大提高了 H_2S 检测的响应速度和精度^[3]. 倏逝波型光纤气体传感器是根据倏逝波的特性, 可以利用 H_2S 气体来影响倏逝波, 进而影响波导输出光强度, 通过对输出光强度的检测便可得到 H_2S 气体的浓度信息. 2016 年, 唐东林等采用化学腐蚀法制作了消逝场光谱吸收传感光纤, 以此来进行硫化氢气体浓度检测, 可检测的硫化氢气体浓度最小值为 5.1×10^{-6} ^[4]. 时至今日, 光纤气体传感器已成为硫化氢等酸性气体最为有效的检测方法之一^[5-6].

本文提出了一种基于有机聚合物结合光波相位检测的光纤酸性气体传感器, 利用聚乙烯亚胺 (Polyethyleneimine, PEI) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl Methacrylate, PMMA) 组成的有机聚合物为酸敏材料, 混合比例为在自制的质量分数为 20% 的聚甲基丙烯酸甲酯溶液中添加 2 mL (0.02 g/ml) 的聚乙烯亚胺溶液. 当该聚合物材料与酸性气体接触时, 其折射率会随之发生变化, 引起光纤 F-P 腔中传输光波相位变化, 通过分析光纤 F-P 腔输出光谱特性, 实现对硫化氢等酸性气体的有效探测.

1 理论分析

图 1 是本实验所使用的光纤 F-P 腔传感探头. 图中光纤探头输出端面镀有 8% 的反射膜, 光纤探头和金属发射凹面组成一个 F-P 腔, 由金属反射凹面反射回来的反射光和发出的信号光形成干涉. 图中的镂空金属外壳为中空结构, 待测气体可以通过该外壳出入进出, 与涂抹在金属反射凹面上的有机聚合物发生反应.

根据多光束干涉理论^[5-6]可知, 经金属反射凹面反射回来的光强度为

$$I^{(r)} = \frac{2R \left[1 - \cos \left(\frac{4\pi nh}{\lambda} + \pi \right) \right]}{1 + R^2 - 2R \cos \left(\frac{4\pi nh}{\lambda} + \pi \right)} I^{(i)} \quad (1)$$

式中, $I^{(i)}$ 表示入射光强, h 为光纤探头与金属反射面的距离, n 为腔内有效折射率, R 为有机聚合物的反射率. 其中, 折射率 n 可以分为两部分表示, 一部分是空气的折射率 n_0 , 另一部分是有机聚合物的折射率 $n_{\text{有机}}$. 距离 h 也可以表示为空气中的长度 $L_{\text{空气}}$ 和有机聚合物的厚度 $L_{\text{有机}}$ 之和.

当光在 F-P 腔中传输时, 光程 L 可以表示为

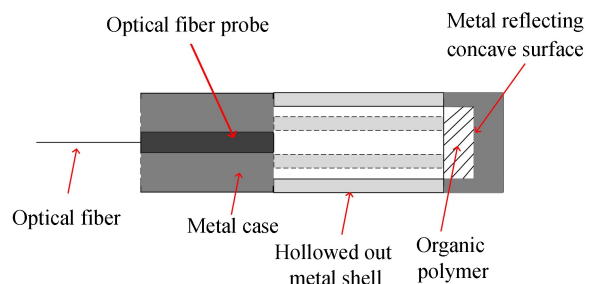


图 1 光纤 F-P 腔传感探头结构
Fig.1 Probestructure of optical fiber F-P cavity

$$L = n_0 \cdot L_{\text{空气}} + n_{\text{有机}} \cdot L_{\text{有机}} \quad (2)$$

从式(1)可知,光的干涉条纹与光程有关,而光程又受到聚合物折射率 $n_{\text{有机}}$ 的调制.由于有机聚合物与酸性气体反应会导致有机聚合物的折射率发生改变,因此,当酸性气体与有机聚合物接触后,其折射率 $n_{\text{有机}}$ 有一个变化 Δn .折射率的变化会导致光传播时相位的变化,进而影响到光的光谱特性.通过对光干涉条纹的调制,就可以得到光的相位的变化,利用 Δn 与相位变化的关系,从而实现酸性气体浓度的测量.

2 实验装置与结果分析

实验系统如图 2.主要包括:放大自发辐射(Amplified Spontaneous Emission, ASE)宽谱光源(FLS-2300B)、环行器、F-P 腔传感头、光谱分析仪(AQ6370C)以及浓度为 20% VOL、40% VOL、60% VOL、80% VOL、100% VOL 的标准二氧化碳气体.二氧化碳与硫化氢同为酸性气体,有着相似的化学性质,同样能够与有机聚合物材料 PMMA 和 PEI 的混合溶液发生酸碱中和反应,且 H_2S 是剧毒气体,考虑到实验室的安全问题,本文使用二氧化碳气体作为被测气体.

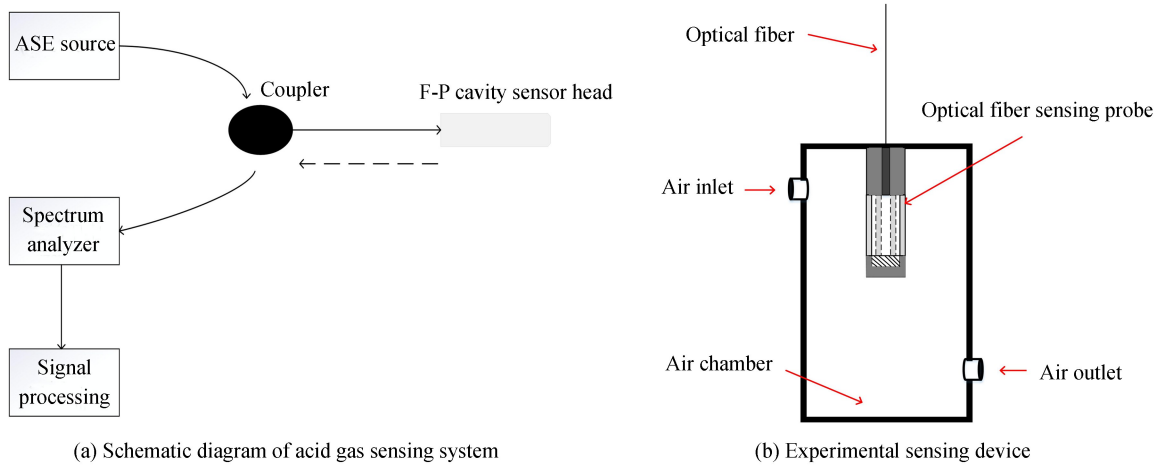


图 2 气体传感系统及实验传感装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of gas sensing system and experimental sensing device

实验采用型号为 FLS-2300B 的 ASE 宽谱激光器作为光源,其产生的低相干光通过耦合器后经光纤传输到光纤探头.实验中测量酸性气体的装置如图 2,气室由密封的不锈钢材料制成,在实验时使用玻璃盖和密封胶密封气室,减小外界灰尘对腔的影响.此外,也可以隔绝气体对人体以及环境的影响,保证实验人员的安全.光纤传感探头如图 1,实验中将其固定在气室中.通过进气口将一定浓度的二氧化碳输入到气室中,金属凹面上的有机聚合物与二氧化碳接触后发生反应.为了测量不同浓度的气体对材料折射率的影响,实验中依次输入浓度为 20% VOL、40% VOL、60% VOL、80% VOL、100% VOL 的二氧化碳气体.每次通入气体 3 分钟后,关闭进气口,待反应稳定后,利用光谱仪记录数据,每个浓度进行多组测量.将记录的原始数据导入到 MATLAB 中进行处理,计算出 F-P 腔干涉仪在每个气体浓度下的光程的数值(表 1).

表 1 不同浓度测量的光程数据

Table 1 Optical path data measured at different concentrations

Gas concentration/(%VOL)	0	20	40	60	80	100
Light path/m	0.010 19	0.009 56	0.009 28	0.009 20	0.009 17	0.009 14

2.1 系统灵敏度

实验系统的灵敏度 s 可以用传感器的输出增量与被测输出增量之比表示,即光程变化与气体浓度变化的比值,根据拟合的光程与气体浓度的关系,可以得到 s 的表达式为

$$s = \frac{\Delta L'}{\Delta C} = -ab \exp(-bx) \quad (3)$$

式中, a 、 b 为常数.本实验中, $a = 0.030 65$, $b = 0.033$.

从图 3 可以看出,随着被测气体浓度的增加,系统灵敏逐渐减小,在气体浓度低于 10% 的时候具有较好的灵敏度,灵敏度可以达到 $1.006 \sim 0.726 \times 10^{-2} \text{ cm}/\% \text{ VOL}$.而在气体浓度较高时,系统灵敏度下降,其原因

可能是气体与有机聚合物的反应是不可逆的,随着气体浓度的增加,有机聚合物和气体反应面积逐渐减小;除此之外,该有机聚合物材料和气体的反应机理导致材料折射率减小,随着折射率的减小,光程也会逐渐减小,这也是灵敏度降低的另一个原因.

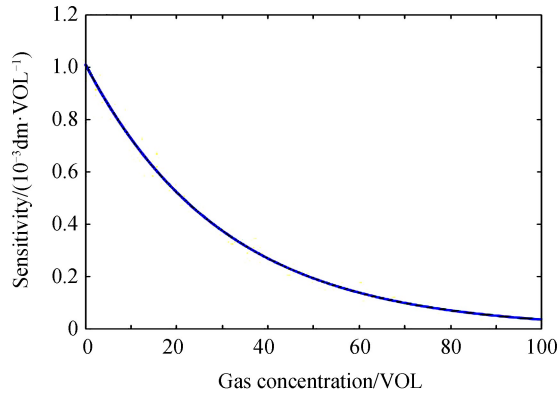


图3 气体浓度与系统灵敏度关系曲线

Fig.3 Relationship between gas concentration and system sensitivity

2.2 相位灵敏度

相位灵敏度定义为相位差的变化量和气体浓度变化量的比值,即

$$M_{\varphi} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta C} \quad (4)$$

式中, $\Delta\varphi = \Delta L \frac{2\pi}{\lambda}$, $\Delta\varphi$ 为相位变化量.

式(4)可以改写为

$$M_{\varphi} = \frac{2\pi \cdot 2 \cdot \Delta n \cdot L_{\text{有机}}}{\lambda \Delta C} \quad (5)$$

根据实验结果,将数据带入到式(5),得到系统的相位灵敏度最高为 $1.276 \times 10^2 \text{ rad}/\% \text{VOL}$.

2.3 浓度分辨率

系统的分辨率定义为在一定的检测范围内,所能检测出的最小输入量变化,这里指的是能检测到的最小气体浓度变化量

$$\Delta C = \frac{\Delta\varphi}{M_{\varphi}} \quad (6)$$

根据文献[7-9]可以知道现在 F-P 的相位分辨率约为 10^{-4} . 又根据上文可知,本系统相位灵敏度最高为 $1.276 \times 10^2 \text{ rad}/\% \text{VOL}$. 因此,可以计算出系统分辨率为 0.783 ppm.

3 结论

研究了一种有机聚合物材料结合光波相位调制的光纤 F-P 腔干涉仪结构,分析了折射率对光谱特性影响的理论模型,利用酸性气体与有机聚合物的反应特性,实现了对酸性气体浓度的高精度、实时测量. 经过计算,系统灵敏度为 $1.006 \sim 0.726 \times 10^{-2} \text{ cm}/\% \text{VOL}$, 相位灵敏度为 $1.276 \times 10^2 \text{ rad}/\% \text{VOL}$, 其浓度分辨率可达到 0.783 ppm. 该系统具有结构简单、响应速度快、易于集成等特点,在未来的工程应用中具有很广阔的前景,特别是在石油行业中,对于探测生产中产生的有毒气体(如硫化氢等)具有很大的优势.

参考文献

- [1] PHELAN R, WELDON V, LYNCH M, *et al.* Simultaneous multi-gas detection with cascaded strongly gain coupled DFB laser by dual wavelength operation[J]. *Electronics Letters*, 2002, **38**(1): 31-32.
- [2] LI San-guo, ZHANG Yan, KOSCICA T, *et al.* Near-infrared fiber optics gas sensor for remote sensing of CH_4 gas in coal mines[C]. SPIE, 2006, **6299**: 62990Q.
- [3] HU Xue-jiao, MO Xiao-bao, QING Shao-xue, *et al.* On-line analysis of hydrogen sulfide in natural gas by laser absorption spectroscopy[J]. *Natural Gas Industry*, 2015, **35**(06): 99-103.
胡雪蛟, 莫小宝, 青绍学, 等. 天然气中硫化氢的激光吸收光谱法在线分析[J]. *天然气工业*, 2015, **35**(06): 99-103.

- [4] CHU Yi-neng, TANG Dong-lin, KE Zhi-jun, *et al.* Preparation of polyethylenimine functionalized multi-walled carbon nanotubes and its adsorption properties for hydrogen sulfide gas[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, **32**(11): 114-117.
出毅能, 唐东林, 柯志军, 等. 聚乙烯亚胺功能化多壁碳纳米管的制备及对硫化氢气体的吸附性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, **32**(11): 114-117.
- [5] BEARDP C, MILLS T N. Extrinsic optical-fiber ultrasound sensor using a thin polymer film as a low-finesse Fabry-Perot interferometer[J]. *Applied Optics*, 1996, **35**(4): 663-675.
- [6] SANTOS J L, LEITE A P. Optical fiber sensing with a low-finesse Fabry-Perot cavity[J]. *Applied Optics*, 1992, **31**(34): 7361-7366.
- [7] YU Qing-xu, JIA Chun-yan. Diaphragm type miniature F-P cavity fiber optic pressure sensor[J]. *Optical Precision Engineering*, 2009, **17**(12): 2887-2892.
于清旭, 贾春艳. 膜片式微型 F-P 腔光纤压力传感器[J]. 光学精密工程, 2009, **17**(12): 2887-2892.
- [8] BU Fan-yun. A kind fiber optic gas sensor based on M-Z Interferometer[D]. Jiangnan University, 2012.
卜凡云. 基于 M-Z 干涉仪的光纤气体传感器[D]. 江苏, 江南大学, 2012.
- [9] HOUBERTZ R, DOMANN G, CRONAUER C, *et al.* Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **442**(1-2): 194-200.
- [10] WANG Hua-ping, XIANG Ping. Optimization design of optical fiber sensors based on strain transfer theory[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2016, **24**(6): 1233-1241.
王花平, 向平. 基于应变传递理论的光纤传感器优化设计[J]. 光学精密工程, 2016, **24**(6): 1233-1241.