

基于荧光寿命法的溶解氧检测系统设计*

郭立泉, 张玉钧, 殷高方, 王志刚

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽合肥 230031)

摘要: 依据荧光猝灭原理, 分析了荧光寿命和水中溶解氧浓度的关系特性, 研究了荧光寿命的锁相环检测技术, 设计了基于 ADuC841 单片机和锁相环放大电路的新型荧光寿命法溶解氧检测系统。测量精度为 0.01 mg/L, 稳定性好, 灵敏度高, 响应时间小于 30 s, 并且不受外界杂散光和光源波动的影响, 可实现水中溶解氧的原位、实时、在线监测。

关键词: 荧光寿命; 滞后相位; 锁相环; 溶解氧

中图分类号: X 853 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9787(2011)10-0109-03

Design of dissolved oxygen detecting system based on fluorescence lifetime method*

GUO Li-quan, ZHANG Yu-jun, YIN Gao-fang, WANG Zhi-gang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

Abstract: According to the principle of fluorescence quenching, the relation between fluorescence lifetime and concentration of dissolved oxygen is analyzed, phase locked loop (PLL) detecting technology of fluorescence lifetime is studied. A new dissolved oxygen detecting system with fluorescence lifetime method is designed based on ADuC841 SCM system and phase locked loop. The measuring precision is 0.01 mg/L, and the response time is less than 30 s, with good stability and high sensitivity. It's not influenced by environmental light and light source fluctuation. It can realize in situ, real-time and on line detection of the dissolved oxygen.

Key words: fluorescence lifetime; lagging phase; phase locked loop (PLL); dissolved oxygen

0 引言

溶解氧作为水体污染程度的重要参数和衡量水质的综合指标, 其含量的监测对水环境监测和水产养殖业的发展具有非常重要的意义。目前, 主要测量方法包括碘量法、电极法、荧光猝灭法等。其中, 碘量法是实验室纯化学的检测方法, 测量准确度高, 但耗时长, 操作繁琐, 无法满足在线测量的要求。电极法是根据氧气和电极发生氧化还原反应产生电流的大小来测定溶解氧的方法, 缺点是电极易老化, 由于测定过程消耗氧气而需要搅拌, 测量前需要标定, 需定期更换电极膜等。荧光猝灭法是根据荧光猝灭效应来测溶解氧的方法, 荧光猝灭效应引起荧光强度的衰减和荧光寿命的缩短^[1], 通过测定荧光强度的大小或荧光寿命的长短来测定溶解氧含量。由于荧光猝灭法具有较好的光化学稳定性和重现性、精度高、可实时监测等优点, 成为目前的主流技术和研究重点。

荧光猝灭法又分为基于荧光强度的方法和基于荧光寿命的方法, 其中, 基于荧光寿命(频域表现为荧光滞后相

位)的方法不受光源波动、老化以及外界杂散光的影响, 故准确性和稳定性更好。本文设计了基于荧光寿命法的新型水中溶解氧检测系统, 可实现水下不同深度溶解氧的原位、实时、在线高精度、高灵敏度监测。

1 荧光寿命特征与溶解氧检测原理

荧光猝灭原理是指激发光照射到荧光物质上产生荧光, 由于氧与荧光物质产生荧光猝灭效应, 导致荧光强度的衰减和荧光寿命的缩短(荧光寿命是发光强度衰减到初始值的 $1/e$ 所需的时间)。荧光强度和荧光寿命与溶解氧浓度的关系可用 Stern-Volmer 方程表示^[2]

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K[\text{O}_2] \quad (1)$$

其中 I_0 、 τ_0 分别为溶解氧浓度为零时的荧光强度和荧光寿命, I 、 τ 为溶解氧某浓度的荧光强度和荧光寿命, K 为溶解氧浓度系数, $[\text{O}_2]$ 为溶解氧浓度。

对于荧光发光过程, 用一个短脉冲光 $\delta(t)$ 激发样品后, 发光强度随时间按指数规律衰减为

收稿日期: 2010-12-02

* 基金项目: 国家“863”计划资助项目(2007AA061502); 安徽省科技计划资助项目(08010301107)

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

该线性系统所描述的系统函数为

$$K(t) = e^{-t/\tau}$$

假设激发光为正弦调制光: $e(t) = A \sin(2\pi ft)$, 则激发的荧光为激发光与系统函数的卷积: $F(t) = e(t) * K(t)$ 稳定状态下为

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

$$= A \sin(2\pi ft - \phi)$$
(2)

表现为强度的衰减和相位的滞后^[3]。由式(2)知, $\tan \phi = 2\pi f\tau$, 故测量荧光信号滞后相位 ϕ 即可计算出荧光寿命, 再根据式(1)即可计算出溶解氧浓度。

2 系统设计

本系统巧妙运用锁相环放大电路(由鉴相器、环路滤波器、压控振荡器和移相器组成)实现光源激发和荧光信号滞后相位检测, 将荧光信号滞后相位的检测转换为对锁相环路锁定频率的测量, 通过计算, 得到荧光寿命和溶解氧浓度。由于锁相放大器是利用互相关原理设计的相敏检波放大器, 具有选频特性, 只允许与参考信号同频率的信号通过, 因此, 具有极高的信噪比、较高的精度和灵敏度。

2.1 系统构成与溶解氧检测原理

系统硬件主要由荧光光学系统、光电探测、相敏检测、数据采集与处理等模块组成, 原理框图如图1所示。

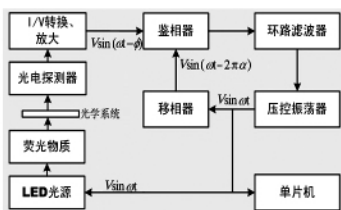


图1 基于锁相环电路的溶解氧检测系统原理框图

Fig 1 Principle diagram of dissolved oxygen detecting system based on PLL

单片机发出测量命令, 通过模拟开关, 给压控振荡器(VCO)上电, VCO上电后, 输出固有频率的信号调制, 超高亮LED发出中心波长为465 nm的激发光, 作用在高灵敏度荧光物质上, 产生中心波长为650 nm的荧光, 经过聚焦与滤光系统, 由雪崩二极管检测荧光信号, 并经过I/V转换、前置放大后作为鉴相器的输入信号。同时, 将压控振荡器输出信号移 $2\pi\alpha$ 作为鉴相器的参考信号。鉴相器输出两信号的相位差脉冲, 然后, 经过环路滤波器变为直流电压信号, 接入VCO输入端, 使VCO输出频率在固有频率基础上发生频移, 频率的改变使 V_{sig} 相位发生变化, 从而 V_{sig} 和 V_{ref} 的相位差变化, 经过锁相环路后, VCO输出频率进一步改变。经过闭环的相位负反馈过程, 最终锁相环路锁定。这样, 就将相位差测量转换为频率的测量。由单片机进行数据采集和处理, 并通过计算得到荧光寿命和溶解氧浓度, 最后, 将结果送往显示屏显示。

2.2 电路设计

针对荧光信号的特点, 设计了如图2所示的锁相环放大电路, 可使整个锁相环电路快速稳定地锁定, 准确测出荧光信号滞后相位和荧光寿命。

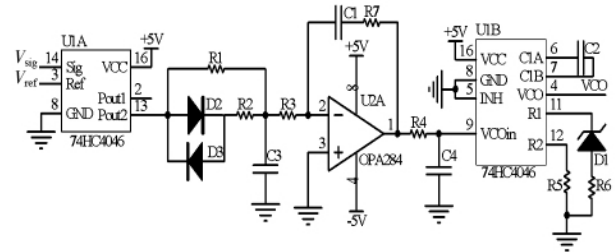


图2 锁相放大环路

Fig 2 PLL amplifier circuit

鉴相器采用由放大器和门电路组成的数字集成鉴相器74HC4046, 使用荧光信号 V_{sig} 和参考信号 V_{ref} 的占有面积差来检测相位差, 因此, 可以减小荧光信号中干扰噪声的影响, 并将结果转换为振幅为稳定5 V的数字脉冲信号。

环路滤波器实质为低通滤波器, 普通RC低通滤波器在截止频率处增益不稳定, 且纹波成分较大。本设计采用有源三次超前滞后滤波器, 可以有效滤除比较频率中的纹波成分, 并提高锁相环路的稳定性。运放采用低噪声满振幅运放 OPA284, 运放前的电阻阻值尽可能地小, 可以有效减小环路的噪声。当频率偏离大而失锁时, 鉴相器输出大量的脉冲使 D2 和 D3 导通, 环路滤波器的时间常数变小^[4], 因此, 可有效提高锁相速度, 锁定时间约为 20 s, 减小了溶解氧测量的响应时间。

压控振荡器由74HC4046和外围RC振荡电路组成, 可输出稳定频率的方波。VCO固有频率由R5, C2确定, R6确定VCO频率变化范围, 加上稳压二极管D1可有效增大频率变化范围, 改善VCO压频线性。由于溶解氧浓度由0%~100%变化, 锁相时VCO频率范围为16~88 kHz, 考虑实际水质测量情况, VCO固有频率取40~50 kHz。

另外, 为了避免压控振荡器、环路滤波器与鉴相器之间通过电源相互干扰, 接入专用低噪声集成稳压器。

移相器为分频器74LS93和DQ触发器74LS74组成的数字移相器。由式(2)得 $\tau = \frac{\tan \phi}{2\pi f} = \frac{\tan \phi}{\omega}$, 系统标准偏差为

$$\sigma_{\Delta r/\tau} = \frac{(1 + \tan^2 \phi)^{3/2}}{\tan \phi}$$

令其导数为0, 可以得到 $\tan \phi = \sqrt{2}/2$ 时 $\sigma_{\Delta r/\tau}$ 取得最小值。即当 $\phi = \arctan(\sqrt{2}/2) \approx 35.3^\circ$ 时, 系统误差最小。考虑到电路本身引起的相移, 锁相时 $2\pi\alpha$ 取比 35.3° 稍大时, 系统误差可取得最小值, 经实验测试 $2\pi\alpha$ 取 45° 。同时, 由分频后的方波信号驱动LED, 降低了频率, 使荧光信号波形变好。

2.3 数据采集与处理

数据采集与处理模块由单片机和外围电路组成。单片

机采用 ADI 公司的 ADuC841 单片机,它具有丰富的外围资源和精确的时间间隔计数器 TIC。通过 TIC 精确定时,计数器 T2 计数,可准确测量锁相环锁定频率,计算得出荧光寿命和溶解氧浓度,并通过显示屏显示。

3 实验结果与分析

该荧光寿命法溶解氧检测系统采用高灵敏度、高稳定性荧光物质,只需进行 1 次 2 点标定,无需多次标定。标定时,在 1L 水中加入 1 mg 无水 Na₂SO₃,搅拌,静置几分钟后,水中溶解氧消耗完毕,浓度为零,此时即为溶解氧零点,溶解氧饱和点 20℃ 时为 9.1 mg/L,完成标定。根据不同温度下水体饱和溶解氧标准值,将测量系统放入含满水的海绵中(此时视为饱和点)^[5],在不同温度下,分别测量荧光寿命和溶解氧值,与该温度下饱和溶解氧标准值对比,并进行线性相关分析。荧光寿命的测量结果如图 3 所示。

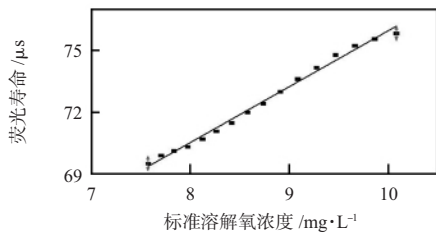


图 3 荧光寿命测量值与标准溶解氧浓度关系曲线

Fig 3 Relation curve of measured value of fluorescence lifetime and criteria concentration of dissolved oxygen

由图 3 可知,当溶解氧浓度从 7.5~10.1 mg/L 变化时,荧光寿命的变化范围为 69~76 μs,且与标准溶解氧浓度线性相关较好,相关系数为 0.992 84。根据荧光寿命计算出的溶解氧浓度结果如表 1 和图 4 所示。

表 1 不同温度下测量溶解氧值与标准溶解氧值

Tab 1 Measured value and criteria value of dissolved oxygen at different temperature

水温(℃)	15	17	19	21	23	25	27	29
标准浓度(mg/L)	10.08	9.66	9.27	8.90	8.57	8.25	7.96	7.69
测量浓度(mg/L)	9.99	9.76	9.36	8.91	8.54	8.19	7.91	7.75
相对误差(%)	0.89	1.04	0.97	0.11	0.35	0.73	0.63	0.78

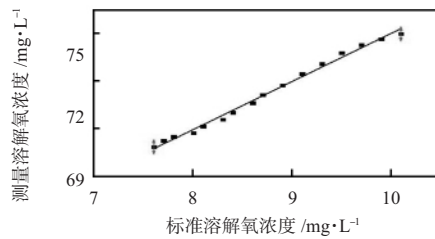


图 4 测量溶解氧值与标准溶解氧值线性相关曲线

Fig 4 Linear correlation curve of measured value and criteria value of dissolved oxygen

实验结果表明:该溶解氧检测系统测量值与标准值基本一致,相对误差小于 1.5%。线性相关系数为 0.992 86,斜率为 1.018 7,标准偏差为 0.022 3,具有较好的一致性。

实验测量中,系统稳定性好,灵敏度较高,响应时间小于 30 s,满足实时在线监测需要。

4 结论

本文在研究荧光寿命检测原理的基础上,设计了相应的锁相环检测电路,完成了基于锁相环电路的溶解氧检测系统的设计,并对系统进行了测试和实验。结果表明:该系统稳定性好、精度高、响应快,可实现水体溶解氧的原位、实时、在线监测。同时,为测量具有相似荧光特性的其他物理量提供了方法参考。

参考文献:

- [1] 陈锦欣,赵辉. 污水处理系统中的溶解氧测量技术[J]. 测试测量技术, 2005, 5(5): 50-51.
- [2] 姜德生,赵士威,韩蕴,等. 一种基于荧光猝灭的光纤氧气传感器[J]. 光学学报, 2003, 23(3): 381-384.
- [3] 冯颖,黄世华. 荧光寿命的正弦调制测量法及分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 12(12): 2523-2526.
- [4] [日]远坂俊昭. 锁相环(PLL)电路设计与应用[M]. 何希才译. 北京:科学出版社, 2006.
- [5] 青岛昱昌科技有限公司. 溶解氧传感器使用手册[Z/OL]. [2009-05-26]. <http://www.yuchang.net/YuchangProd.Asp?ProdID=58>.

作者简介:

郭立泉(1983-),男,河南邓州人,硕士研究生,主要研究方向为光电信息处理,测量与控制。

(上接第 108 页)

- [2] Wang C, Li X, Duan H et al. Establishment of piston devices [C]// The 12th International Conference on Flow Measurement, Flomeko, China, 2004: 14-17.
- [3] 国家质量技术监督检验检疫总局. JJG577-2005 膜式燃气表计量检定规程[S]. 北京:中国计量出版社, 2005.
- [4] 曾珞亚. 基于 OPC 技术的 PLC 与 LabVIEW 通信实现[J]. 微计算机信息, 2009, 16: 52-53, 128.
- [5] 张运刚,宋小春,郭武强. 从入门到精通——西门子 S7-200 PLC 技术与应用[M]. 北京:人民邮电出版社, 2007.
- [6] 陈锡辉,张银宏. LabVIEW8.2 程序设计从入门到精通[M].

北京:清华大学出版社, 2007.

- [7] 尹技虎,王峰. 基于 LabSQL 的 LabVIEW 数据库访问技术[J]. 仪表技术, 2011(4): 55-56, 62.
- [8] 王晓兰,李建海,肖骏. 基于 LabVIEW 的自动测试系统中动态报表的生成方法[J]. 测控技术, 2008, 27(9): 63-64, 68.
- [9] 王鹏飞. 西门子 S7-200 在步进电机定位控制中的应用[J]. 可编程控制器与工厂自动化(PLC FA), 2005(5): 50-53.

作者简介:

王文林(1987-),男,安徽安庆人,硕士研究生,主要研究方向为气体流量计量。