

文章编号:1005-4642(2020)12-0044-05

荧光式湿度检测的方法与实验

万 璐^a,张巍巍^{a,b,c},朱泉水^{a,b,c},王嘉豪^a,肖慧荣^{a,b,c},龚勇清^{a,b,c},伏燕军^{a,b,c}

(南昌航空大学 a. 测试与光电工程学院; b. 无损检测技术教育部重点实验室;

c. 大学物理实验中心,江西 南昌 330063)

摘 要:研究了环境湿度对吸滤滤纸的荧光特性的影响,进而利用滤纸荧光的湿度敏感性,实现了以滤纸作为敏感材料的响应快速、操作简易的光学无线湿度传感检测。利用荧光光谱仪搭建了实验系统,分析了滤纸在 405 nm 光照激发下的荧光光谱随环境湿度的变化,观察到滤纸的荧光强度随湿度增加而猝灭;通过对荧光光谱的谱峰位置、谱型随湿度的变化的分析,发现荧光强度比与环境相对湿度之间有明确的单调对应关系,可以作湿度传感应用。实验还发现,不同孔隙率的滤纸其湿度传感灵敏度不同。综合评判同品牌快速、中速、慢速三款滤纸的灵敏度和分辨力,中速滤纸表现较好。

关键词:荧光光谱;湿度检测;滤纸

中图分类号:O433;TP212.1

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2020.12.008

湿度是指空气中的水蒸气的含有量,表示空气的干燥程度,其常用的度量值有绝对湿度、露点、相对湿度等^[1]。湿度也是重要的环境参量,它显著影响材料的含水量^[2]、金属的腐蚀、胶粘连接的强度及寿命、生物的感受及习性^[3],因此,湿度检测在国防科技、航空航天、发电变电、纺织、食品、医药、仓储、农业、建筑等领域都发挥着重要作用。尤其在电子器件的环境可靠性测量与评估的实验中,温度与湿度经常是联用的环境参量。

除了生活中常见的毛发湿度计^[4],工业上湿度传感常用电测方式。电学湿度计多基于可变电阻原理或可变电容原理^[5],即水在敏感材料上的吸附和浸润导致器件电阻值或电容值(介电系数)的变化。这类器件的缺点是稳定性和互换性差,不能在严重化学污染和强电磁干扰环境下工作。相比较而言,光传感技术本质上具有免疫电磁干扰、安全性高等典型优点,解决了特殊环境中电测湿度的困难。近 20 年来蓬勃发展,诞生了多种多样的光纤式湿度传感器^[6-11],其中,性价比最高、

最容易实现的技术途径是通过湿度(水的吸附)改变敏感材料的光学折射率,再利用光纤折射率传感。但是,光纤湿度传感器的成本较电测器件要高得多,操作的便利性也不是很好,限制了其推广应用。

一类新型光测技术——荧光式传感技术逐渐兴起^[12-14],该技术既具备各类光测技术的典型共同特点,又有自身的独特优点,如荧光可以在自由空间无线传输、也可由光纤传输,2 种方式都能免疫强电磁干扰,同时其响应快速、精度高、空间分辨率高。荧光湿度传感器早已有报道^[15],但一直以来研究者大多关心设计开发湿度敏感的荧光材料,而器件的产业化并不成功。

本文提出廉价且精度较高的荧光式湿度传感方案,采用常见的吸滤滤纸作为湿度敏感的荧光材料,借助小型低成本的低分辨光纤光谱仪采集、分析湿敏荧光,在自制湿度控制箱中比对标定了传感方程。实验方案在荧光传感的原理及应用演示中具有较好的演示效果。

收稿日期:2020-08-02;**修改日期:**2020-09-27

基金项目:国家自然科学基金项目资助(No. 61665008);南昌航空大学创新创业教育课程培育项目资助(No. KCPY1916);南昌航空大学大学物理实验中心开放课题资助(No. SY1813)

作者简介:万 璐(1999—),女,江西新余人,南昌航空大学测试与光电工程学院 2017 级本科生。

通讯作者:张巍巍(1974—),男,湖北黄冈人,南昌航空大学测试与光电工程学院副教授,博士,主要从荧光式传感技术研究。E-mail:zdw@ustc.edu



1 实验条件

实验系统构成如图 1 所示,由待测样品(通用电气生物技术有限公司,Whatman 滤纸,剪裁为边长 1 cm 正方形)、激发光源(中心波长 405 nm 的半导体激光器)、光纤光谱仪(型号 AvaSpec-2048TEC-USB2)、作为测量标准的湿度计(LX8013 型电容式数显湿度计,量程 0-99.9%,误差 0.5%)、超声加湿器、自制 PMMA 材质密封箱、陷波滤光片和计算机组成。样品悬挂在密封箱正中,用置于样品正下方的加湿器改变样品所处环境的湿度,标准湿度计探头接触样品一面,激发光透过密封箱照射样品另一面激发出样品的荧光,在反射式光路上以陷波滤光片过滤激发光成分后,样品荧光经光纤进入光谱仪,计算机记录荧光发射光谱数据。考虑到温度对滤纸的荧光也有显著影响^[13],实验中试验箱内温度保持室温不变。

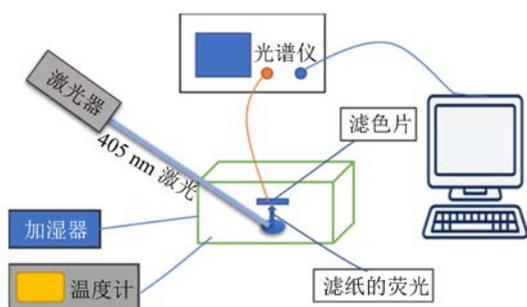


图 1 实验系统简图

2 传感原理

光照射物质时,光子被分子吸收,处于基态的电子被激发到较高的能级,较高激发态的电子很快弛豫到最低激发态的最低振动能级(第一单线态),然后跃迁回到基态并同时释放出能量大小等于第一单线态和末态能级差的光子,即荧光的自发辐射。

当水分子吸附到荧光性分子上,以氢键等形式修饰荧光性分子,分子的振动能量随之变化,荧光性分子的能级亦随之移动、跃迁概率改变,同时表层折射率分布改变导致发光外量子效率变化,所有这些因素的共同作用最终表现为分子的荧光参量(荧光强度、荧光寿命、发射波长、光谱轮廓等)数值发生改变。一般而言,水对分子荧光有猝

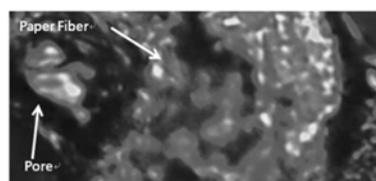
灭作用。通过对荧光参量的测量即可实现对环境湿度的检测。

滤纸的组成大多为具有荧光性的棉纤维,而棉纤维是多孔性物质,且其纤维素大分子上存在许多亲水性基团($-OH$),所以其吸湿性好,意味着其可能是较理想的湿敏荧光材料。

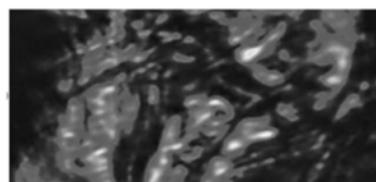
3 实验结果与分析

3.1 样品表征

不同滤速的实验样品(慢速、中速、快速滤纸)的材质相同,差异在于孔隙率,而孔隙率直接影响样品对水的吸附效率。慢速、中速、快速滤纸的孔隙率逐渐递增,如图 2 所示,在金相显微镜下以同等倍率拍照,基于孔隙面积/滤纸面积的比例计算粗略测得慢速、中速、快速滤纸的孔隙率分别为:20.45%,24.24%,28.66%,与产品规格说明书给出的最大孔径 $10 \sim 15 \mu\text{m}$, $15 \sim 20 \mu\text{m}$, $20 \sim 25 \mu\text{m}$ 分别对应一致。



(a)慢速滤纸



(b)中速滤纸

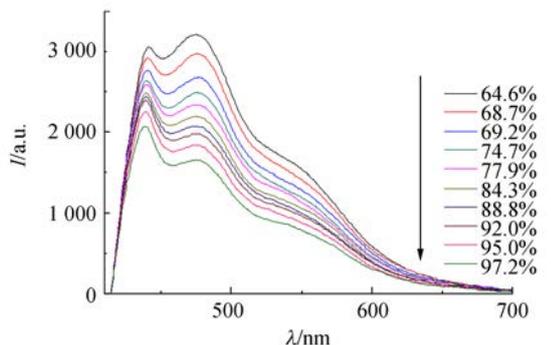


(c)快速滤纸

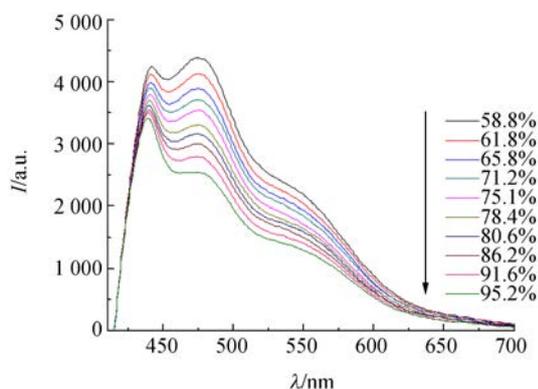
图 2 实验样品的显微照片

控制密封箱内相对湿度变化,测得不同相对湿度环境中滤纸样品的荧光光谱如图 3 所示,各光谱对应的相对湿度沿箭头指示方向次序升高。从图 3 可见,不同孔隙率的滤纸随相对湿度变化荧光发射光谱的轮廓变化不明显,但显著的变化

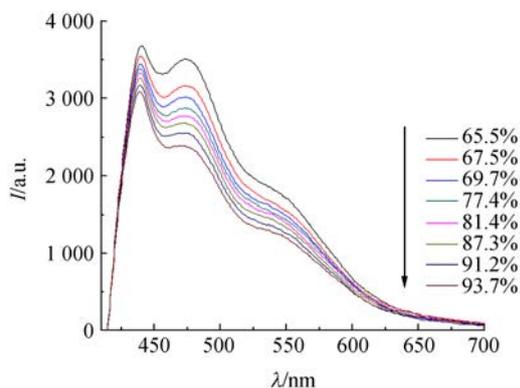
是随着相对湿度的升高, 荧光发射总强度(光谱积分面积)单调下降, 即湿度导致荧光猝灭. 这种猝灭效应在发光过程中十分常见, 可以理解为是作为猝灭中心的氢键数量增长的影响.



(a) 慢速滤纸



(b) 中速滤纸



(c) 快速滤纸

图 3 不同湿度下滤纸的荧光光谱

各样品荧光强度随相对湿度的变化趋势均大致呈线性规律, 如图 4 所示. 拟合光强与相对湿度的线性关系方程, 可以用于亮度式湿度传感. 拟合线的斜率即为传感的灵敏度. 图 4 中, 中速滤纸作为湿度传感材料具有最大的灵敏度. 不过

因为光强易受外界环境杂散光、激发光强度涨落、探测器噪声等多项因素影响, 工程实践上光强一般不直接作传感信号. 下面分析其他的固有荧光特征受相对湿度的影响.

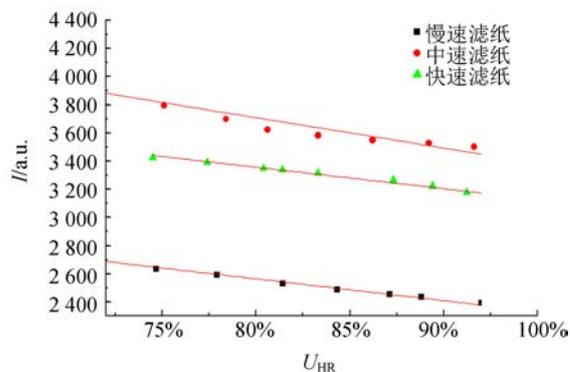


图 4 样品荧光强度随相对湿度的变化

3.2 传感特性

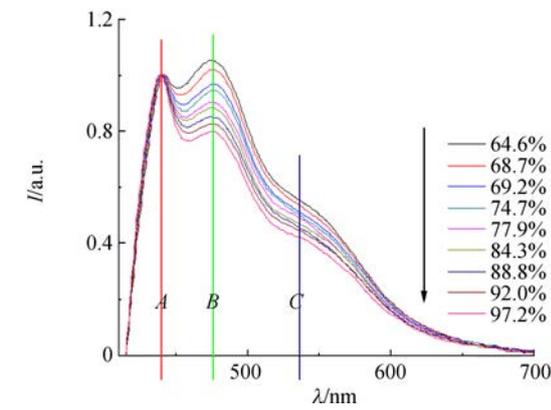
不考虑荧光强度, 只研究光谱的谱型变化时, 为了便于观察谱峰位置、光谱形状、线宽或带宽的变化, 可将各光谱作归一化处理, 如图 5 所示. 图中用 A, B, C 指示了 3 个较明显的荧光峰, 按峰 A 的强度作归一化.

从图 5 中几乎观察不到谱峰的漂移, 因此, 谱带的峰值位置这一荧光特征量不能成为湿度传感信号. 而光谱上可以观察到峰 B 的高度微弱地受到湿度影响. 因为图 5 以峰 A 高度作为参考强度作归一化, 图 5 中展示的峰 B 的高度就是峰 B 与峰 A 的荧光强度比, 它随湿度变化的规律如图 6 所示. 可见, 峰 B 与峰 A 荧光强度比和相对湿度关系大致为线性规律, 3 组数据拟合的经验传感方程中拟合优度最佳的为中速滤纸, 拟合优度大于 0.98, 其灵敏度相对误差也最佳, 为 0.3%, 按零级误差项/灵敏度的定义计算的相对湿度系统分辨率最佳为 2.8%, 用于传感其精度达到实用水平.

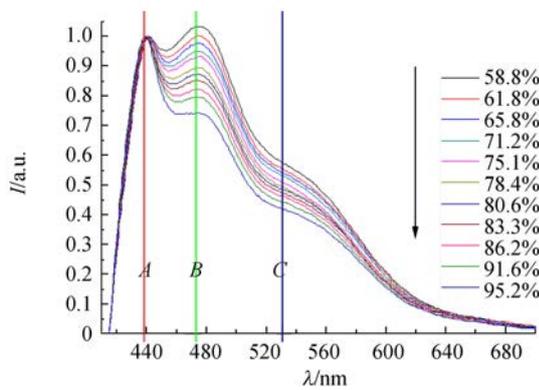
对于图 5 的光谱, 通常还可以通过多峰拟合的方式寻峰, 进而了解各峰的频移. 但事实上, 准确的拟合依赖于对谱型的了解, 类似图 5 中所示的复杂谱轮廓只能确认为至少包含 3 个谱峰, 一般宽带荧光谱近似地是高斯谱型. 如果通过高斯多峰拟合方式处理图 5, 实际得到的峰 A 、峰 B 的峰位随相对湿度的频移数据比较离散, 不能确认为线性规律, 甚至多项式拟合的结果与实测数据

也有较大偏差,表明这种经验的拟合方式不可靠,也就不宜用于表征相对湿度对光谱的影响,此处未作展示。

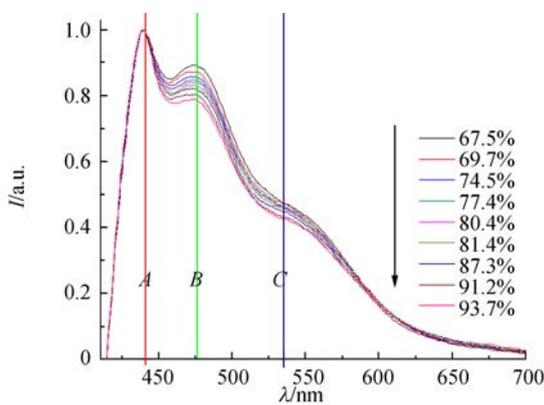
低,又不因为孔隙太小导致脱附困难,从而适合应用于变化的相对湿度环境。



(a)慢速



(b)中速



(c)快速

图 5 不同相对湿度环境中滤纸样品的归一化发射光谱

以上分析中得到了的各项传感参数的最优值均属于中速滤纸样品(图 6),这表明它具有合适的水吸附性能,既不会因为孔隙太大导致吸附率

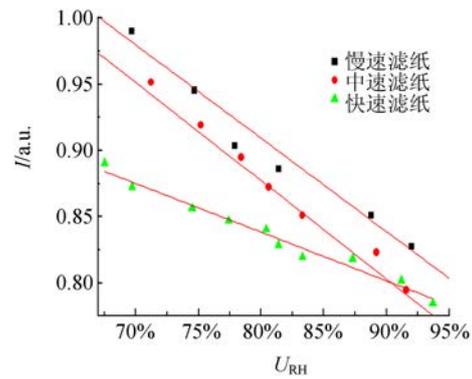


图 6 相对湿度对滤纸样品发射光强度比值的影响

以上实验结果表明,普通滤纸的荧光谱带轮廓受湿度的影响,这种影响可以用荧光强度比的方式表征,相应的关系函数既可用作测量相对湿度的传感方程,亦即 1 张普通滤纸可以成为光学的湿度传感器。它具有本征安全、免疫电磁干扰、无线传输信号(自由空间光路)、成本低、易于扩展作分布式测量等优点。

本实验的设备条件要求极低,甚至如果用分辨率更低的小型光谱仪进行上述实验,也能得到与本实验相近的实验结果。

如果同时考虑温度对滤纸荧光的影响,利用不同荧光特征量(如峰位频移、荧光强度比)对温度、湿度响应的差异性,则可以实现多功能传感和数据融合。

4 结束语

以实验室日常使用的滤纸为例,演示了荧光式湿度传感技术。该实验系统可以固化为简单操作的实验教学装置,有助于对荧光现象的基本原理和测量方法的理解和熟悉,又具有湿度传感的实用价值。

参考文献:

[1] Chen Z, Lu C. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms [J]. Sensor Letters, 2005,3 (4):274-295.

[2] Hartings M, Douglass K O, Neice C, et al. Humidity responsive photonic sensor based on a carboxymethyl cellulose mechanical actuator [J]. Sen-

- sors and Actuators B: Chemical, 2018, 265(3): 335-338.
- [3] Enjin A, Zaharieva E E, Frank D, et al. Humidity sensing in drosophila [J]. *Current Biology*, 2016, 26(10): 1352-1358.
- [4] 梁泽宇, 秦柏慧, 吴秀文. 毛发湿度计的湿度响应特性[J]. *物理实验*, 2020, 40(1): 53-56.
- [5] Reddy A S G, Narakathu B B, Atashbar M Z, et al. Fully printed flexible humidity sensor [J]. *Procedia Engineering*, 2011, 25(12): 120-123.
- [6] 柯伟铭, 李振华, 周智翔, 等. 基于还原氧化石墨烯的干涉型光纤湿度传感器[J]. *光学学报*, 2019, 39(12): 74-83.
- [7] 周锋, 张淑娟, 刘太宏, 等. 荧光湿度传感器的研究进展[J]. *传感器与微系统*, 2012, 31(9): 5-9, 17.
- [8] 柴敬, 刘奇, 张渤, 等. 基于聚酰亚胺的 FBG 湿度传感特性及细观特征研究[J]. *光电子·激光*, 2016, 27(3): 239-246.
- [9] 孙梦雅, 施斌, 冯晨曦, 等. 微型 FBG 湿度传感器研发与试验研究[J]. *仪器仪表学报*, 2018, 39(7): 25-33.
- [10] 刘铁根, 王双, 江俊峰, 等. 航空航天光纤传感技术研究进展[J]. *仪器仪表学报*, 2014, 35(8): 1681-1692.
- [11] Ekmekci E, Kose U, Cinar A, et al. The use of metamaterial type double-sided resonator structures in humidity and concentration sensing applications [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, 297(11): 111559.
- [12] Ueno T, Nagano T. Fluorescent probes for sensing and imaging [J]. *Nature Methods*, 2011, 8(8): 642-645.
- [13] 赵小兵, 张巍巍, 王国耀, 等. 荧光现象及其温度敏感性的观察[J]. *物理实验*, 2017, 37(6): 10-13.
- [14] 张巍巍, 程浩, 肖慧荣, 等. 荧光式传感技术研究进展[J]. *仪器仪表学报*, 2020, 41(4): 1-13.
- [15] Mcgaughey O, Ros-lis J, Guckian A, et al. Development of a fluorescence lifetime-based sol-gel humidity sensor [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 570(1): 15-20.

Humidity examination with the fluorescence of filter paper

WAN Lu^a, ZHANG Wei-wei^{a,b,c}, ZHU Quan-shui^{a,b,c}, WANG Jia-hao^a,
XIAO Hui-rong^{a,b,c}, GONG Yong-qing^{a,b,c}, FU Yan-jun^{a,b,c}

(a. School of Measuring and Optical Engineering; b. Key Laboratory of Nondestructive Testing of Ministry of Education; c. College Physics Experiment Center, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The influence of humidity on the fluorescence of filter paper was investigated, and a wireless humidity sensing system was established according to the sample's rapid response to humidity change. The fluorescence intensity of the paper sample was quenched by humidity, and the emission feature of the sample varied with the environmental humidity. A fluorescence spectrometer was adopted to build a humidity sensing system. To optimize the sensitivity and resolution, the porosity of the sample was evaluated. It was found that filter paper with a medium filtration rate performed better than those with higher or lower rate.

Key words: fluorescence spectroscopy; humidity examination; filter paper

[责任编辑: 郭 伟]