

Design of in-situ Chlorophyll-a Sensor for Water Based on Dual-Path Fluorescence Intensity Method*

SHI Zheng¹, HU Yingtian¹, LIU Chao¹, WANG Xiaoping^{2*}

(1. State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Key Laboratory of Ocean Observation-Imaging Testbed of Zhejiang Province, Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan Zhejiang 316021, China)

Abstract: A chlorophyll-a in-situ sensor based on dual-path fluorescence intensity method is presented. A 430 nm LED was used as the light source. To improve the measurement accuracy and reduce the maintenance cost, the influence of the variation of the light source intensity was compensated by the reference path. Photodiodes were used to measure the reference light intensity and the liquid fluorescence intensity at 680 nm. Lock-in amplifier was used to improve the anti-noise ability and a low-power mode was designed to reduce the power consumption. The performance of the sensor was tested using chlorophyll-a solution with different concentrations. The test results show the linearity of the sensor is 0.998 and the measurement accuracy is $\pm 2 \mu\text{g/L}$ in the dynamic range (0~200 $\mu\text{g/L}$). The reliability of the sensor was tested by comparing the sensor with a fluorescence spectrometer, the test results show the correlation between the two instruments is 0.94. The power consumption test shows the continuous working time of the sensor can be more than 5 months.

Key words: environment detection; chlorophyll-a sensor; dual-path fluorescence; lock-in amplifier; low power design
EEACC: 7230 doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2019.05.006

基于双光路荧光强度法的水体叶绿素 a 原位传感器设计*

史 正¹, 胡映天¹, 刘 超¹, 王晓萍^{2*}

(1. 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 浙江大学光电科学与工程学院, 杭州 310027;
2. 浙江省海洋观测-成像试验区重点实验室, 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021)

摘 要: 设计了一款基于双光路荧光强度法的叶绿素 a 原位传感器。使用 430 nm LED 作为系统光源。通过参考光路补偿光源变化对测量结果的影响, 提高测量准确度, 降低维护成本。使用光电二极管作为探测器测量参考光强度和水体在 680 nm 处的荧光强度。使用锁相放大电路提高传感器的噪声和背景光抑制能力, 设计低功耗模式降低传感器的平均功耗。使用不同浓度的叶绿素 a 溶液测试传感器的性能, 测试结果表明传感器在动态范围 (0~200 $\mu\text{g/L}$) 内的线性度为 0.998, 测量准确度为 $\pm 2 \mu\text{g/L}$ 。通过与荧光光谱仪进行对比测试传感器的可靠性, 测试结果表明两者的相关性为 0.94, 功耗测试表明传感器的连续工作时间可达 5 个月以上。

关键词: 环境检测; 叶绿素 a 传感器; 双光路荧光; 锁相放大电路; 低功耗设计

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2019)05-0670-06

海洋是地球上十分珍贵的资源宝库, 近些年, 我国海洋水产业得到了迅猛的发展, 海洋鱼类、虾类、贝类、海珍品等水产品快速拉动了沿海经济的发展^[1]。然而随着海洋水产业的发展, 过度捕捞、环境污染、废水随意排放等问题日益严重, 直接导致了海洋渔业资源的衰退以及近海环境的破坏, 对海洋

环境以及水产业的长期发展十分不利^[2]。为了维持海洋资源的可持续发展, 使海洋可以源源不断地造福人类, 海洋牧场成为解决这一问题的有效途径^[3]。近年来, 随着研究的深入以及国家政策的支持, 海洋牧场不断兴起, 大大提升了沿海地区养殖业经济的发展, 使得持续向海洋要粮食成为可能^[4]。

海洋牧场的水体环境和质量,是影响其正常运营和收益的重要指标和因素,主要关注的水质指标包括温度、盐度、pH、叶绿素 a 浓度等^[5],其中叶绿素 a 是浮游植物中最重要的色素,其浓度代表着浮游植物的含量^[6],同时也是海水富营养化程度的重要评测参数之一。浮游植物含量过少会导致海水营养不足,难以维持生物群落生存的需求;而浮游植物含量过多会导致大量浮游植物死亡腐烂,腐烂过程中的有氧细菌会大量消耗海水中的氧气,不利于生物群落的生存。因此对海洋牧场中叶绿素 a 浓度的实时在线监测,有助于及时掌握牧场区海洋生态环境的变化特征和规律,维持海洋牧场的正常运营。

目前基于荧光法的水体叶绿素 a 传感器已经取得了一定研究进展。Jacob J Lamb 等人设计了一款叶绿素荧光传感器^[7],使用 435 nm、470 nm 和 457 nm 三种 LED 分别作为叶绿素 a 溶液、叶绿素 b 溶液和叶绿素 a、b 混合溶液的荧光激发光源,使用集成有前置放大器的光电二极管作为探测器,传感器的动态范围为 0~5 $\mu\text{mol/L}$ 。Rao Govind 等人设计了一款叶绿素和浊度传感系统^[8],使用 470 nm 大功率 LED 和三色 LED(470 nm 525 nm 660 nm)作为光源,分别用于荧光检测和吸光度检测,并使用温度传感器对系统进行温度补偿。Lior Blockstein 等人设计了一款无透镜便携式叶绿素 a 传感器^[9],使用 465 nm LED 作为光源,使用 CMOS 作为探测器,并使用镀有 BBY 涂层的相机镜片作为长通滤光片,通过在 FPGA 平台上运行图像处理算法测算叶绿素 a 的浓度,传感器的动态范围为 0~1 $\mu\text{mol/L}$ 。殷高方等设计了一款基于荧光动力学的可调谐脉冲诱导荧光传感器^[10],使用 465 nm LED 阵列作为激发光源,使用光电倍增管作为探测器,通过快速强脉冲光和慢速弱脉冲光检测叶绿素 a 荧光诱导过程的中间参数,反演出电子转化速率,进而对光合作用反应速率进行测量。

虽然对叶绿素 a 原位传感器的研究已有一些成果,但它们普遍没有考虑光源波动和光源衰减对测量结果的不利影响,使得传感器的测量误差随传感器的使用逐渐变大,需要经常校准维护。针对这些问题,本文设计了一款基于双光路荧光强度法的叶绿素 a 原位传感器,使用参考光路补偿光源变化对测量结果的影响,提高传感器的测量准确度和连续工作寿命,降低维护成本。使用 LED 和光电二极管作为光源和探测器减小传感器的体积,使用锁相放大电路提高传感器的抗干扰能力和测量准确度,并通过设计低功耗模式减小传感器的平均功耗。

1 传感器设计原理

1.1 叶绿素 a 荧光检测原理

荧光分析法根据物质的荧光特性,不仅可以定性分析物质组成,还可以定量地分析物质的含量,具有特异性强、灵敏度高、响应速度快等优点。水体中叶绿素 a 的荧光强度特性满足朗伯-比尔吸收定律,当激发光入射到水体时,叶绿素 a 产生的荧光强度为

$$I_f = \varphi I_0 (1 - 10^{-\varepsilon bc}) \quad (1)$$

式中: I_0 为入射光光强, I_f 为荧光光强, ε 为水体中叶绿素 a 的浓度, b 为入射光在水体中的光程, ε 为吸收系数, φ 为叶绿素 a 的荧光效率。对式(1)中的指数项使用泰勒公式展开成多项式,当水体中叶绿素 a 的浓度和吸光度满足 $\varepsilon bc < 0.05$ 时,多项式中的高次项可以忽略,此时叶绿素 a 的荧光强度为

$$I_f = 2.3\varphi I_0 \varepsilon bc \quad (2)$$

由式(2)可知当入射光光强、吸收系数和光程确定时,叶绿素 a 溶液产生的荧光光强 I_f 与叶绿素 a 的浓度 c 成线性关系。

当溶剂为甲醇时,叶绿素 a 的吸收光谱和激发波长为 417 nm 时的发射光谱如图 1 所示(数据来源自 OMLC)。由图 1 可知,叶绿素 a 在蓝光波段的 417 nm 和红光波段的 660 nm 处存在吸收峰,并且对蓝光波段的吸光度远大于对红光波段的吸光度;叶绿素 a 在红光波段的 671 nm 和 720 nm 处存在发射峰,并且 671 nm 处发射峰的强度远大于 720 nm 处发射峰的强度。

为了使传感器具有最佳的灵敏度,并考虑实际器件的选型,本文使用中心波长为 430 nm 的 LED 作为叶绿素 a 荧光的激发光源,使用光电二极管测量叶绿素 a 在 680 nm 处的荧光强度。由图 1 可知当激发波长为 430 nm 时,叶绿素 a 的摩尔吸光系数为 $47\,221\text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$,而叶绿素 a 的摩尔质量为 893.51 g/mol,当光程为 1 cm 时,为了满足式(2)的成立条件($\varepsilon bc < 0.05$),叶绿素 a 传感器的检测上限

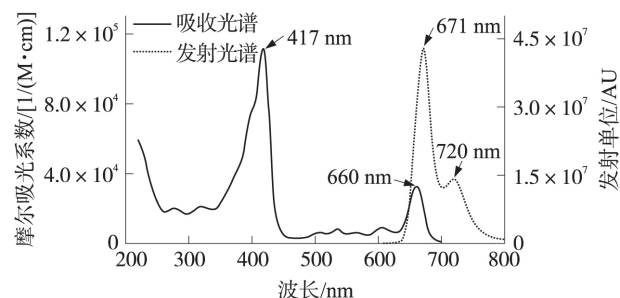


图1 叶绿素 a 的吸收光谱和发射光谱

应小于 $943 \mu\text{g/L}$ 。为了适应海洋牧场的实际需求, 本文设计的传感器检测上限为 $200 \mu\text{g/L}$ 。

1.2 锁相放大电路原理

虽然干涉滤光片可以滤除大部分背景光, 但是背景光中与荧光波长接近的光会透过滤光片进入光电二极管, 使得测量结果与真实值出现偏差, 因此本文使用锁相放大电路作为荧光信号的放大电路。锁相放大是微弱信号检测领域中十分常用的方法, 它可以有效地从噪声中分离出有效信号^[11]。其原理是使用正弦波或方波对激发光源进行调制, 在测量系统的响应时, 使用与被测量信号同频同相的参考信号对系统的响应信号进行解调。因此, 锁相放大电路具有很窄的通频带和很高的品质因数。锁相放大电路的结构框图如图 2 所示, 主要的电路包括带通滤波器、低通滤波器、乘法器和移相器。

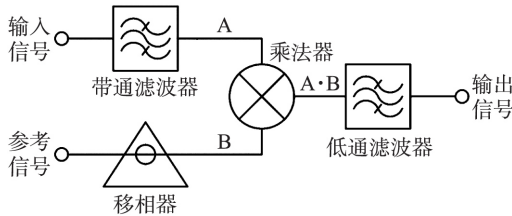


图 2 锁相放大电路框图

假设输入信号经过带通滤波器后的信号 A 为

$$x(t) = \beta_1 V_0 \cos(\omega_0 t + \theta) \quad (3)$$

式中: β_1 为带通滤波器的增益, V_0 为信号的振幅, ω_0 为调制频率, θ 为相位。如果参考信号 B 使用占空比为 0.5 的方波, 它可以用级数表示为

$$r(t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \cos[(2n-1)\omega_0 t] \quad (4)$$

若低通滤波器的增益为 β_2 , 则信号 A 和信号 B 经过乘法器和低通滤波器后的输出信号为

$$u_o(t) = \frac{2\beta_1\beta_2}{\pi} V_0 \cos\theta \quad (5)$$

由式(5)分析可知锁相放大电路的输出与原始信号的振幅以及信号 A 与信号 B 之间相位差的余弦成正比, 当相位差为 0 时, 锁相放大电路的输出最大。由于噪声与参考信号同频同相的概率很小, 因此锁相放大电路具有很好的抗噪声能力。在实际设计中, 为了简化系统, 常常使用方波代替正弦波对光源进行调制。

2 传感器硬件设计

2.1 双光路荧光强度法检测光路设计

在实际环境中, LED 的发光强度容易受到温

度、驱动电流波动以及自身老化等因素的影响, 造成传感器的测量结果出现误差。为了解决这一问题, 本文设计的传感器具有一路参考光路, 根据荧光和参考光之间的关系消除光源变化对测量结果的影响。Wang^[12]等人使用两个 LED 分别作为参考光路和荧光检测光路的光源, 但两个 LED 间的参数误差难以保证补偿的有效性。为了保证补偿的效果并控制传感器的体积, 传感器的两个光路共用同一 LED 作为光源, 并使用 LED 反射出的一部分光作为参考光。双光路荧光强度法检测光路如图 3 所示。

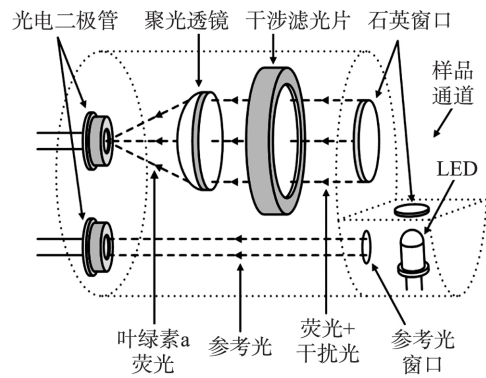


图 3 双光路荧光强度法检测光路图

传感器的光路分为两路: 荧光检测光路和参考光路, 所用到的光学器件有: 蓝色 LED、石英窗口、干涉滤光片、凸透镜和光电二极管。为了减小入射光对测量结果的影响, 荧光检测光路垂直于光源的方向。本文选用树脂封装的 430 nm 高亮 LED (epitex L430R-06) 作为激发光源, 它的发射角仅为 $\pm 4^\circ$, 带宽为 20 nm, 既可以避免光源端聚光透镜的使用, 减小传感器的体积, 又可以避免其他具有荧光特性的物质对测量结果造成干扰。进入荧光检测光路的光包括叶绿素 a 的荧光和环境光、背景光等干扰光, 为了从复杂环境中提取叶绿素 a 荧光, 本文使用中心波长为 680 nm 的高性能干涉滤光片 (Thorlabs, FB680-10) 对接收到的荧光进行滤光, 只允许叶绿素 a 的荧光通过滤光片。为了提高荧光的接收效率, 本文使用平凸透镜 (Daheng Optics, $\Phi 12.7$ F12.7) 对接收光线进行会聚, 提高检测的灵敏度。为了控制传感器的尺寸并降低功耗, 本文使用高灵敏度的光电二极管 (Hamamatsu, S2386-5K) 作为荧光和参考光的探测器。

假设 LED 发出的光强为 I_0 , 用于激发叶绿素 a 荧光的光强为 $\alpha_f I_0$, 进入参考光路的光强为 $\alpha_r I_0$, α_f 和 α_r 之间满足 $\alpha_f + \alpha_r < 1$ 。令 I_f 为荧光检测光路中光电二极管接收到的光强, 根据式(2)可得

$$I_f = 2.3\alpha_f \phi I_0 \varepsilon bc \quad (6)$$

令 I_r 为参考光路中光电二极管接收到的光强, 则有

$$I_r = \alpha_r I_0 \quad (7)$$

联立式(6)、式(7)可得

$$\frac{I_f}{I_r} = 2.3 \frac{\alpha_f}{\alpha_r} \varphi \varepsilon bc \quad (8)$$

当传感器的机械结构固定后, 比例系数 α_f, α_r 和光程 b 将固定不变, 若叶绿素 a 溶液满足 $\varepsilon bc < 0.05$, 则两路光强的比值与叶绿素 a 的浓度之间成线性关系, 并且测量结果不受光源变化的影响。

2.2 电路结构设计

本文所设计的传感器的电路框图如图4所示。主要的电路有电源电路、MCU电路、RS485电路、LED恒流驱动电路、I/V转换电路和锁相放大电路。

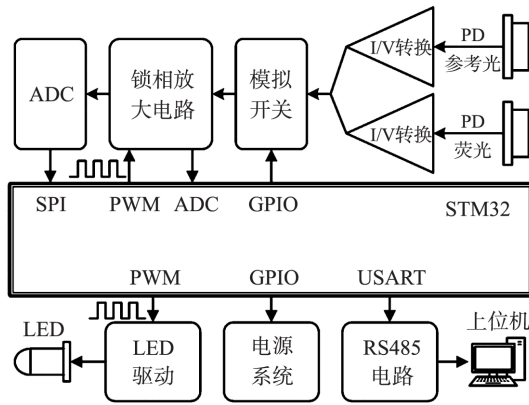


图4 系统电路框图

本文选用STM32F103作为系统的主控芯片, 它强大的PWM和ADC功能可以实现对LED驱动电路的调制和对锁相放大电路的控制, 同时它支持低功耗模式, 可以在传感器测量间隙进入停止模式降低系统功耗。LED使用线性恒流驱动芯片(DIODES AL5812)进行驱动, 并通过外接MOS管实现方波调制。传感器工作时, 荧光检测光路和参考光路的光电二极管将荧光信号和参考光信号转化为电流信号, 并通过I/V转换电路将电流信号转化为电压信号。使用模拟开关芯片(TI, TS5A3154)对两路电压信号进行分时选通, 以降低传感器的体积与成本。使用STM32的ADC对锁相放大电路中带通滤波器的输出信号进行定时采样, 使用定时器记录信号波峰与LED驱动信号上升沿之间的时间差, 并根据时间差调整参考信号的相位, 保证锁相放大电路的相位锁定。随后使用锁相放大电路(ADI, AD630)对模拟开关芯片的输出信号进行锁相放大, 滤除干扰光对测量结果的影响。最后使用24位 $\Sigma-\Delta$ 型ADC(CHIPSEA, CS1237)将锁相放大电路

的输出信号转化为MCU可处理的数字信号。传感器系统通过485接口实现与上位机的通信, 可以同时满足传感器长距离工作以及组网工作的要求。

为了满足长时间水下工作的需求, 传感器使用3.7 V锂电池(18650电芯)进行供电。传感器的电源系统如图5所示。由于传感器所需的供电电平较多(3.3 V、 ± 5 V和6 V), 并且为了保证电源网络的纯净与低噪声, 电源系统采用开关电源+LDO的组合架构, 通过开关电源将锂电池的输出电压变换至 ± 6 V, 再通过LDO产生各个电路模块所需要的电平。为了避免数字电路的噪声对模拟电路的测量结果造成干扰, 两部分采用单独的供电网络进行供电。在模拟电源网络入口端放置一个由MCU控制的使能开关(MOS管), 通过在传感器测量间隙关闭模拟电路的供电, 降低传感器的功耗。

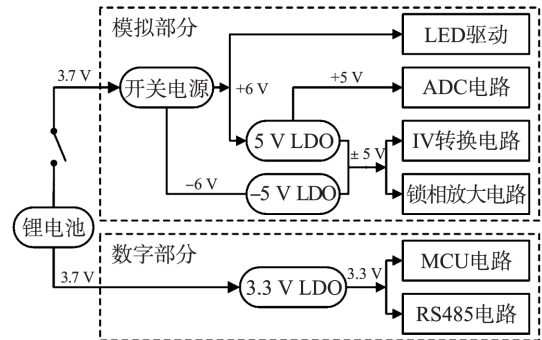


图5 电源系统结构图

当锁相放大电路的输入信号与参考信号间的相位差为0时, 设荧光检测光路和参考光路的信号经ADC转换后的数字信号分别为 D_f 和 D_r , 根据式(8)可得数字信号与叶绿素 a 浓度之间的关系为

$$\frac{D_f}{D_r} = 2.3 \frac{\alpha_f}{\alpha_r} \varphi \varepsilon bc \quad (9)$$

2.3 传感器实物图

为了方便传感器的安装与投放, 传感器的外形采用圆柱体设计, 长度为137.5 mm, 直径为61 mm。传感器的实物如图6所示。

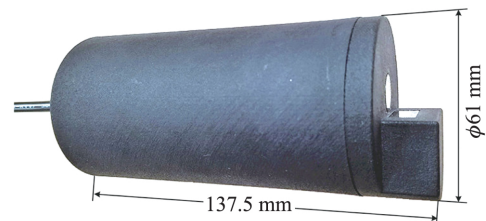


图6 传感器实物图

3 实验与结果分析

叶绿素 a 的标准溶液使用实验室研磨的方法从

植物叶片中提取^[13]。取新鲜树叶 1 g,用无水乙醇将叶片清洗干净,去除脉络后剪碎,放入研钵中。加入少量碳酸钙(防止叶绿素 a 分解)、石英砂(加速研磨)和 5 mL 乙醇(95%)研磨 5 min,将研磨后的浆体放入 5 mL 离心管中,使用离心机以 4 000 r/min 的速度离心 2 min,将上清液倒入 25 mL 的棕色容量瓶中,加入乙醇(95%)定容。取 3 mL 标准液放入 1 cm 的比色皿中,使用分光光度计分别测量溶液在 645 nm 和 663 nm 处的吸光度,随后使用 Arnon 公式计算标准叶绿素 a 溶液的浓度为^[14]

$$c = 12.7A_{663} - 2.69A_{645} \quad (10)$$

式中: A_{645} 和 A_{663} 分别为溶液在 645 nm 和 663 nm 处的吸光度,浓度的单位为 mg/L。因为叶绿素 a 见光易分解,标准溶液在配制完成后应立即使用,若需要保存标准溶液,应将其放置在温度低于 4 °C 的冰箱中^[15],保存时间应小于 24 h。

所设计的传感器的动态范围为 0~200 $\mu\text{g/L}$,为了测试传感器在动态范围内的响应,使用标准溶液配成 6 种不同浓度的叶绿素 a 溶液(10 $\mu\text{g/L}$, 40 $\mu\text{g/L}$, 80 $\mu\text{g/L}$, 120 $\mu\text{g/L}$, 160 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$)。依次取 6 种不同浓度的叶绿素 a 溶液 150 mL 放入 500 mL 的烧杯中,随后将传感器投入到溶液中,分别测试在不同浓度时传感器的输出。考虑到传感器的输出与叶绿素 a 浓度之间的线性关系,本文对测试结果进行线性拟合。测试结果如图 7 所示,图中的矩形点为传感器的真实输出值,虚线是叶绿素 a 浓度和传感器输出之间的线性拟合。

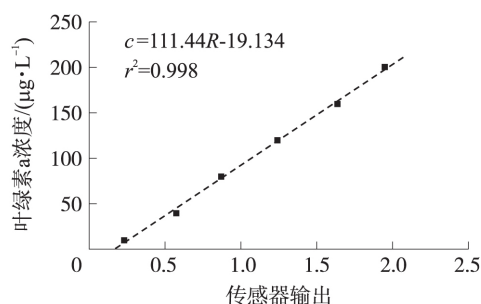


图 7 传感器响应测试结果

由图 7 可知,传感器输出和叶绿素 a 浓度之间的关系为

$$c = 111.44R - 19.134 \quad (11)$$

式中: c 为叶绿素 a 的浓度, R 为传感器的输出,即荧光通道采样结果与参考通道采样结果的比值。拟合相关系数 $r^2 = 0.998$,说明传感器输出在动态范围内具有很好的线性。

为了测试传感器在动态范围内的测量准确度,使用标准溶液配成另外 6 种不同浓度的叶绿素 a 溶

液(5 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$, 60 $\mu\text{g/L}$, 100 $\mu\text{g/L}$, 140 $\mu\text{g/L}$ 和 180 $\mu\text{g/L}$),依次取 6 种不同浓度的叶绿素 a 溶液 150 mL 放入 500 mL 的烧杯中,随后将传感器投入到溶液中,分别测试在不同浓度时传感器的输出,然后利用式(11)计算出叶绿素 a 浓度的测量值。测试结果如表 1 所示。

表 1 传感器测量准确度测试结果

真实浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	传感器 输出	测量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测量误差/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
5	0.213 8	4.7	-0.3
20	0.336 2	18.3	-1.7
60	0.695 6	58.4	-1.6
100	1.062 0	99.2	-0.8
140	1.438 1	141.1	1.1
180	1.773 8	178.5	-1.5

由表中的测试结果可知传感器在动态范围内的测量误差在 $\pm 2 \mu\text{g/L}$ 以内,表明传感器具有良好的测量准确度。

使用纯净水测试传感器的噪声水平。将传感器投入到纯净水中,每隔 1 min 获取一次传感器的输出,连续测量 40 次,测试结果如图 8 所示。通过分析可知 40 次测量结果的均方根误差为 0.000 44,而传感器的满量程输出范围为 1.8,则传感器的信噪比 $\text{SNR} = 4072$,表明传感器具有很好的噪声水平。若以 2 倍信噪比表示传感器的最小分辨能力,则传感器的分辨率为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

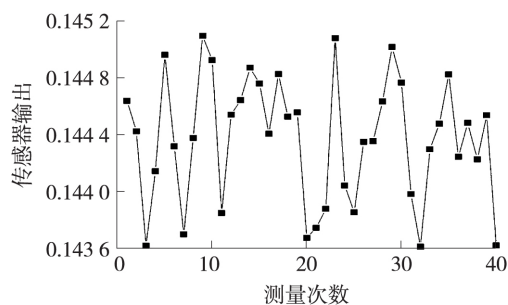


图 8 传感器噪声测试结果

为了验证传感器在真实水样下的可靠性,将海洋绿藻溶液稀释成某一较低的浓度,并取 150 mL 稀释后的溶液放入 500 mL 的烧杯中,随后将传感器投入到溶液中,每隔 30 min 获取一次传感器的输出,连续测量 80 次。作为对比,在每次测量之后,立即采集与传感器光源同高度的水样 1 mL 放入荧光光谱仪(HITACHI, F4600)中,设定激发波长为 430 nm,接收波长为 680 nm,测量此条件下溶液的荧光强度。由于在静止溶液中绿藻会逐渐下沉,因此每测量 20 次之后对溶液进行搅拌。测试结果如图 9

所示,图9中的矩形实线为传感器的输出值,圆形虚线为荧光光谱仪测得的溶液荧光强度。

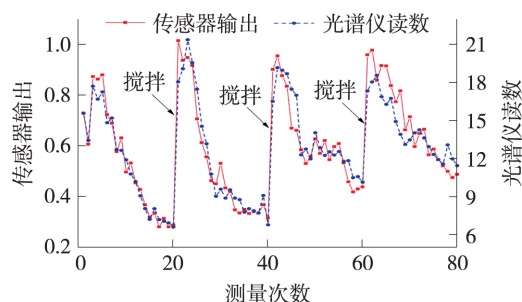


图9 对比试验结果

由图9可知在每次搅拌后,由于绿藻的自然下沉现象,叶绿素 a 浓度测量结果的趋势为先增大,后逐渐减小。通过分析可知传感器输出与光谱仪读数之间的相关系数为 0.94,表明传感器的测量结果具有良好的可靠性。

由于传感器需要在水下长时间在线监测,因此它的功耗直接影响了连续工作的时间。本文设计的传感器在测量间隙自动进入低功耗模式,为了测试传感器可连续工作的时长,分别测试在低功耗模式和正常测量时的电流消耗,测试结果如表2所示。

表2 传感器功耗测试结果

低功耗模式电流消耗/mA	测量模式电流消耗/mA
0.47	182.6

在真实工作环境中,每次叶绿素 a 浓度测量需要耗时 8 s,而每 30 min 测量一次即可满足实时监测的要求,此时传感器一个月消耗的电能约为 921 mAh。传感器使用的锂电池容量为 5 600 mAh,若电池每个月自然损耗 5% 的电量^[16],则传感器可以连续工作 5 个月以上。

在实际环境中,由于传感器使用荧光强度与参考光强度的比值代表水体中叶绿素 a 的含量,因此传感器的输出会受到海水浊度、藻的种类以及其他共存物等因素的影响。对于浊度,由于悬浮颗粒的反射作用,会使得传感器接收到的荧光强度增大,当水体浊度很大时,影响较为明显。若要在浑浊的水体中测量叶绿素 a 浓度,需要结合浊度传感器对叶绿素 a 传感器的测量结果进行修正。对于不同的藻类,即使其叶绿素 a 含量相同,其产生的荧光强度也不尽相同,需要使用被测区域的水样,通过实验室提取叶绿素的方法对传感器进行标定,以提高检测的准确度。虽然 LED 和滤光片的带宽都很窄,但是其他与叶绿素 a 荧光特性类似的物质(如荧光素、罗丹明等)会对传感器的测量结果造成一定影响,但是

实际水体中含有这些物质的概率较小,对传感器的影响有限,使得叶绿素 a 传感器可以应用于大多数场景。

4 结语

本文设计了一款基于双光路荧光分析法的叶绿素 a 原位传感器,使用中心波长为 430 nm 的小发射角 LED 作为荧光激发光源,可以高效地激发叶绿素 a 荧光,通过参考光路补偿光源变化对测量结果的影响,提高传感器的测量准确度和连续工作寿命,降低维护成本。使用高灵敏度的光电二极管作为荧光和参考光的探测器,可以在保证测量准确度的前提下缩小传感器的尺寸。通过锁相放大电路对荧光信号进行放大,可以有效地避免噪声和背景光对测试结果的影响,通过设计低功耗工作模式降低传感器的平均功耗,提高传感器连续测量的时间。使用标准溶液配制成不同浓度的叶绿素 a 溶液对传感器进行测试,测试结果表明传感器在动态范围内具有良好的性能;将传感器的测量结果与荧光光谱仪的测量结果进行对比测试,实验结果表明传感器具有良好的可靠性,满足海洋牧场对与叶绿素 a 浓度在线监测的需求。

参考文献:

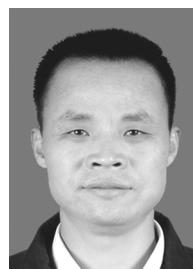
- [1] 杨红生. 我国海洋牧场建设回顾与展望[J]. 水产学报, 2016, 40(7): 1133-1140.
- [2] 游桂云, 杜鹤, 管燕. 山东半岛蓝色粮仓建设研究——基于日本海洋牧场的发展经验[J]. 中国渔业经济, 2012, 30(3): 30-36.
- [3] 王志滨, 李培良, 顾艳镇. 海洋牧场生态环境在线观测平台的研发与应用[J]. 气象水文海洋仪器, 2017, 34(1): 13-17.
- [4] 于会娟, 王金环. 从战略高度重视和推进我国海洋牧场建设[J]. 农村经济, 2015(3): 50-53.
- [5] 杨红生, 杨心愿, 林承刚, 等. 着力实现海洋牧场建设的理念、装备、技术、管理现代化[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(7): 732-738.
- [6] Gregor J, Marsálek B. Freshwater Phytoplankton Quantification by Chlorophyll a: A Comparative Study of in vitro, in vivo and in situ Methods. [J]. Water Research, 2004, 38(3): 517-22.
- [7] Lamb J J, Eaton-Rye J J, Hohmann-Marriott M F. An LED-Based Fluorometer for Chlorophyll Quantification in the Laboratory and in the Field[J]. Photosynthesis Research, 2012, 114(1): 59-68.
- [8] Rao G, Lam H, Kostov Y, et al. Chlorophyll and Turbidity Sensor System[P]. EP2389447, 2014-11-05.
- [9] Blockstein L, Yadid-Pecht O. Lensless Miniature Portable Fluorometer for Measurement of Chlorophyll and CDOM in Water Using Fluorescence Contact Imaging[J]. IEEE Photonics Journal, 2014, 6(3): 1-16.

(下转第 687 页)

- [6] 王金龙, 王安敏, 赵经, 等. 基于 ARM 和 ADS1248 高精度测温装置的设计[J]. 自动化仪表, 2017, 38(8): 73-77.
- [7] Yixi F, Kaizhuo L, Qunfei Z, et al. A High-Precision Temperature Measurement System Based on Noise Cancellation[C]//TENCON 2013-2013 IEEE Region 10 Conference(31194). IEEE, 2013: 1-4.
- [8] 李玉娜. 基于 PT100 铂热电阻温度传感器设计[J]. 中国教育技术装备, 2016(16): 33-35.
- [9] 袁开鸿, 魏丽君, 唐冬梅. 基于温度传感器 Pt1000 的高精度量热仪[J]. 仪表技术与传感器, 2014(6): 42-44.
- [10] 刘刚, 陈树新. 基于 STM32 的铂热电阻桥式测温系统设计与实现[J]. 自动化与仪表, 2014(1): 53-56.
- [11] 徐莉振, 鲍敏. 面向 Pt100 铂电阻的高精度多路测温系统[J]. 机电工程, 2013, 30(1): 65-68.
- [12] 李文宝. 智能温度传感器的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2009.
- [13] Maxim and Gert N Helles. PT 100 Temperature Sensor[J]. Global Electronics China, 2003, 08: 64-65.
- [14] 倪新蕾. 非平衡电桥的输出特性研究[J]. 大学物理, 2009(3): 33-35. DOI: 10.3969/j.issn.1000-0712.2009.03.012.
- [15] 禹言春, 张丽丽, 王贺涛. 单片机的多机通信[J]. 安徽农学通报, 2007(9): 157-158.



章 恒(1994-), 男, 汉族, 河南商丘人, 太原理工大学电气与动力工程学院硕士研究生, 主要研究方向为新型传感与智能仪器技术, 985699759@qq.com;



窦银科(1973-), 男, 汉族, 陕西凤翔人, 太原理工大学电气与动力工程学院博士生导师, 主要研究方向为新型传感与智能仪器技术、新能源与电力电子控制技术, douyk8888cn@126.com。

(上接第 675 页)

- [10] Yin G, Zhao N, Shi C, et al. Phytoplankton Photosynthetic Rate Measurement Using Tunable Pulsed Light Induced Fluorescence Kinetics[J]. Optics Express, 2018, 26(6): A293-A300.
- [11] Meade M L. Lock-in Amplifiers: Principles and Applications[J]. Majalah Lapan, 1983, 131(3): 134.
- [12] Wang C, Li D, Zhang L, et al. A Portable Measurement Instrument for the Measurement of Water Body Chlorophyll-a in the Support of Fluorescence Detection[C]//Li D, Chen Y, eds. Computer and Computing Technologies in Agriculture V—5th IFIP TC 5/SIG 5.1 Conference, CCTA 2011, Proceedings. Springer Berlin Heidelberg, 2012: 484-494.
- [13] Storey R. The Advantages of Chlorophyll Extraction with Alcohol [J]. American Biology Teacher, 1980, 42(3): 180-181.
- [14] Porra R J. The Chequered History of the Development and Use of Simultaneous Equations for Accurate Determination of Chlorophylls a and b[J]. Photosynthesis Research, 2002, 73(1-3): 149-156.
- [15] Johan F, Jafri M Z, Lim H S, et al. Laboratory Measurement: Chlorophyll-a Concentration Measurement with Acetone Method Using Spectrophotometer [C]//2014 IEEE International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management. IEEE, 2014: 744-748.
- [16] 杨益民. 叶绿素 a 荧光检测仪的设计与开发[D]. 杭州: 浙江大学生物医学工程与仪器科学学院, 2011.



史 正(1994-), 男, 浙江大学光电科学与工程学院硕士研究生, 主要从事环境检测技术方面的研究, 21630069@zju.edu.cn;



王晓萍(1962-), 女, 博士, 浙江大学海洋学院教授, 主要从事环境检测技术、SPR 传感技术、电子舌技术及其应用方面的研究, xpwang@zju.edu.cn。