

光纤化学传感器

盛 嘉 茂 (唐山工程技术学院)

摘 要

从导波光学的角度介绍了光纤化学传感器的工作原理,并分别介绍各类型化学传感器的特点及其应用。

近年来,纤维光学技术迅速地深入到分析化学的许多领域,越来越引起人们的注意,出现了以光纤为传输线的探头式化学传感器。已经报道的光纤化学传感器种类很多。本文以有代表性的例子来说明它们的工作原理和优点。

1. 吸收型传感器

利用吸收光谱、吸收率来测量化学物质的成分、浓度是分析化学常用的方法。由于纤维光学技术的渗入,这一方法有了新的发展。

测量血液中氧气和二氧化碳气偏压的传感器^[1]是利用光纤吸光分析的一个例子。其构造如图 1 所示。一束光纤插入细小的短管一端,另一端用透气的、弹性的反光膜封住。血液中的 O_2 和 CO_2 可以透过这个膜进入管内。光纤束中心的一根,导入波长为 760nm 和 $2\mu m$ 的光,由于 O_2 和 CO_2 分别对这两个波长的光强烈吸收,所以测量反射回到其它各光纤中的光强度,就可知道气体的偏压。血液的压力和脉动引起反射膜变形和振动,因此根据传回的光在各光纤之间的分布和振动频率,可测出血压和脉搏。光纤的直径仅几十到几百 μm , 所以这样的光极是很细小的,它可以插入人身体内进行测量。另外,由于光纤的损耗仅每公里几



图 1 氧气和二氧化碳气偏压传感器^[1]

个分贝甚至零点几个分贝,所以光源和光检测装置可放在离被检测物几米到几十米远的地方进行远距离的测量。

另一种利用光纤的吸光分析方法是在比色

计的基础上改进而来的。在比色计中,如入射光强度为 I_0 , 则出射光强度为 I , 按朗伯-比尔定律有

$$I = I_0 e^{-\alpha C x},$$

其中 α 是吸光系数, C 是溶液中被测物质的浓度, x 是吸收池的厚度。

$$A = \log(I_0/I)$$

是吸光度,它与 C 成正比。可以看出用这种方法测量浓度的灵敏度 $\frac{dA}{dC}$ 是和 x 成正比的。但

是,一味加大吸收池厚度并不利于灵敏度的提高,因为一方面仪器将变得笨重,另一方面将有大部分光能从吸收池侧面射出。例如,用数米长、内径为 2mm 的毛细玻璃管作为吸收池,绕成两圈时已不能透过任何光源(包括激光器)的光线^[2]。如果采用纤维光学中传导光的方式,使被测溶液的折射率高于玻璃管的折射率,那么就可以构成一种液芯光纤,其中的全内反射将允许大大地延长这种吸收池的厚度。有人曾用外层包有硅胶树脂的耐热玻璃制成毛细管^[3], 它的内径为 0.25mm, 外径 0.6mm, 总长达 50m, 绕成线圈形状,用二硫化碳、丙酮、丁醇组成混合有机溶剂,折射率达 1.62, 溶入含磷的被测物质,用高压泵将其注入毛细管,对磷做吸光度测量。检出限达 0.02ppt (parts per trillion)(以磷钼酸盐法为例,其检出限可以达到 0.02ppt), 比普通的吸光光度方法灵敏度提高四个数量级

以上。由于这种液体芯光纤中光线经多次全内反射,光路长度大于光纤的长度,又由于光纤中电磁场各模式之间能量的交换(模耦合),所以吸光度不再和浓度、吸收管长度成正比,代替朗伯-比尔定律的吸光度计算公式必须重新研究。

2. 荧光、喇曼散射型传感器

这类传感器中,被测物质不是改变光纤的传输性质,而是改变被导引的光线本身的频率。

例子如图2所示,光纤的一端作为探头^[4],附有固定在纤维素粉末上的桑色素(3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone)作为试剂,另一端分为两枝,一枝接通光源,引入420nm的激励光,另一枝接光检测器。当这探头浸入含有Al³⁺离子的溶液中时,桑色素和铝离子形成络合物,桑

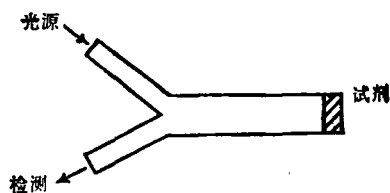


图2 基于荧光的铝离子传感器

色素本身只有极弱的荧光,但是这络合物却发出很强的荧光,波长为488nm。因此,可以用半峰值带宽为10nm的干涉滤光片将其与激励光分开。通过荧光强度的测量可知铝离子的浓度,最小可测浓度是10⁻⁶M(mol/L)。在10⁻⁶M到10⁻⁴M之间,荧光强度和离子浓度成正比。这个探头的直径也仅有4.8mm。

除了用光纤端面出射的光来激发荧光外,还可用消失场来激励荧光^[5]。

光线在光纤中全内反射,光能主要集中在光纤的芯内,但光纤的包层中也有电磁场存在,这就是沿径向呈指数衰减的消失场。它主要存在于离芯子几个波长的范围内。在这范围内,消失场激发吸附在芯子上的物质里的偶极子,而偶极子的近场成分本身又是消失场,可以耦合回光纤的芯子,而被送到光谱仪去分析。有人采用直径600μm的多模光纤,其一端用砂纸磨平,用黑色环氧树脂或不透明的反光物质封住,使光线不能通过光纤的端面。用刀剥去几

cm长一段光纤的套层,再用加热的铬酸蚀去包层,露出光纤的芯子(图3)。这样做成的探头

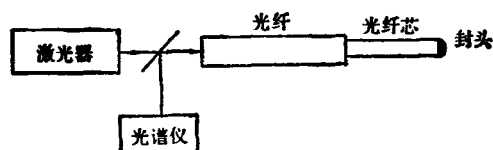


图3 利用消失场的光纤传感器

特别适于分析吸附层中的物质。例如,用这样的光纤导引488nm的激光,检测到吸附的若丹明6G染料的556nm的荧光,染料标记的球蛋白的570nm的荧光,还检测了苯的喇曼散射光。对于化学传感器,选择性是很重要的因素,这种消失场激励的传感方法增加了对被测物的选择性。另外,它还可增加光纤芯子与溶液的接触面的方法来增加信噪比。

光在介质中散射时,由于分子振动而产生与入射光不同频率的喇曼散射谱,一般处在可见光范围内,但强度较弱。利用光纤可做成高效的喇曼光谱仪探头^[6]。用一根光纤引入激励光,其外围有18根收集光纤,把散射光传回光谱仪。在通常是试样毛细管所占的位置上,这18根光纤排列成一线。所用的光纤直径为200μm,数值孔径为0.4,不要套层,整个探头封入内径为1.1mm的玻璃管内。这个探头极小巧,使用方便,试样可远离光谱仪。另外,入射光强度小,避免了试样的光分解。

3. 反射型传感器

这一类传感器的原理可以稍有不同。有的利用试剂上反射光的波长、强度的变化,有的是利用被测物对光波导传输性质的影响。现介绍一个后者的例子。

如果光纤的折射率为 n_2 ,周围介质的折射率为 n_1 ,则光在光纤内射到界面上时有

$$n_2 \sin \theta = n_1 \sin \phi,$$

其中 θ 是入射角, ϕ 是折射角,功率反射比为 ρ 。对于平行入射面的光,

$$\rho = \left[\frac{\tan(\theta - \phi)}{\tan(\theta + \phi)} \right]^2.$$

从这个关系可以得出当 n_2 和 θ 固定时的 ρ 与 n_1^2 的关系(图4)^[7]。当 n_1 小到一定值时,发生全

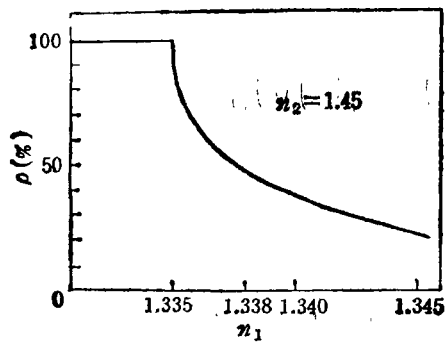


图4 反射比 ρ 与 n_1 的关系^[7]

内反射, 在这点附近 (即入射角稍小于临界角时), $\frac{d\rho}{dn_1}$ 有很大的值。若在一根光纤中光反射 N 次, 则总透射率为 $T = \rho^N$ 。这样,

$$\frac{dT}{dn_1} = \frac{NT}{\rho} \frac{d\rho}{dn_1}$$

若通过 T 测 n_1 , 则将有很高的灵敏度。例如, $\rho = 0.95$, $n_1 = 1.33$ (水), $n_2 = 1.45$ (石英), 可算出

$$\frac{dT}{dn_1} = 1.8 \times 10^3$$

如果光纤周围介质的折射率变化 $dn_1 = 10^{-6}$, 则可知反射十次时, T 的相对变化达 1.8%。这是容易检测出来的。

葡萄糖溶液的浓度与折射率的关系是 $dn \sim 1.5 \times 10^{-3} C$, C 是重量百分比浓度。由于血液中糖浓度近于 1%, 所以为了临床应用, 必须能测 0.1% 的浓度变化, 即 $C = 0.1$, $dn = 1.5 \times 10^{-4}$ 。由前面的说明知道 $dn = 10^{-6}$, 已足以使透射率发生明显的变化。所以这种光纤传感器用于临床监测血液中糖浓度灵敏度是足够的。实际器件如图 5 所示, 光源和检测器在光纤一端, 另一端有反射面。如果反射面与临界光线垂直, 则所有远离临界的光线, 不是在进入就是在反射出光纤的路上, 入射角 θ 远小于临界角, 从而有较大的衰减。实测糖浓度的灵敏度优于 0.1%

4. 干涉型传感器

光纤干涉仪也用于化学量传感。用两根光纤可构成 Mach-Zehnder 干涉仪, 一根光纤作

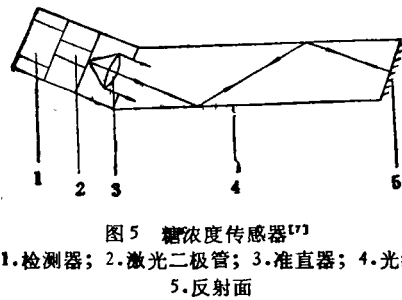


图5 糖浓度传感器^[7]

1.检测器; 2.激光二极管; 3.准直器; 4.光纤;
5.反射面

为传感臂, 另一根光纤作参考臂。在传感光纤上涂 $10 \mu\text{m}$ 厚, 3cm 长的一层金属钯^[2], 则当光纤周围有氢气时, 氢与钯发生反应, 涂层的伸缩使光纤形变。这微小的形变造成光纤中光的相位变化, 与参考臂的光发生干涉。用此法可测 6% 的氢气含量。不过, 目前这种干涉型传感器应用还较少。

化学分析中利用电磁波的吸收和辐射现象已有近百年的历史, 不过这类仪器较贵重, 不易携带, 取样复杂, 常需经过专门训练的使用者在实验室中操作^[1]。由上面的例子, 可以看到纤维光学给化学传感带来许多优点, 如探头小, 使用方便, 不干扰被测对象, 可用于生物体内的测量, 还可以进行远距离连续测量。除此之外, 由于光纤本身绝缘、耐腐蚀, 所以光纤传感器可用于易爆、核污染等危险环境; 由于光纤本身导引光, 所以可以免去光学仪器中常用的反射、准直元件, 操作也更方便, 调整也较简单; 多个测试点可共用一台分析仪器, 成本较低等等。

作者向帮助提供资料的宋洪勋、毛迪生表示感谢。

- [1] C. Nylander, *J. Phys. E*, **18-9** (1985)736,.
- [2] Keiichiro Fuwa et al., *Anal. Chem.*, **56**(1984), 1640.
- [3] 魏磊等, *光谱学与光谱分析*, **6-1**(1986), 22.
- [4] Saari, L.A et al., *Anal. Chem.*, **55** (1983), 667.
- [5] K. Newby et al., *Appl. Opt.*, **23-11** (1984), 1812.
- [6] D. Scott et al., *Anal. Chem.*, **56**(1984), 2199.
- [7] I. N. Ross et al., *Opt. Laser Tech.*, **17-1**(1985), 31.
- [8] G. Giallorenzi et al., *IEEE Spectrum*, **23-9** (1986), 44.