

光纤 pH 值传感器

吕俊芳 周秀银 姚雅红 李绍猛

(北京航空航天大学 302 教研室, 北京, 100083)

FIBRE-OPTIC pH TRANSDUCER

Lü Junfang, Zhou Xiuyin, Yao Yahong, Li Shaomeng

(Faculty 302, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083)

摘要 综述了光纤 pH 值传感器, 详细阐述和分析比较了光吸收式、荧光特性式及折射率波动式三大类 pH 值传感器的工作原理及其各自的优点。还介绍了光纤 pH 值传感器作为一种新型传感技术, 在生物工程、医学、环境监测及工业过程控制中的应用前景。

关键词 pH 值, 光学测量仪器, 传感器, 荧光, 折射率

中图分类号 V241.03, TH832.31

Abstract A detailed survey of fibre optic pH sensors is made which illustrates and compares the mechanisms and advantages of three types of fibre optic pH sensors: optic absorption, fluorescent characteristics and refraction index fluctuation. The application perspective of fibre optic pH sensors in on-line pH measurement for industrial process control and in biology, medical and physiology fields is also discussed.

Key words pH, optical measuring instruments, sensors, fluorescence, refraction index

pH 值是工业过程控制与生物工程等领域中一个十分重要的监控参数。目前检测 pH 值的手段是 pH 试纸及 pH 玻璃电极, 前者只能定性检测; 后者不能在线测量, 更不能适应生物工程中高温灭菌之用。光纤传感器是 80 年代兴起的一种新型传感技术, 它具有抗电磁干扰、安全可靠并可用于在线遥测等优点; 用于化学处理环境中是很有价值的, 光纤 pH 值传感器属化学传感器类。

光纤 pH 值传感器的传感机理是利用对 pH 值敏感的化学物质作敏感部分, 利用化学物质对不同 pH 值产生不同光谱特性, 通过光波作为换能媒体, 以光纤作为传光介质构成的传感器。

1 光纤 pH 值传感器的分类

根据被测定的物质与确定的指示剂之间相互作用引起光信号变化的特征来分类, 可分为光吸收式, 荧光式和折射率变化式三类。

1.1 基于光吸收式的光纤 pH 值传感器

1.1.1 滴定法

滴定法是将指示剂加在被测溶液中, 指示剂随着吸收光谱的改变而改变其颜色, 从而使反射光强度发生变化, 根据反射光强度的变化可以得到溶液的 pH 值。

图 1 为一种简单的滴定法设备。超亮度绿色的 LED 作为光源, B_1 为发射光纤, B_2

1992 年 5 月 25 日收到, 1993 年 7 月 2 日收到修改稿

航空科学基金资助课题

为接收光纤, D_1 、 D_2 为 PIN 硅光电二极管, 作光电转换用。传感头装在一个不锈钢小圆桶内, 圆桶的底部为被磨光的不锈钢, 以便提供充分反射。圆桶侧面有很多缝孔, 溶液可以渗入到小桶内。光纤 F 为参考光纤, 用来检测 LED 光源发射光的变化, 以便消除光源的干扰与环境温度的变化等误差信号。

这种传感器结构简单, 廉价。缺点是食品、医药等某些工业生产中不允许将指示剂加在被测溶液中, 因此, 使用有一定局限性。

1.1.2 吸收反射式^[1]

该类传感器的头部结构如图 2。

传感器头部敏感部分由比色指示剂、惰性基与薄膜三部分组成。比色指示剂对溶液中的酸碱度反应极敏感, 它的颜色随溶液中 pH 值的变化而变化; 每一种比色指示剂都对应 2~3 个 pH 值变化范围。惰性基吸附指示剂, 将指示剂光谱特性的信息通过光纤传输到测量装置上。一般选用苯乙烯-二乙烯基苯共聚物 XAD-2 作为惰性基。该共聚物的小颗粒(40~60 目)是不透明的, 呈“白色”, 在可见光范围内具有高度反射性。敏感头用 PTFE 薄膜包裹, 该薄膜的细孔大小可控制, 强度大, 被测溶液离子可通过薄膜渗进惰性基, 而惰性基离子不能流失到被测溶液中。

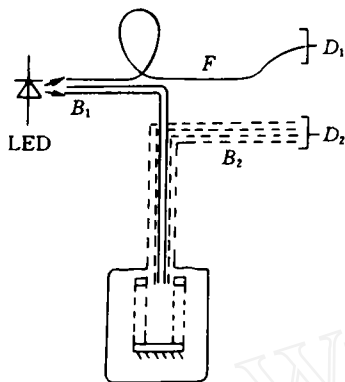


图1 简单滴定设备

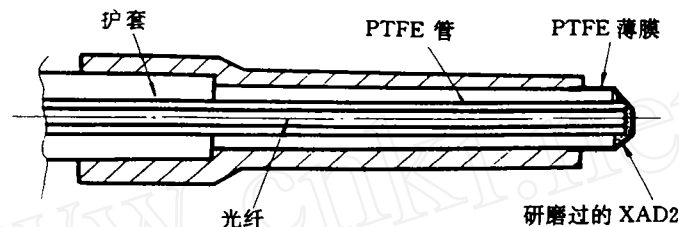


图2 吸收反射式传感器

1.1.3 敏感膜方式^[2]

pH 值敏感膜是将离子交换膜插入到指示剂溶液中一定时间后, 指示剂就固定在膜上。将该膜固定在光纤的端面, 溶液中的 H^+ 与 pH 值敏感膜发生作用, 引起敏感膜颜色变化并导致反射光强的变化。

与指示剂吸附在惰性基上的方法相比较, 它用敏感膜取代了研磨的惰性基, 避免了惰性基颗粒与光纤端面间相对位置的固定问题, 提高了测定的重复性及稳定性。也缩短了测定的响应时间。

1.2 基于荧光特性的光纤 pH 值传感器^[3]

这类传感器是将荧光胺作为荧光试剂固定在支持物上, 构成固定荧光指示剂, 然后将它们固定在光纤的敏感头部。在激光光源的激发下, 荧光胺会发出一定波长的荧光。荧光的强度与溶液中 pH 值有一定关系, 测定荧光强度就能得到被测溶液中 pH 值。

不同荧光胺要求不同的波长光源, 而每种荧光胺在激发后发出的荧光波长是固定的, 这二种波长之间没有任何关系。每个荧光胺对应为 2~3 个 pH 值测量范围。与光吸收式相比, 荧光强度只与 pH 值大小有关, 不受光源、温度和溶液混浊度等干扰, 比光吸收法的测量精度高一个数量级以上, 重复性与稳定性也相应提高。

随着荧光技术的发展, 1985 年 Christiane 等人研制出一种永久性改变的光纤 pH 值传感器^[4]。它是基于高分子聚合物中的分子对光纤表面每个反应点的共价相吸, 从而产生永久性改变的光纤, 以加强荧光信号。它的缺点是光纤缺乏再生性。

1.3 基于折射率波动法的快速响应光纤 pH 值传感器^[5]

用静电力将酚红等高浓度的敏感试剂束缚到季胺离子交换树脂上, 构成探测材料的聚合物。探测材料的光折射系数必须和光纤的折射系数相匹配。将 2 μm 厚的探测材料层片旋压在棒光纤包层外面约 10mm 长, 插入检测溶液后, 不同的 pH 值溶液使聚合物中敏感试剂的颜色发生变化, 探测材料的光折射指数也发生变化, 在光纤包层与聚合物接触面之间导波的强度与向聚合物中辐射波的强度之比也随着变化, 最终使棒光纤中的光强发生了改变, 检测出其变化值就可以得到被测溶液的 pH 值。由于传感器的探测材料与溶液的接触面大, 因此它的反应速度快, 稳定性和线性度也较好。

2 国、内外发展概况

第一个光纤化学传感器是 Peterson 等人在 1980 年研制的光纤 pH 值传感器, 用于人体内 pH 值的测定。1984 年 Kirkbright 等人报导了基于指示剂吸收的光纤 pH 值传感器的研究成果, 随后关于光纤传感器的报导大量涌现^[6, 7], 目前已用于生物、生理、化学等领域中。例如用于对活体组织、毛细血管、细胞的分析; 发酵、制药过程中作可消毒的 pH 传感器; 无机与有机分析化学中元素的测定等。

国内在光纤 pH 值传感器领域的研制起步较晚, 大部分还停留在实验室研究阶段, 有些关键器件还需要依靠进口。

1990 年在航空科学基金资助下, 作者开始着手光纤 pH 值测试系统的研究, 现已完成了吸收反射式及敏感膜方式二种测试机理的原理样机。传感器调理电路方面, 完成了加参考光纤的双路精密差分前置放大电路及采用 MCS-51 单片机系统, 对特性曲线的非线性进行补偿, 对溶液的离子强度与混浊度进行修正, 实时地显示及打印等工作。

参 考 文 献

- 1 Kirkbright G F, *et al.* Fibre-optic pH probe based on the use of an 1mm bilised colorimetric indicator. *Analyst*, 1984; 109(15): 1025
- 2 朱建中等. 可消毒的光纤 pH 传感器. *传感技术学报*, 1991; (3):
- 3 Liada A S, *et al.* *Anal Chem*, 1982; 54: 823-824
- 4 Christiane M, *et al.* *Anal Chem*, 1986; 58: 1427-1430
- 5 Attridge J W *et al.* Design of a fibre-optic pH sensor with rapid response, *J Phys E Soci Instrum*, 1987; 20:
- 6 Keainer S M *et al.* Amplification of signals from optical fibres, WO8805533.
- 7 Hirschfeld, *et al.* AD-89-F-2A074, USA; 1988