

引用格式: CHEN Peng, ZHAO Zhi, ZHAO Dong-dong, *et al.* Detection Method of Dissolved Oxygen Concentration in Water Based on Single Source Frequency Domain Fluorescence Lifetime[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(3): 0330002
陈朋, 赵智, 赵冬冬, 等. 基于单光源频域荧光寿命的水体溶解氧浓度检测方法[J]. 光子学报, 2020, 49(3): 0330002

基于单光源频域荧光寿命的水体溶解氧浓度检测方法

陈朋¹, 赵智², 赵冬冬¹, 韩洋洋², 梁荣华¹

(1 浙江工业大学 计算机科学与技术学院, 杭州 310023)

(2 浙江工业大学 信息工程学院, 杭州 310023)

摘要: 现有的光学溶解氧浓度检测方法中光路及电路结构复杂, 本文提出了一种单路光源的频域荧光寿命的溶解氧检测方法. 采用单路光源的光学结构实现水体溶解氧浓度的检测, 简化了光路及电路结构, 改进了溶解氧浓度检测算法, 降低了整体检测过程的计算量. 设计对比实验对方法进行验证, 实验结果表明: 单光源的频域荧光寿命的检测方法与 DOPI 光学溶解氧分析仪相比, 在 0~9 mg/L 范围内, 实际检测误差降低至 0.04 mg/L; 衡量稳定性的检测标准偏差为 0.007 mg/L, 同比降低了 36%; 采用快速傅里叶变换以及改进的溶解氧浓度计算方法, 配合优化的电路及光路结构, 在达到 90% 稳态时响应时间平均缩短了 12 s, 浓度上升和下降时的响应速度分别提升为 40% 和 28%. 该方法具有较好的检测精度、稳定性以及响应速度.

关键词: 环境光学; 荧光淬灭; 荧光检测; 溶解氧浓度; 频域分析; 快速傅里叶变换; 响应时间

中图分类号: O657

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204903.0330002

Detection Method of Dissolved Oxygen Concentration in Water Based on Single Source Frequency Domain Fluorescence Lifetime

CHEN Peng¹, ZHAO Zhi², ZHAO Dong-dong¹, HAN Yang-yang²,
LIANG Rong-hua¹

(1 College of Computer Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

(2 College of Information and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: To reduce the complex optical path and circuit structure in optical dissolved oxygen concentration detection system, this paper proposes a methodology for detecting dissolved oxygen by frequency-domain fluorescence lifetime. The single-channel light source is used to detect the concentration of dissolved oxygen in water, which simplifies the optical path and circuit structure, improves the dissolved oxygen concentration detection algorithm and enhances the efficiency of inspection process. The effectiveness of the method is evaluated. Comparing with the results from an optical dissolved oxygen analyzer, our proposed method performed better in terms of the detection error (reduced from 0.1 mg/L to 0.04 mg/L in the range of 0~9 mg/L) and the stability (the standard deviation is decreased by 36% to 0.007 mg/L). Leveraging the implementation of a fast Fourier transform-based algorithm, the response time was reduced by an average of 12 seconds as steady state reached 90%, the response speed

基金项目: 国家自然科学基金(No. U1909203), 浙江省属高校基本科研业务费专项资金资助(No. RF-C2019001), 浙江省重点研发计划(No. 2019C01007), 浙江省教育厅一般科研项目(No. GZ18571030014)

第一作者: 陈朋(1981-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为嵌入式系统设计和模式识别. Email: chenpeng@zjut.edu.cn

通讯作者: 赵冬冬(1990-), 男, 讲师, 博士, 主要研究方向为嵌入式系统设计. Email: zhaodd@zjut.edu.cn

收稿日期: 2019-11-23; **录用日期:** 2020-01-13

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

was increased to the percentage of 40% at the rise of concentration and 28% at the fall of concentration separately. The methodology demonstrated the effectiveness of detection accuracy, stability and response speed.

Key words: Environmental optics; Fluorescence quenching; Fluorescence detection; Dissolved oxygen concentration; Frequency-domain analysis; Fast Fourier transform; Response time

OCIS Codes: 260.2510; 120.5050; 070.2025; 120.3930

0 引言

水中溶解氧(Dissolved Oxygen, DO)浓度是评价水质的一项重要指标,是水质常五项之一,通过溶解氧检测设备能够实现对水中溶解氧的实时监测,再结合氢离子浓度指数(Pondus Hydrogenii, PH)值、余氯含量、浑浊度等其它的监测参数可以迅速得到当前水质^[1-2].不仅如此,溶解氧的测定在酿酒工艺,造纸工艺,冶金工艺以及生物医学方面也都具有重要的应用.传统的溶解氧浓度检测方法有滴定碘量法^[3]和电化学的方法,其中国内市场上普遍以电极法溶解氧传感器为主,这种溶解氧检测方法检测过程中需要消耗一定的氧气,同时检测精度偏低,面对污水等场景无法实现有效测量^[4].随着光学原理同电子技术的结合,使用以荧光淬灭法为基础的光学方法对溶解氧浓度的检测受到国内外企业和高校的广泛关注和研究^[5-6].

荧光淬灭法是一种对淬灭剂浓度进行测定的荧光测定方法,它是利用某种淬灭物质对另一种荧光物质的荧光淬灭作用而建立起来的^[7-8],被广泛用于生物学^[9]、医学^[10]和海洋探索^[11]等领域来实现对此种淬灭物质浓度的间接测量.荧光淬灭法用于溶解氧浓度检测时,通常采用较低波长的光源作为激发光,根据检测出的荧光物质的荧光寿命或荧光强度可以计算出淬灭物质的浓度.其检测过程不仅不需要消耗氧气,而且还具有光化学稳定性强,重现性好,延迟低,精度高,寿命长等优点^[12],适用于长期水体溶解氧浓度的实时检测.

2009年,荧光检测方法由美国材料与检测协会确认为一种水中溶解氧标准检测方法,并且在美国哈希公司以及其他研究学者的推动下经过多次改进^[13-15].2013年,FENG W等^[16]采用荧光淬灭法方法设计溶解氧传感器,通过相位差检测技术实现对荧光寿命进行检测,针对如何避免电路或光路引入的相位偏移影响检测精度的问题提出了采用双光源的光路及电路设计,应用离散傅里叶变换(Discrete Fourier Transform, DFT)计算相位,根据所得相位差值计算荧光寿命.2015年,LI F M等^[17]改进光学结构,并针对检测结果偏差提出了温度校准、压力校准、盐度校准以及光源衰减补偿,光路及电路结构复杂,数据主要放在个人计算机(Personal Computer, PC)的上位机部分进行处理.2018年,涂梦迪等^[18]提出了一种时域荧光寿命的溶解氧检测方法,测量荧光淬灭曲线上两点信号强度,由强度比直接计算荧光寿命并反演得到溶解氧浓度.此方法对荧光强度要求高,易受到光强衰减以及杂散光干扰等影响,方法检测精度为0.5mg/L,检测精度较低.还有一些学者提出采用方波作为调制信号激发光源,通过锁相环电路计算相位差的方法^[19],这种方法简化了电路设计,但是检测精度同样较低,不能适用高标准的应用环境^[20].综合而言,检测方法普遍存在光路及电路结构复杂的现象,因此需要设计一种新型溶解氧浓度检测方法,能够在简化检测过程的同时实现快速且精确的溶解氧浓度检测.

本文提出了一种单光源频域荧光寿命的溶解氧检测方法,对原有双光源检测方法进行方法改进,采用现场可编程逻辑门阵列(Field Programmable Gate Array, FPGA)产生固定相位和频域的调制正弦信号,通过单路光源的光学部分驱动激发光信号并产生荧光信号,然后对经过电路处理后的荧光信号进行采样并进行快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT),获取接收荧光信号的相位.根据不同溶解氧浓度下氧敏感荧光膜的荧光寿命不同,对所得相位做差后利用相位差同荧光寿命之间的关系计算荧光寿命变化量,最后反演斯特恩·沃尔默(Stern-Volmer)方程得到荧光寿命比值同溶解氧浓度之间的关系,计算出水体溶解氧浓度值.

1 基于荧光淬灭法的频域法测量装置

整体测量装置设计如图1所示,设计采用FPGA作为主控芯片,最小系统包括存储程序的外部闪存Flash、复位电路以及联合测试工作组(Joint Test Action Group, JTAG)程序编程接口.主控芯片内部直接数字式频率合成器(Direct Digital Synthesizer, DDS)产生固定初始相位和频率的正弦调制信号驱动激发光,

通过快速傅里叶变换的方式对信号相位进行检测,其中数模转换器(Digital to Analog Converter,DAC)和模数转换器(Analog to Digital Converter,ADC)采用 24 位分辨率的芯片,保证输出信号和采样信号均具有足够的分辨率,有助于提升检测精度.采用电流驱动发光二极管(Light Emitting Diode,LED)作为激发光源,线性控制激发光源强度,避免出现电压驱动中存在的低压截止等现象.光电二极管(Photo Detector,PD)接收后的微弱荧光信号处理电路包括固定增益放大,可变增益放大、滤波以及电压跟随器,保证对信号的有效采集.鉴于温度是溶解氧浓度检测重要影响因素,设计 PT100 作为温度传感器对温度进行检测.采样后的荧光信号在 FPGA 内部进行包括 FFT 在内的数据处理,处理后所得结果连同温度检测结果以数据包形式通过 RS422 协议发送至 PC 上位机做进一步处理.

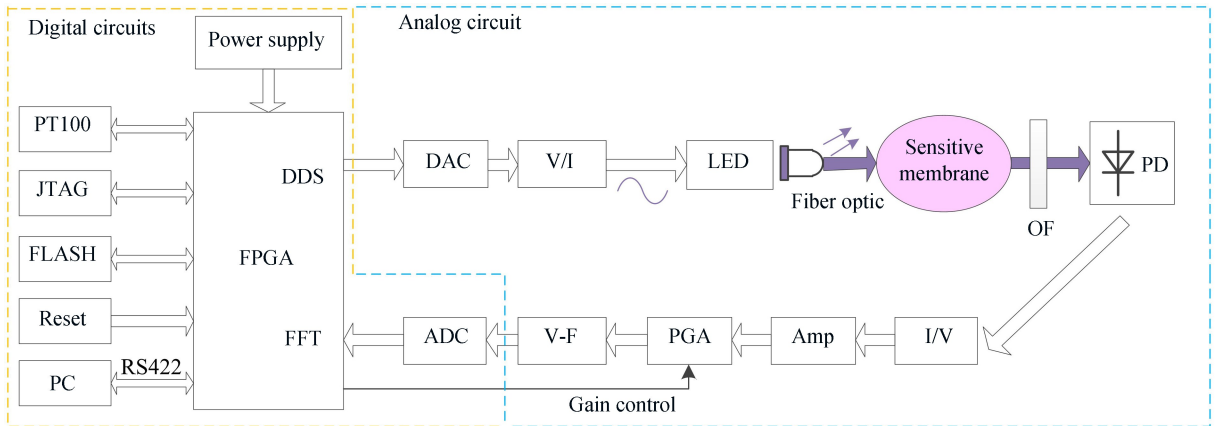


图 1 基于频域荧光寿命的溶解氧检测装置

Fig.1 Design of detecting dissolved oxygen device based on frequency-domain fluorescence lifetime

简化光路部分如图 2 所示.采用一个 Bivar 公司的圆形 3 mm 封装紫外线二极管(Ultraviolet LED, UVLED)作为光源,中心波长为 390 nm,带宽为 ± 2.5 nm,发光角度为 15° .光源通过 4 mm 的亚克力光导纤维将激发光直射向溶氧膜,该溶氧膜为哈希公司溶胶凝胶法制备的溶解氧传感器膜,吸收 390 nm 中心波长的激发光并产生 650 nm 中心波长的荧光信号.

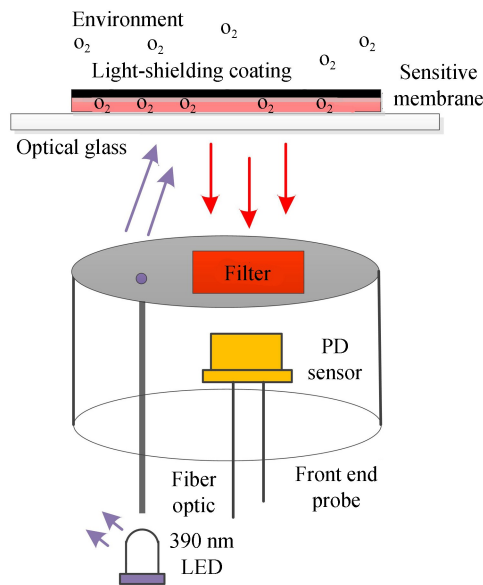


图 2 光路结构图

Fig.2 Structure of optical path

所产生的荧光信号通过一个窄带通滤光片,其中心波长为 650 nm,通带宽度为 ± 10 nm,在此中心波长下的透光率能够达到 85%以上,通过的荧光信号输入至 PD 传感器中完成光电转换.所使用的 PD 传感器是滨松公司的 S2386-18K,尺寸为 1.2 mm^2 ,有效感光面积为 1.1 mm^2 ,对应荧光波长的光灵敏度在 0.43.设计

采用无氧状态下得到的相位作为相位基准,从测量方法上对单光源同样可以避免电路及光路对信号造成的影响进行论证,进而改进了该光路的结构.PD 传感器接收信号在经过电路处理后被 ADC 芯片所采样,将采样结果运行 FFT 算法并计算出当前相位,同无氧相位比较得到相位差,根据相位差不同可以得到不同的荧光寿命差值,再反演 Stern-Volmer 方程后对照拟合的线性回归方程即可计算出当前溶解氧浓度值。

2 单光源频域荧光寿命测量方法

2.1 荧光淬灭法原理应用

荧光淬灭法本质上是利用荧光物质同淬灭剂进行淬灭反应后,所散发荧光的强度及寿命会受到一定的影响,进而实现对淬灭剂含量的检测的方法.整体过程为:调制的激发光源产生激发光,促使溶解氧传感膜上的荧光物质在吸收光能后电子从基态跃迁到激发态;而在从激发态恢复到基态的过程中,荧光物质会发出荧光以释放能量,此时产生的荧光信号被光电二极管所接收;水中氧分子作为淬灭剂在和荧光物质发生碰撞时,会吸收处于激发态的荧光物质的能量,致使荧光物质恢复到基态时不再释放出荧光^[21].当水中溶解氧浓度升高时,荧光物质所发出的荧光寿命会缩短,荧光强度会降低.整体淬灭过程符合 Stern-Volmer 方程^[22].

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{sv} [O_2] \quad (1)$$

式中, I_0 和 I 分别为无氧和有氧时的荧光强度, τ_0 和 τ 分别为无氧和有氧时的荧光寿命, K_{sv} 为 Stern-Volmer 常数, $[O_2]$ 为溶解氧浓度.由 Stern-Volmer 方程可知,荧光的强度及寿命的比值均与溶解氧浓度呈线性关系,都可以用来测量溶解氧浓度.但相比荧光强度容易受到外界杂散光等因素的干扰,荧光寿命作为荧光本身的本征参量具备更强的环境抗干扰能力,因此通过检测荧光寿命完成对溶解氧浓度的测量.荧光寿命的检测方法可以分为时域测量、频域测量和直接探测法,鉴于荧光寿命极短,同时时域方法中典型代表时间相关单光子计数法和频闪技术分别存在测量速度慢以及噪声不易消除的问题^[23],采用相调制的频域测量方法^[24]实现对荧光寿命的间接测量。

首先根据光源激发荧光膜后产生荧光的光强度呈指数衰减的特性,得到随时间变化的光强计算公式为

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

式中, $I(t)$ 为随时间变化光强, I_0 为初始荧光强度, t 是衰减时间, τ 是荧光寿命.根据式(2)得到线性系统描述的系统函数为

$$f(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

FPGA 内部 DDS 产生的调制激发光信号为

$$A(t) = A \sin(2\pi ft) \quad (4)$$

式中, A 为正弦调制信号幅值, f 为正弦调制信号频率, π 为常数, t 为时间变量.联立式(3)和式(4),激发出的荧光信号可以表示为调制激发光信号和系统函数的卷积

$$F(t) = A(t) * f(t) \quad (5)$$

在稳定状态下可以得到

$$F(t) = \frac{A}{\sqrt{1 + (2\pi f\tau)^2}} \sin[2\pi ft - \arctan(2\pi f\tau)] = A_0 \sin(2\pi ft - \theta) \quad (6)$$

荧光信号之间的相位差 θ 在现象上表现为荧光寿命 τ 的变化,它们具有关系

$$\tan \theta = 2\pi f\tau \quad (7)$$

式中, θ 为荧光信号滞后相位,即相位差. f 为正弦调制激发信号与产生荧光信号的频率, τ 为时间变量。

2.2 溶解氧浓度检测方法

如图 3 所示,本文提出一种单光源的频域寿命检测方法,首先通过快速傅里叶变换完成荧光信号从时域到频域的变换,在频域计算信号相应激发频率的相位,然后将单次检测信号的相位同无氧时的相位做差计算二者荧光寿命变化量 $\Delta\tau_0$,再通过反演式(1)中 Stern-Volmer 方程得到荧光寿命比值 τ_{d0} 同溶解氧浓度之间的线性关系,多点拟合出二者的线性回归方程,将未知溶液溶解氧浓度计算出的 τ_{d0} 代入回归方程即可得到检测结果.相比于双光源的检测方法,本方法无需对不同光源进行选通,简化了电路结构,避免了此环节由于

开关时间导致的误差引入^[25],缩短了单次测量周期,同时减少了软件计算量,提高了传感器的响应速度.

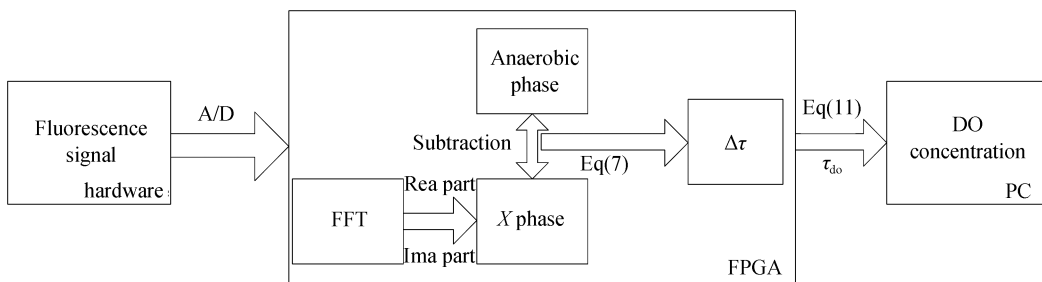


图3 单光源频域荧光寿命检测流程

Fig.3 Flowchart for detecting dissolved oxygen by the means of single source frequency-domain fluorescence lifetime

如图4所示,相调制法及相位差检测方法的核心在于测量不同溶解氧浓度下荧光寿命变化对应的信号相位差的变化值,鉴于设计过程中激发光信号的初始相位是固定的,不同溶解氧浓度下荧光寿命的时间不同导致接收到信号相位发生变化.通过电路接收荧光信号并进行采样和计算,微弱的电流信号从光电二极管中导出,经过多级放大和滤波电路后被ADC采样,得到的结果输入至FPGA中进行FFT计算.FFT采样率为 f ,采样点数为 a ,得到每个频点对应的分辨率为 f/a ,激发的调制光频率为 f_1 ,对应计算相位的频点为第 $(f_1 \times a)/f$ 点.

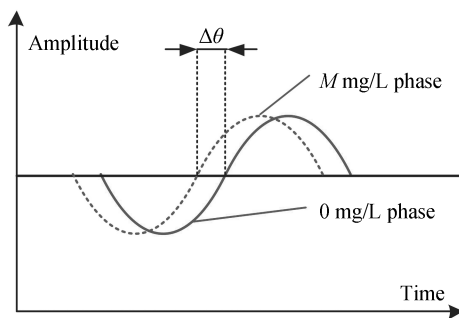


图4 单光源相调制法检测原理

Fig.4 Detection principle of single light source phase modulation

经过FFT计算后得到该频点的实部为 Re ,虚部为 Im .计算该频点下相位为

$$\theta = \arctan \frac{Im}{Re} \times \frac{180}{\pi} \quad (8)$$

通过式(8)能够分别计算出无氧浓度下的接收信号相位 θ_0 以及 M mg/L溶解氧浓度时的接收信号相位 θ_1 ,二者相减计算出相位差值 $\Delta\theta$,此处相位差值与两种溶解氧浓度下氧敏感荧光膜的荧光寿命差值相对应,因此将得到的相位差值带入式(7),得到公式 $\tan\Delta\theta = 2\pi f_1 \Delta\tau_1$.式中 f_1 为正弦信号的调制频率, $\Delta\tau_1$ 即为两种溶解氧浓度下的荧光寿命变化量.变换该式得到

$$\Delta\tau_1 = \frac{\tan\Delta\theta}{2\pi f_1} \quad (9)$$

设在无氧状态下荧光寿命为 τ_0 ,则待检测溶解氧浓度下的荧光寿命可以表示为 $\tau = \tau_0 - |\Delta\tau_1|$.联立式(1)和式(9),经过变化,即可得到荧光寿命变化量同溶解氧浓度之间的关系为

$$[O_2] = \frac{1}{K_{sv}} \times \left(\frac{\tau_0}{\tau_0 - |\Delta\tau_1|} - 1 \right) \quad (10)$$

不妨设 $\tau_{do} = \tau_0 / (\tau_0 - |\Delta\tau_1|)$,结合式(10)得到 τ_{do} 与溶解氧浓度的线性关系为

$$[O_2] = \frac{1}{K_{sv}} \times (\tau_{do} - 1) \quad (11)$$

可知式中 K_{sv} 和 τ_0 均为常数,可以通过对多个已知浓度点进行采样来实现式(11)线性关系的标定拟合以及参数估计.其后通过检测未知溶解氧浓度下的相位计算出荧光寿命的变化量,进一步得到荧光寿命比值 τ_{do} ,

将其代入拟合的线性回归方程中,最终得到未知溶液或水体的溶解氧浓度。

3 实验与结果分析

通过对精度、稳定性以及响应速度的测试实验,验证本方法的有效性.同时考虑含氧量过高的钢瓶存储具有一定危险性以及所提出方法的普适性,如图 5 所示,准备五种较低浓度混合气体的氮氧钢瓶、空气泵以及除氧试剂进行实验.鉴于气压及温度均为溶解氧浓度的重要影响因素^[26],控制实验环境为室内一个标准大气压下,环境温度为 20℃.向密闭恒温的容器内中的持续通入固定浓度的氮氧混合气体,设备通过 RS422 协议与 PC 中的上位机相连接,搭建系统进行联调测试,将单光源荧光寿命检测方法的溶解氧检测装置以及作为标准参考的美国 ASI 公司 DOP1 溶解氧分析仪前端探头共同插入密封的容器之中,探头深入水中 10 cm,直流稳压电源供电 24 V.

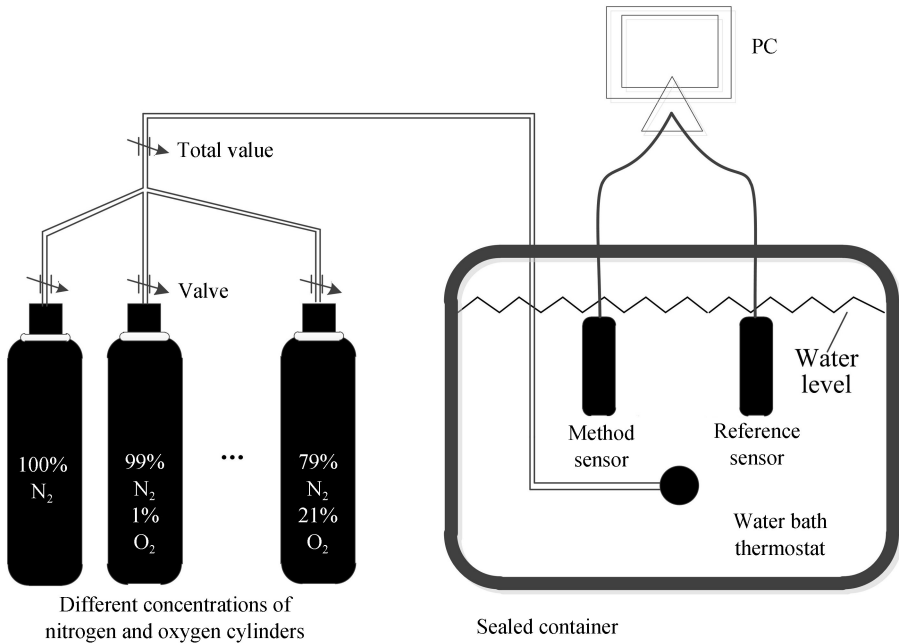


图 5 溶解氧检测实验环境搭建

Fig.5 Fabrication of artificial fingers and fingerprints film

3.1 检测方法的标定及精度分析

空气泵制备饱和溶氧水,纯氮气制备无氧水,其他含氧量的氮氧气瓶可制备 4 种不同浓度的溶氧水,共计制备 6 种已知的溶解氧浓度的水溶液.对稳定后的 6 种溶液进行检测,并按照式(8)至式(11)的检测方法分别计算,检测及计算结果如表 1 所示。

表 1 溶解氧实测数据表
Table 1 Results of dissolved oxygen concentration

| O ₂ : N ₂ / % | [O ₂] / (mg · L ⁻¹) | θ ₁ / (°) | Δτ / μs | τ _{do} |
|-------------------------------------|---|----------------------|---------|-----------------|
| 21 : 79 | 8.963 | -69.125 | 33.107 | 5.152 |
| 10 : 90 | 4.296 | -71.180 | 27.193 | 4.944 |
| 5 : 95 | 2.062 | -73.820 | 19.698 | 2.901 |
| 1 : 99 | 0.404 | -78.388 | 6.916 | 1.903 |
| 0.01 : 99.99 | 0.033 | -80.532 | 0.956 | 1.200 |
| 0 : 100 | 0.008 | -80.876 | 0 | 1.024 |

对其中通入的氧气和氮气比例为 5 : 95 的数据进行分析,稳定后通过标准参考仪器检测出的溶解氧浓度为 2.062 mg/L.通过式(8)计算出此浓度下的相位为 -73.820°,与纯氮气通入时得到无氧时的相位 -80.876°进行相减后得到二者相位差,结合式(9)计算出由浓度改变而产生的荧光寿命的变化量 Δτ 为 19.698 μs,线性拟合得到无氧荧光寿命为 41.5 μs,代入公式 τ_{do} = τ₀ / (τ₀ - |Δτ₁|) 后计算出该浓度下荧光寿

命比值 τ_{do} 为 2.901.

如图 6 所示,采用最小二乘法进行线性拟合,并进行参数估计,得到溶解氧浓度 $[O_2]$ 同荧光寿命比值 τ_{do} 的线性回归表达式为 $[O_2]=2.276 \times \tau_{do} - 2.292$.从标定的溶解氧浓度线性关系图中可以看出,在 0~9mg/L 的检测范围中,实验系统的荧光寿命比值同溶解氧浓度具有较好的线性度.图中数据得知皮尔森相关系数 $r=0.99998$ 以及拟合优度 $R^2=0.99995$,说明回归直线对观测值的拟合程度高,拟合效果好.

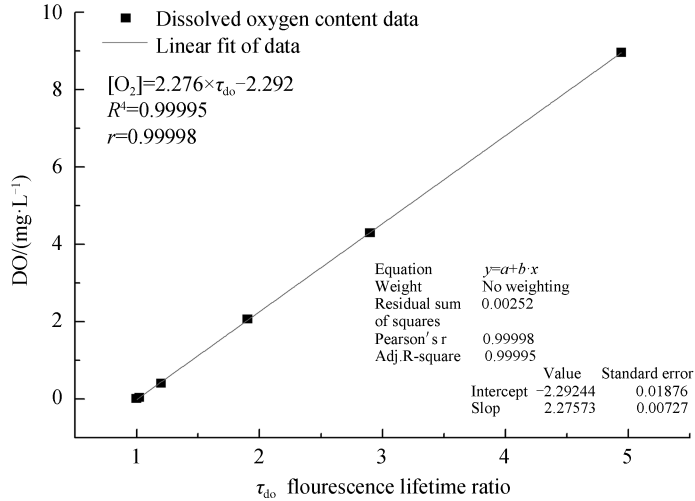


图 6 检测方法标定图

Fig.6 Calibration chart of the proposed method

如表 2 所示,将得到的已知浓度的荧光寿命比值 τ_{do} 带入图 6 中线性回归方程 $[O_2]=2.276 \times \tau_{do} - 2.292$ 中,计算出的测量值 DO 浓度如第三列所示,同第一列中实际 DO 浓度相减得到第四列中的绝对误差.进一步对常见的浓度区间进行划分和数据分析,得到表 3.在检测范围内,相比同类型光学溶解氧测量仪 0.1 mg/L 的检测精度,本方法已将检测精度提高至 0.04 mg/L,并且在浓度范围内误差率都小于 1%.证明采用本方法的溶解氧浓度检测装置能够实现高精度的检测要求.

表 2 误差分析
Table 2 Error analysis

| $[O_2]/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | τ_{do} | Test results/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | Deviation/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ |
|---|-------------|---|--|
| 8.963 | 4.944 | 8.960 | -0.003 |
| 4.296 | 2.901 | 4.309 | 0.013 |
| 2.062 | 1.903 | 2.039 | -0.023 |
| 0.404 | 1.200 | 0.438 | 0.034 |
| 0.033 | 1.024 | 0.037 | 0.004 |
| 0.008 | 1.000 | -0.017 | -0.025 |

表 3 检测结果分段分析
Table 3 Segmentation analysis of experimental results

| $[O_2]/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | Linear relationship | $ \Delta \text{max}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | Error ratio/% |
|---|--|---|---------------|
| 0~5 | $[O_2]=2.276 \times \tau_{do} - 2.292$ | $\leq 0.03 $ | 0.6 |
| 5~9 | $[O_2]=2.276 \times \tau_{do} - 2.292$ | $\leq 0.04 $ | 0.5 |

3.2 稳定性和温度变化实验

对比美国 ASI 公司生产的光学溶解氧分析仪 DOP1,其探头采用双光源的荧光淬灭法原理设计而成,重复性试验变化 $\leq \pm 0.1 \text{ mg/L}$,具备代表性.使用此溶解氧传感器同本文提出的单光源频域荧光寿命检测方法进行对比,用于验证方法的有效性,即方法的测量稳定性和重复性.温度是光学溶解氧传感器重要影响因素,将西溪湿地支流作为实验水体完成水质取样,控制实验环境的温度处于 20℃ 稳定状态,每次测量间隔 5 s,分别各测定 5 次,分别计算平均值、标准均方差以及相对标准均方差实现对稳定性进行评估.

测试结果如表 4 所示,实验结果表明,两种方法测定结果比较接近,差别小于 0.02 mg/L.本方法所设计

的检测装置评价稳定性和重复性的标准偏差和相对标准偏差分别为 0.007 mg/L 和 0.18%。同美国 ASI 成品商业仪器 0.011 mg/L 和 0.27% 相比,标准偏差减少了约 36%,相对标准偏差对比降低了 0.09%。证明采用本方法的溶解氧浓度检测装置检测结果更加稳定,重复性更好。

表 4 稳定性和有效性检测
Table 4 Analysis of stability and effectiveness

| Detection method | Measurements/(mg · L ⁻¹) | | | | | Average value/(mg · L ⁻¹) | Standard deviation/(mg · L ⁻¹) | Relative standard deviation/% |
|------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------|--|-------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| DOP1 sensor | 4.250 | 4.242 | 4.254 | 4.233 | 4.263 | 4.248 | 0.011 | 0.27 |
| Proposed method | 4.224 | 4.226 | 4.235 | 4.242 | 4.233 | 4.232 | 0.007 | 0.18 |

鉴于温度是光学溶解氧传感器重要影响因素,设计实验初步探究温度对荧光寿命的影响。实验环境如图 5 所示,参考文献[27]中所述,控制温度为单一自变量,消除淬灭剂的浓度随温度变化而产生的影响,使用亚硫酸钠和六水氯化钴作为除氧试剂制备无氧溶液为标准检测溶液,然后将本文方法制备的仪器放置在恒温容器中。最后在 0~40℃ 范围内,每次以 5℃ 的步长进行升温,稳定温度变化在 ±0.1℃ 内时对标准溶液进行检测。已知,在 3.1 章节中 20℃ 时的无氧荧光寿命为 41.5 μs,将不同温度下得到的荧光信号相位通过式(8)~(10)计算出荧光寿命变化量,进而计算出不同温度下的荧光寿命。

进行 3 组重复性试验并对该温度范围内的检测结果进行分析,所得荧光寿命随温度变化的曲线如图 7 所示。观察图 7 可知,温度升高荧光寿命减小,与文献[28]中提到的荧光材料在激发荧光的过程中,分子内部的能量转换过程受温度的影响表述一致。其中直线为最小二乘法线性拟合的结果,拟合优度 $R^2 = 0.98122$,说明温度同荧光寿命具有较好的线性关系。在 0~40℃ 温度区间内荧光寿命的值变化约 2.5 μs,所对应的溶解氧浓度计算后误差为近 0.7 mg/L,证明温度对荧光寿命确实具有较大影响。因此设计温度传感器对温度进行实时检测,根据温度的变化对检测结果进行校准,确保整体装置的检测精度。

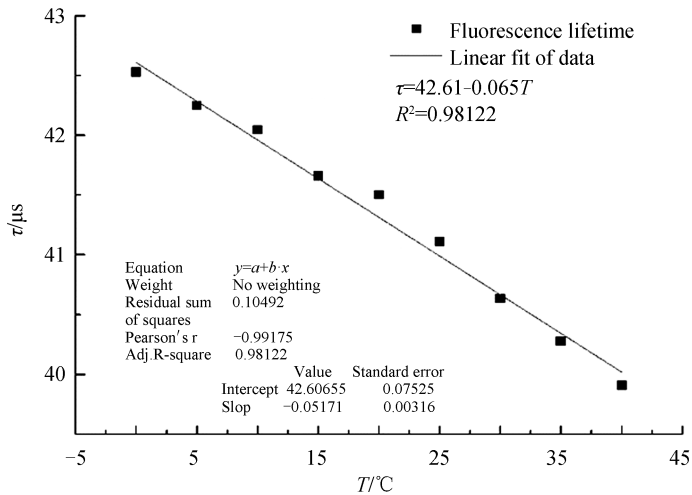


图 7 荧光寿命随温度变化曲线
Fig.7 Fluorescence lifetime trend with temperature increase

3.3 响应速度对比实验

检测速度是溶解氧检测装置的一项重要指标,特别是针对实时性要求较高的使用环境尤为重要。例如在高温锅炉冷凝水的溶解氧检测中,若冷凝水的溶解氧含量快速升高而未能及时发现处理,可能会导致锅炉爆炸等严重事故的发生。具体实验方法如图 5 所示,将所提出的方法制备的溶解氧检测装置同美国 ASI 公司的 DOP1 溶解氧分析仪共同放置在恒温 20℃ 密闭小型容器中,通过迅速改变通入气体完成对响应时间检测。表 5 列出二者的溶解氧检测响应时间。其中 A 为初始通入气体浓度, B 为改变后通入气体浓度。响应时间为检测过程中溶解氧浓度检测装置从 A 浓度到 B 浓度稳定状态 90% 以及 95% 所用时间。

表 5 响应时间检测表
Table 5 Analysis of stability and effectiveness

| Detection method | The dissolved oxygen concentration to be detected A→B/s | | | |
|------------------|---|-------------|-------------|-------------|
| | 0%→21%(90%) | 21%→0%(90%) | 0%→21%(95%) | 21%→0%(95%) |
| DOP1 sensor | 35 | 36 | 43 | 45 |
| Proposed method | 21 | 26 | 23 | 37 |

计算两种溶解氧浓度检测装置的响应速度之间的关系为

$$R_T = \frac{t_1 - t_2}{t_1} \quad (12)$$

式中, R_T 为响应时间的比例关系, t_1 为 DOP1 溶解氧分析仪的响应时间, t_2 为提出方法装置的响应时间. 根据表 5 和式(12)进行计算分析, 在 90% 稳态时, 本文方法响应速度较 DOP1 双光源溶解氧传感器相比, 平均时间减少 10 s 以上, 浓度上升时的响应速度提升为 40%, 浓度下降时的响应速度提升约为 28%; 在 95% 稳态时, 上升时的响应速度提升约为 47%; 浓度下降时的响应速度的提升约为 18%. 实验结果表明采用本方法的溶解氧浓度检测装置能够适用于实时性高的使用环境.

为了更加直观表达响应时间以及探究两种传感器检测随时间变化的检测浓度值的关系, 取正常放置 1 天的饱和空气溶氧水, 向水中加入亚硫酸钠和催化剂六水氯化钴无氧水所制备的除氧试剂, 快速置换传感器所处液体环境, 将商业仪器和单光源检测方法分别得到的数据保存成图, 归一化的结果如图 8 所示, 直观看出二者具有较好的一致性, 本文提出方法响应时间只有 DOP1 溶解氧分析仪的 72%, 响应时间更短, 能够更快达到稳定状态.

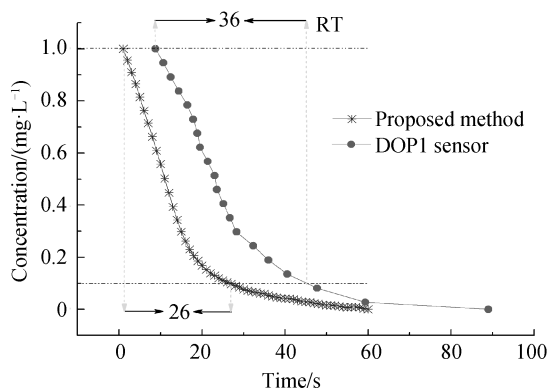


图 8 仪器数据对比图

Fig.8 Comparison chart of instrument data

4 结论

本文提出了一种单光源的频域荧光寿命溶解氧检测方法. 应用荧光淬灭法的原理, 提出了降低光路结构和电路结构复杂性的单光源设计, 对相频率法检测荧光寿命方法进行改进, 使所提出的单光源检测方法同样可以避免相位偏移引发的误差问题, 通过反演 Stern-Volmer 方程获取水体溶解氧浓度. 同典型性的光学溶解氧分析仪 DOP1 进行对比分析, 并设计变温实验探究温度同荧光寿命关系, 实验结果表明, 当溶解氧浓度在 0~9 mg/L 范围内, 实验方法将检测精度提升至 0.04 mg/L; 衡量稳定性的检测标准偏差较对比仪器降低了 36%, 达到 0.007 mg/L, 稳定性更强; 稳态时所需响应时间平均缩短了 10 s, 并且达到稳态时响应速度的提升均在 18% 以上; 温度是荧光寿命的重要影响因素, 同时会影响仪器的检测精度, 因此需要设计温度检测电路对所得数据进行温度校准. 该研究结果针对水体溶解氧浓度检测提供一种高标准的检测方法, 能够适用于高精度、稳定性强以及快速响应的使用环境, 并对荧光淬灭法在其它领域物质检测的应用具备一定的参考价值.

参考文献

- [1] WANG Q, JIA M Z, SHUAI L. Minreview: recent advances in the development of gaseous and dissolved oxygen sensors [J]. *Instrumentation Science & Technology*, 2018, **47**(1):19-50.
- [2] HUA Guo-huan, JI Ze-zheng, LIU Qing-quan. A method to improve the response speed of the measurement of dissolved oxygen[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2016, **29**(11):1655-1658.
华国环, 季泽峥, 刘清倦. 一种提高溶解氧测定响应速度的方法[J]. *传感技术学报*, 2016, **29**(11):1655-1658.
- [3] SHRIWASTAV A, SUDARSAN G, BOSE P, et al. A modified Winkler's method for determination of dissolved oxygen concentration in water: Dependence of method accuracy on sample volume [J]. *Measurement*, 2017, **106**(5):190-195.
- [4] GRILLO G J, PEREZ M A, VALLEDOR M, et al. Amplitude and phase fluorescence-spectroscopy methods for dissolved oxygen concentration evaluation: comparative practical results [C]. Canada: IEEE Instrumentation & Measurement Technology Conference, 2005.

- [5] DEMUTH C, VARONIER J, JOSSEN V, *et al.* Novel probes for pH and dissolved oxygen measurements in cultivations from millilitre to benchtop scale[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, **100**(9):3853-3863.
- [6] FENG Wei-wei, LI Ling-wei, LI Wei-ran, *et al.* On-line monitoring technology for chemical oxygen demand based on full-spectrum analysis[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **48**(8): 883-887.
冯巍巍, 李玲伟, 李未然, 等. 基于全光谱分析的水质化学耗氧量在线监测技术[J]. 光子学报, 2012, **48**(8): 883-887.
- [7] WAN W, HUA D, LE J, *et al.* Study of laser-induced chlorophyll fluorescence lifetime measurement and its correction [J]. *Measurement*, 2015, **60**(9):64-70.
- [8] WANG Shu-tao, WANG Chang-bing, PAN Zhao, *et al.* Application of optical technology in gas concentration detection [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(9):862-871.
王书涛, 王昌冰, 潘钊, 等. 光学技术在气体浓度检测中的应用[J]. 光电工程, 2017, **44**(9):862-871.
- [9] XING Z W, L W H. Improvements on the fluorescence quenching-deflection method for real-time in situ simultaneous monitoring of dissolved oxygen and material movement induced beam deflection in the vicinity of an aquatic plant[J]. *Analytical Sciences*, 2018, **34**(11):1335-1337.
- [10] YU X F, DI Z, QING X, *et al.* Fabrication of a needle microsensor and its applications in the detection of dissolved oxygen[J]. *Journal of Sensors*, 2015, 408458:1-7.
- [11] PENSIERI S, BOZZANO R, SCHIANO M, *et al.* Methods and best practice to intercompare dissolved oxygen sensors and fluorimeters/turbidimeters for oceanographic applications[J]. *Sensors*, 2016, **16**(5):702.
- [12] GUOHUA C, BIN L, *et al.* Dissolved oxygen detection based on light-to-frequency conversion[C]. 2018 IEEE 3rd Advanced Information Technology, Electronic and Automation Control Conference (IAEAC), 2018, 1302-1306.
- [13] AY M, ÖZGÜR K. Estimation of dissolved oxygen by using neural networks and neuro fuzzy computing techniques[J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2017, **21**(5):1631-1639.
- [14] SONG D H, KIM H D, KIM K C. Dissolved oxygen concentration field measurement in micro-scale water flows using PtOEP/PS film sensor[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2012, **50**(1):74-81.
- [15] MCDOWELL G R, HOLMES-SMITH A S, UTTAMLAL M, *et al.* A robust and reliable optical trace oxygen sensor [C]. America: International Society for Optics and Photonics, 2017; 102310T.
- [16] FENG W, ZHOU N, CHEN L X, *et al.* An optical sensor for monitoring of dissolved oxygen based on phase detection [J]. *Journal of Optics*, 2013, **15**(5):5502.
- [17] LI F M, WEI Y G, CHEN Y Y, *et al.* An intelligent optical dissolved oxygen measurement method based on a fluorescent quenching mechanism[J]. *Sensors*, 2015, **15**(12):30913-30926.
- [18] TU Meng-di, YIN Gao-fang, ZHAO Nan-jing, *et al.* Detection method of dissolved oxygen concentration in water based on time-domain fluorescence lifetime[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, **38**(10):39-44.
涂梦迪, 殷高方, 赵南京, 等. 基于时域荧光寿命的水体溶解氧浓度检测方法[J]. 光学学报, 2018, **38**(10):39-44.
- [19] ZHU Xing-bang, SUN Quan-she, ZHENG Xiang-liang, *et al.* High precision fiber length measurement technique based on modulation phase shift method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(7): 0706004.
朱兴邦, 孙全社, 郑祥亮, 等. 基于调制相移法的高准确度光纤长度测量技术[J]. 光子学报, 2016, **45**(7):07060045.
- [20] 杨亦睿. 基于荧光猝灭原理的溶解氧浓度传感器的研究设计[D]. 青岛理工大学(山东青岛), 2016:1-84.
- [21] CHU C S, LO Y L, SUNG T W. Review on recent developments of fluorescent oxygen and carbon dioxide optical fiber sensors[J]. *Photonic Sensors*, 2011, **1**(3):234-250.
- [22] WILLIAM R. Oxygen quenching of fluorescence in solution An experimental study of the diffusion process[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1962, **66**(3):455-458.
- [23] ROCCA F M D, NEDBAL J, TYNDALL D, *et al.* Real-time fluorescence lifetime actuation for cell sorting using a CMOS SPAD silicon photomultiplier[J]. *Optics Letters*, 2016, **41**(4):673-676.
- [24] WANG Yue, MENG Xiao-chen, ZHU Lian-qing. Fluorescence lifetime representation method based on impulse delay estimation[J]. *Journal of Applied Optics*, 2018, **39**(2):207-211.
王玥, 孟晓辰, 祝连庆. 基于脉冲时延估计的荧光寿命表征方法[J]. 应用光学, 2018, **39**(2):207-211.
- [25] WANG C, LI Z, PAN Z, *et al.* Development and characterization of a highly sensitive fluorometric transducer for ultra low aqueous ammonia nitrogen measurements in aquaculture[J]. *Computers & Electronics in Agriculture*, 2018, **150**(5):364-373.
- [26] FU Jia-le. Discussion on calibration method of fluorescence quenching method dissolved oxygen meter[J]. *Chemical Analysis And Meterage*, 2014, **23**(1):83-85.
傅家乐. 荧光淬灭法溶解氧测定仪校准方法的研究[J]. 化学分析计量, 2014, **23**(1):83-85.
- [27] 赵伟洪. 在线溶氧仪集成设计及数据处理算法研究[D]. 南京:东南大学, 2015:47-51.
- [28] 许金钩, 王尊本. 荧光分析法(第三版)[M]. 北京:科学出版社, 2006:56-57.

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (No. U1909203), Fundamental Research Funds for the Provincial Universities of Zhejiang (No.RF-C2019001), the Major Research and Development Program of Zhejiang Province (No.2019C01007), the Zhejiang Provincial Department of Education General Research Project (No.GZ18571030014)