

基于纤芯失配的马赫-曾德尔干涉 pH 光纤检测传感器

李辉栋,傅海威,丁继军,雍振,张旋,邵敏

(西安石油大学 陕西省油气井测控技术重点实验室,西安 710065)

摘要:为了便于检测液体 pH 值,通过将多模光纤剥除涂覆层后,经过化学腐蚀,在腐蚀区域涂覆对 pH 敏感的溶胶-凝胶膜,从而制作了一种基于纤芯失配的马赫-曾德尔干涉 pH 检测传感器。使用光谱仪来检测该传感结构对 pH 样品溶液的响应光谱,并对响应光谱数据进行分析。实验结果表明:当样品溶液 pH 值在 4.02~10.01 范围时,响应光谱波长漂移量与 pH 值变化呈良好的线性变化规律,pH 值每变化 1 个单位,所检测波谷中心波长向短波方向漂移 567 nm。该传感结构经过涂敷之后具有良好的机械强度,可更好地应用于液体的 pH 检测。

关键词:纤芯失配;溶胶-凝胶;pH

中图分类号:TN256 文献标识码:A 文章编号:1002-5561(2019)12-0030-04

DOI:10.13921/j.cnki.issn1002-5561.2019.12.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Mach-Zehnder interferometer pH optical fiber detection sensor based on core mismatch

LI Huidong, FU Haiwei, DING Jijun, YONG Zhen, ZHANG Xuan, SHAO Min

(Shaanxi Key Laboratory of Measurement and Control Technology for Oil and Gas wells, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to detect the pH value of liquid easily, the pH sensitive sol-gel film was coated by chemical etching in the corrosion area after stripping the multi-mode optical fiber. Then a Mach-Zehnder interferometer pH detection sensor based on core mismatch was fabricated. Spectrometer was used to detect the response spectrum of the sensing structure to pH sample solution, and the response spectrum data were analyzed. The results show that when the pH value of the sample solution is in the range of 4.02~10.01, the wavelength shift of the response spectrum and the change of the pH value show a good linear law. The center wavelength of the detected trough drifts to short wave direction by 567 nm for each unit of pH change. At the same time, the sensing structure has good mechanical strength after coating, and can be better applied to the detection of liquid pH.

Key words: core mismatch; sol-gel; pH

0 引言

液体的 pH 值是生物医药制造行业的重要指标,因此科研人员研发了多方面检测 pH 值的传感器,如血液测试、化学实验测试和生物实验测试等。为了满足不同应用场景的实际需求,多种类型的 pH 传感已被提出和开发,如有传统的 pH 指示剂、pH 试纸、化学

收稿日期:2019-06-25。

基金项目:国家自然科学基金(批准号:61505160、61805197)资助;陕西省科技计划项目(批准号:2019GY-170)资助。

作者简介:李辉栋(1988-),男,硕士,西安石油大学理学院实验师,主要研究方向为光纤传感技术。参与国家级项目 2 项,陕西省科技厅、教育厅、重点实验室项目多项;主持校级科研项目 2 项;曾获陕西省首届研究生创新成果展二等奖 1 项。



萃取、光谱分析和电化学等方法,这些方法应用成熟,也有较长的使用时间,但有些方法检测过程比较繁琐或者检测精度有待提高。随着光纤技术的不断发展,出现了许多类型的 pH 光纤检测传感器,该类传感器将指示剂的化学性质与光纤的光学性质结合在一起,使传感器的性质可以得到进一步的拓展,如常见的基于反射、荧光和光吸收基化学发光等传感光导纤维 pH 传感器^[1,2];也有一部分干涉型光导纤维 pH 传感器,如在光路中接入布喇格光纤光栅、多区域腐蚀等光纤结构^[3-10]。基于马赫-曾德尔干涉原理,本文利用纤芯失配^[11,12]的方法制作 pH 光纤检测传感器。

1 传感器的制作

本文制作的传感器结构为:在 2 段很短的细芯光

纤 (TCF) 中间接入一段腐蚀掉包层的多模光纤 (MMF), 在腐蚀区域涂覆对 pH 敏感的溶胶-凝胶膜, 然后将该结构接入光路之中。其中, TCF 部分可作为光纤耦合器, MMF 部分可作为传感臂, 从而形成马赫-曾德尔干涉仪^[12-14]。溶胶-凝胶膜制作时加入了溴酚蓝与溴甲酚紫 2 种指示剂, 使传感器有较大的 pH 检测范围, 该膜同时弥补了 MMF 因腐蚀而带来的机械损伤。传感器的具体制作过程如下^[10, 14-17]。

①溶胶-凝胶的制备: 实验取 56.06 ml 的正硅酸乙酯 (TEOS)、58.30 ml 的无水乙醇和 18 ml 的去离子水混合均匀, 加入少量稀盐酸, 使混合溶液 pH 值约为 3。再将 82 mg 的溴酚蓝和 75 mg 的溴甲酚紫加入到混合溶液中, 在室温条件下, 使用可加热的磁力搅拌器持续搅拌 8 h, 搅拌时持续加热, 加热温度为 50℃, 制成溶胶-凝胶备用。实验中所使用的溴酚蓝与溴甲酚紫在水中 pH 测试范围分别为 3.0~4.6 与 5.2~6.8。但制成溶胶-凝胶膜的 pH 测试范围不同于水溶液, 溴酚蓝指示剂变为 4.0~7.5, 溴甲酚紫指示剂变为 7.5~10.5。所以从理论上讲, 该溶胶-凝胶膜 pH 的响应范围为 4.0~10.5^[2, 14, 15]。

②光纤的腐蚀: 实验中所使用的光纤腐蚀溶剂为 HF, 浓度为 40%。腐蚀的目的是去掉传感臂的包层。将 HF 滴在 MMF 部分, 同时用甘油将 TCF 覆盖, 避免 HF 流动从而将 TCF 腐蚀, 腐蚀时间为 15 min, 可腐蚀至 MMF 纤芯, 腐蚀后 MMF 直径为 66.3 μm。

③溶胶-凝胶的涂覆: 将传感结构垂直悬挂, 涂覆时使用吸管吸取溶胶-凝胶溶液连续地对传感臂滴定, 待溶胶-凝胶涂层均匀后, 放置于温箱中进行加热固化, 加热温度设置为 100℃, 加热 3 min。将以上步骤重复 3 次, 使溶胶-凝胶膜可以牢固且均匀附着在传感臂上, 同时弥补了 MMF 因腐蚀而带来的机械损伤。

本文提出的传感器结构如图 1 所示。其中, MMF 长度为 20 mm, TCF 长度为 2 mm, 形成单模光纤 (SMF)-TCF-MMF-TCF-SMF 的传感结构。SMF、MMF 和 TCF 的纤芯/包层直径分别为 9 μm/125 μm、105 μm/125 μm 和 5.5 μm/120 μm。

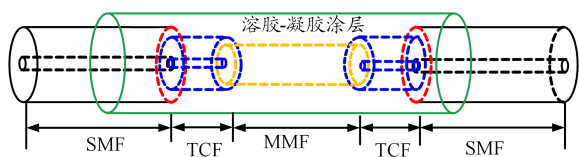


图 1 传感器结构

2 理论分析

由于涂覆之前已经将 MMF 的包层腐蚀掉, 那么在传感臂上涂敷的溶胶-凝胶涂层可以作为 MMF 的新包层。这种涂层是一种多孔渗水的薄膜, 同时该膜已经附着溴酚蓝指示剂与溴甲酚紫指示剂, 所以对溶液 pH 值变化敏感。而 pH 值的变化实际是氢离子浓度的变化, 氢离子浓度的变化会引起溶胶-凝胶膜膨胀或收缩。当传感器与溶液接触, 溶液中的氢离子会进入溶胶-凝胶薄膜与指示剂发生作用。由于溶胶-凝胶膜膨胀或收缩, 进而会影响溶胶-凝胶薄膜的折射率, 而溶胶-凝胶薄膜折射率的变化会影响 MMF 中传输光的高阶模有效折射率。在传感结构中的 2 段 TCF 作为耦合器, TCF 纤芯与包层的直径均小于 SMF, 因而可以增加高阶模倏逝波的能量, 提高输出波形条纹的对比度。又由于 MMF 的纤芯直径大于 TCF 直径, 所以当光经过 TCF 之后, 纤芯模与高阶模的光进入 MMF 纤芯 (传感臂) 传输 (传感臂涂有溶胶-凝胶膜), 当外界溶液 pH 值发生变化 (氢离子浓度发生变化) 时, 引起溶胶-凝胶膜折射率的变化, 间接地引起多模纤芯中高阶模有效折射率的变化, 而传感臂纤芯模有效折射率不变; 那么高阶模与纤芯模有效折射率差发生变化, 导致相应的相位变化, 影响纤芯模与高阶模的光在 MMF 内的传输, 从而使输出波波长发生漂移。根据波长与溶胶-凝胶膜折射率的变化关系可以反推出测量未知液体的 pH 值^[18-20]。传感结构的传输光强为^[4, 5]:

$$I = I_{\text{core}} + I_{\text{cladding}}^m + 2\sqrt{I_{\text{core}} I_{\text{cladding}}^m (RI)} \times \cos \left[\frac{2\pi \left(n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{cladding}, m} \right) (RI) \cdot L}{\lambda} \right] \quad (1)$$

其中, I 为光强, I_{core} 为纤芯模传输光强, I_{cladding}^m 为第 m 阶高阶模传输光强。 L 为 MMF (传感臂) 的长度, $n_{\text{eff}}^{\text{core}}$ 为 MMF 中传输纤芯模的有效折射率, $n_{\text{eff}}^{\text{cladding}, m}$ 为 MMF 中传输第 m 阶高阶模的有效折射率, λ 为光波长, RI 为环境液体折射率。对式 (1) 的折射率求导:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{d(RI)} &= \frac{dI_{\text{cladding}}^m (RI)}{d(RI)} - \frac{I_{\text{core}} I_{\text{cladding}}^m (RI)^{-\frac{3}{2}}}{d(RI)} \times \\ &\cos \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \left[n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{cladding}, m} (RI) \right] \cdot L \right\} + \sqrt{I_{\text{core}} I_{\text{cladding}}^m (RI)} \times \\ &\sin \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \left[n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{cladding}, m} (RI) \right] \cdot L \right\} \times \\ &\frac{4\pi}{\lambda} \cdot L \frac{dn_{\text{eff}}^{\text{cladding}, m} (RI)}{d(RI)} \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)是关于折射率变化的表达式。传感臂环境液体氢离子浓度的变化会引起溶胶-凝胶膜膨胀或收缩,导致溶胶-凝胶膜折射率发生变化,从而引起多模纤芯中传输的高阶模有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m}$ 变化,致使纤芯模与高阶模传输的光产生相位差,可表示为:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi(n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m})}{\lambda} (RI) \cdot L = \frac{2\pi\Delta n_{\text{eff}}^m}{\lambda} (RI) \cdot L \quad (3)$$

干涉信号的最小强度 $I_{\min}$ 根据式(1)中相位的函数 $2\pi(n_{\text{eff}}^{\text{core}} - n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m}) \cdot L/\lambda = (2k+1)\pi$ 的变化而变化,其中 $k=0,1,2,3\cdots$, 因此包层模的有效折射率与波长 λ 之间的变化关系为^[6]:

$$\frac{d\lambda}{dn_{\text{eff}}^{\text{cladding},m}} = -\frac{2\pi L}{(2k+1)\pi} = \frac{\lambda}{n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m} - n_{\text{eff}}^{\text{core}}} \quad (4)$$

传感器环境液体氢离子浓度的变化最终会引起 MMF 中高阶模有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m}$ 的变化,据式(4)可知,高阶模有效折射率 $n_{\text{eff}}^{\text{cladding},m}$ 的变化会导致相位的变化,从而引起波长 λ 的变化,根据波长的变化便可测量未知液体的 pH 值。

3 实验过程

本实验的 pH 检测装置结构如图 2 所示。实验中所用光源为 ASE-C+L 宽带光源,光谱仪为 MS740A 光谱仪(精度为 0.03 nm)。ASE 宽带光源发出的光入射到该传感结构的光路中,使用光谱仪检测传感器传输光谱。实验环境室温为 28 ℃。将已经制作涂覆好的传感结构(如图 1 所示)固定在载玻片上,将配置标定好的样品溶液使用滴管滴在传感臂区域,测得响应光谱。利用 pH 计标定的实验所用样品溶液 pH 值分别为 4.02、5.08、6.09、7.00、8.01、9.03 和 10.01。每次测量完成获得响应光谱之后,用滤纸吸除多余样品溶液,待样品风干直至响应光谱恢复到与空气中的一致后进行下一组测量。传感器在空气中的响应光谱如图 3 所示。

实验测试中选取了中心波长为 1566.02 nm 的波

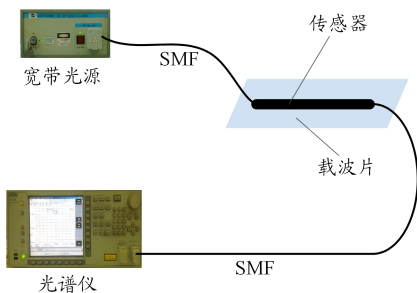


图2 pH检测实验装置示意图

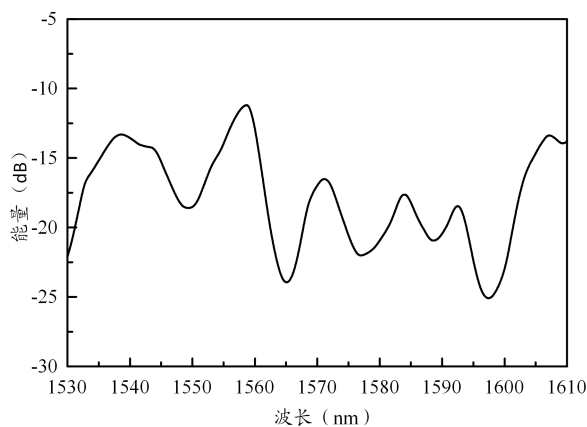


图3 传感器在空气中的响应光谱

谷作为监测点,使用光谱仪记录下不同 pH 样品溶液的光谱响应如图 4 所示。可以看出,当样品溶液 pH 值增加即氢离子浓度不断增加时,响应光谱波长整体向短波方向漂移。实验选取中心波长为 1566.02 nm 的波谷其波长向短波方向漂移了 3.47 nm。这是由于样本 pH 值变化使氢离子浓度发生变化,传感臂的新包层溶胶-凝胶膜与之发生作用,致使其折射率也发生相应变化,从而使传感臂中 MMF 的高阶模有效折射率发生变化,所以纤芯模与新包层模之间的有效折射率差 Δn_{eff} 也会发生变化,最终使响应光谱波长发生漂移。该传感结构响应光谱所监测的波谷值波长漂移与样品溶液 pH 值的变化关系如图 5 所示。可以看出,样品 pH 值的变化范围为 4.02~10.01 时所监测的谷值波长漂移了 3.47 nm,即 pH 每变化 1 个单位,所检测响应光谱中心波长漂移-567 pm。对实验数据点进行线性拟合,根据图中线性拟合函数关系可以看出所监测的波谷值波长漂移量与样品 pH 值变化呈良好的线性关系,线性度为 0.999。

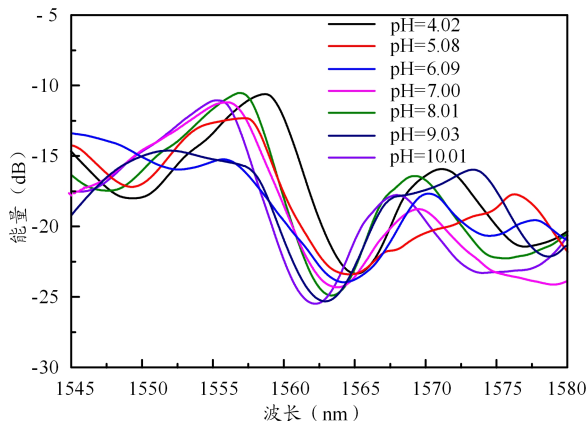


图4 传感器在不同样品 pH 值的响应光谱

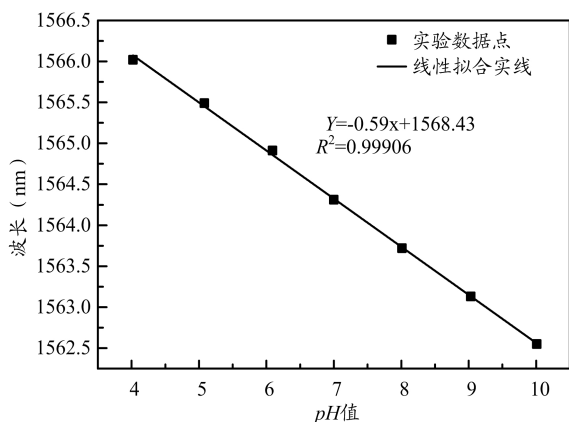


图5 监测波谷中心波长与样品 pH 变化关系

4 结束语

本文提出了一种基于纤芯失配的马赫-曾德尔干涉 pH 检测传感器。传感器的光纤结构为 SMF-TCF-MMF-TCF-SMF, 其中 MMF 长度为 20 mm, TCF 长度为 2 mm。熔接好光纤结构之后, 对 MMF 部分进行化学腐蚀, 在腐蚀区域涂覆对 pH 敏感的溶胶-凝胶膜, 从而制成该传感器。实验中使用光谱仪来检测该传感结构对 pH 样品溶液的响应光谱, 并对响应光谱数据进行分析。实验结果表明该传感结构具有良好的机械强度与响应灵敏度, 在生物化学医药方面有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 孟瑜. 基于倏逝波吸收的光纤 pH 传感器[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [2] 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.
- [3] WU S, CHENG W, QIU Y, et al. Fiber optic pH sensor based on mode-filtered light detection [J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2010, 144(1): 255–259.
- [4] JIN W, WU L, SONG Y, et al. Continuous intra-arterial blood pH monitoring by a fiber-optic fluorosensor [J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2011, 58(5): 1232–1238.
- [5] SHAO M, QIAO X, FU H, et al. High sensitivity refractive index sensing of Mach-Zehnder interferometer based on multimode fiber core sandwiched between two waist-enlarged fiber tapers [J]. Optics Communications, 2013, 311: 359–363.
- [6] 李辉栋. 光纤 Mach-Zehnder 干涉传感研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2014.
- [7] JONES T P, COLDIRON S J, DENINGER W J, et al. A Field-Deployable Dual-Wavelength Fiber-Optic pH Sensor Instrument Based on Solid-State Optical and Electrical Components [J]. Applied Spectroscopy, 1991, 45(8): 1271–1277.
- [8] 罗鸣, 董飒英, 程文华, 等. pH 值与湿度的光纤传感器研究[J]. 分析科学学报, 2007, 23(1): 25–29.
- [9] CORRES J M, MATIAS I R, DEL VILLAR I, et al. Design of pH sensors in long-period fiber gratings using polymeric nanocoatings [J]. Sensors Journal, IEEE, 2007, 7(3): 455–463.
- [10] 位耀光, 胡雪伦, 李道亮, 等. 智能光纤 PH 传感器; CN 104568946A [P]. 2015–04–29.
- [11] BHARDWAJ V, PATHAK A K, SINGH V K. No-core fiber-based highly sensitive optical fiber pH sensor. [J]. Journal of Biomedical Optics, 2017, 22(5): 057001-1–057001-9.
- [12] RONG Q, QIAO X. High-Sensitive Fiber-Optic Refractometer Based on a Core-Diameter-Mismatch Mach-Zehnder Interferometer[J]. IEEE Sensors Journal, 2012, 28(18): 2501–2505.
- [13] 成文萍, 吴锁柱, 董文娟, 等. 模式滤光光纤 pH 传感器的研究[J]. 分析科学学报, 2011, 27(4): 409–412.
- [14] 王松柏, 成文萍, 双少敏. 基于溴酚蓝修饰的模式滤光光纤 pH 传感器[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2015, 38(3): 506–510.
- [15] GU B, YIN M, ZHANG A P, et al. Biocompatible Fiber-Optic pH Sensor Based on Optical Fiber Modal Interferometer Self-Assembled With Sodium Alginate/Polyethylenimine Coating [J]. Sensors Journal, IEEE, 2012, 12(5): 1477–1482.
- [16] AMINAH N S, LIANI P H, HIDAYAT R, et al. Fabrication and Characterization of Surface Plasmon Resonance Sensor with Tapered Optical Fiber Structure[J]. Materials Science Forum, 2017, 886: 86–90.
- [17] 陈曦, 戴媛静, 李伟, 等. 有机掺杂溶胶-凝胶法制备 pH 敏感膜及其光谱响应的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002(1): 96–98.
- [18] 刘会娟, 陈宁, 张清华, 等. 溶胶-凝胶法制备有机硅掺杂有机 / 无机复合疏水性减反射膜的研究[J]. 光学技术, 2007, 33(2): 308–310.
- [19] ISLAM S, BAKHTIAR H, BIDIN N, et al. Sol-gel based thermally stable mesoporous TiO₂ nanomatrix for fiber optic pH sensing [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, 86: 1–9.
- [20] 沈建华, 许键, 黄杰, 等. 基于分段结构的 MMF 倏逝波传感器[J]. 光学仪器, 2015, 37(3): 205–210.

敬告作者

为广泛构架起作者和读者之间的桥梁, 本刊加入了中国知网、万方数据知识服务平台、维普网和中国光学期刊网等数据期刊网, 即每期刊物出版后, 我们将把同样的数据送至上述数据库或网站, 使信息能以最快的速度国际化、网络化。其中稿费已包含于本刊一次性所付作者的稿费中。

《光通信技术》编辑部