

# 基于快速数字锁相的溶解氧检测优化设计

夏彬标<sup>1,2</sup>, 邓云<sup>3</sup>, 林凌<sup>1,2</sup>, 李刚<sup>1,2</sup>, 廖和琴<sup>3</sup>, 吴晟<sup>3</sup>, 崔琳<sup>3</sup>

(1. 天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072; 2. 天津大学生物医学信息检测与处理实验室, 天津 300072; 3. 国家海洋技术中心, 天津 300112)

**摘要:** 溶解氧浓度检测在水产养殖和环境监测中具有重要的意义。本文提出了一种基于快速数字锁相的溶解氧检测优化设计, 利用快速数字锁相算法与过采样技术, 实现了荧光信号和调制信号的快速相位解调, 并得到二者相位差, 根据 Stern-Volmer 方程求出溶解氧浓度值。本文分析了调制频率对测量结果的影响, 选择合适的调制频率用于测量, 并利用最小二乘法对测量结果进行拟合, 拟合后的确定系数 R-square 为 0.999 25。实验数据表明, 测量结果相对误差(RE)小于±1.5%, 相对标准差(RSD)小于4%, 稳定时间小于50 s。本文提出的优化设计不仅具有较高的测量精度, 还简化了硬件设计, 降低了成本。

**关键词:** 溶解氧; 数字锁相; 荧光寿命; 相位检测

**中图分类号:** X832

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-3096(2020)09-0091-09

**DOI:** 10.11759/hyxx20191226003

溶解氧(Dissolved Oxygen, DO)的测量在环境、养殖、工业和医疗应用中起着极其重要的作用<sup>[1]</sup>。水中 DO 的含量可以直接表征水质状态, 水体被污染后, DO 浓度将会持续下降<sup>[2]</sup>。DO 浓度的检测方法根据检测原理不同可分为三类: 碘量法<sup>[3-4]</sup>、电化学法<sup>[5-6]</sup>和光学法<sup>[7-10]</sup>, 其中碘量法和电化学法属于传统的检测方法。随着对荧光材料的深入研究和不断发展, 基于光学法的 DO 检测<sup>[11-13]</sup>方法逐渐受到了人们的重视。光学法基于荧光猝灭原理, 具有响应时间快、不耗氧、无极化腐蚀等优点, 因此适合长期在线 DO 检测<sup>[14]</sup>。

基于荧光猝灭原理的 DO 检测遵循如(1)式所示的 Stern-Volmer 方程<sup>[15]</sup>, 该式表明 DO 浓度可通过检测荧光强度或荧光寿命间接计算得到。Li 等<sup>[16]</sup>提出了一种基于荧光强度的 DO 检测方法, 该方法利用参考光源消除了光源波动、老化和周围环境光的影响, 但增加了设计复杂度。荧光寿命是荧光物质的固有特性, 受光源和外界因素影响较小。

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K[O_2]. \quad (1)$$

在 DO 测量中, 通过利用调制信号可将荧光寿命的检测转换为相位检测。相位检测的方法包括计数法、离散傅里叶变换检测法和相关检测法<sup>[17]</sup>。计数法需要对信号整形, 测量精度易受器件中直流偏置和门电路延时的影响; 离散傅里叶变换法对整周期采样比较敏感, 若被测信号的采样周期是非整周

期, 将会引入频率泄漏误差; 相关检测法基于相关原理进行相位检测, 其核心是锁相放大器。根据实现锁相放大方式的不同, 可分为模拟锁相和数字锁相。模拟锁相由于存在温度漂移、噪声等缺点, 已逐渐被数字锁相取代。

光学法 DO 检测系统可分为传感材料制备、信号获取与处理、数据建模三个部分。目前, 基于光纤氧传感器的传感材料相关研究已经相对成熟<sup>[18-21]</sup>, 钌络合物和卟啉络合物已被广泛应用; Lo 等<sup>[22]</sup>和赵伟洪<sup>[23]</sup>对 Stern-Volmer 方程进行了温度补偿修正工作; Demas 等<sup>[24]</sup>提出了一种基于荧光测量数据建模方法, 并对多点和非线性气体溶解度模型进行了比较。传感信号的获取和处理是实现在线测量的关键环节, 郭立泉等人<sup>[25]</sup>设计了锁相环放大电路实现了溶解氧的检测, 但使用芯片种类较多, 电路较复杂。齐春晨等人<sup>[26]</sup>设计了基于模拟乘法器和模拟除法器溶解氧检测系统, 使用了较多模拟器件, 测量精度易

收稿日期: 2019-12-26; 修回日期: 2020-03-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFE0205700); 国家自然科学基金项目(51871067)

[Foundation: The National Key Research and Development Program of China, No. 2016YFE0205700; The National Natural Science Foundation of China, No. 51871067]

作者简介: 夏彬标(1990-), 男, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要从事海洋养殖数据采集系统、荧光法溶解氧传感器方面的研究, E-mail: 861179052@qq.com; 邓云, 通信作者, 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事信号检测、数据传输技术和精密海洋传感器方面的研究, E-mail: dy\_xr@sohu.com.

受器件温漂和噪声的影响, 并且成本较高。

本文在光学 DO 检测的基础上提出了基于快速数字锁相的溶解氧检测系统优化设计。在软件实现方面, 利用快速数字锁相算法, 消除了传统相关检测中的乘法运算, 提高了检测速度, 并结合过采样技术, 进一步提高了信号检测灵敏度和测量精度。在硬件实现方面, 完成信号的采集和处理的微型系统仅由光电二极管、信号放大器、带通滤波器、光源驱动电路和微处理器组成, 使用较少的器件, 实现了小型化、低成本、高精度的优化设计。

## 1 原理和方法

### 1.1 荧光寿命法

如图 1 所示, 光敏物质原子被激发后, 会发射荧光而回到基态, 氧分子作为猝灭剂会对其产生干扰, 发生荧光猝灭效应, 并且含氧量越大, 荧光强度和寿命就会越小<sup>[27]</sup>。因此, 可以根据荧光强度或荧光寿命来测定 DO 的含量。

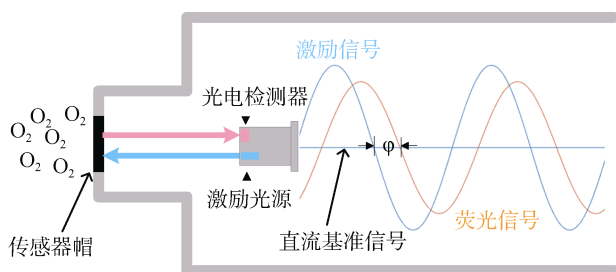


图 1 荧光猝灭示意图

Fig. 1 Schematic of fluorescence quenching

荧光寿命与 DO 浓度的关系遵循 Stern-Volmer 方程, 测量中的相位关系可由式(2)和式(3)表示:

$$\tan \theta = 2\pi f \tau, \quad (2)$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K [\text{O}_2], \quad (3)$$

式中,  $\theta$  为荧光猝灭对应的相位,  $f$  为调制频率,  $\tau_0$  为无氧水中的荧光寿命,  $\tau$  为给定溶解氧浓度下测量的荧光寿命,  $K$  为猝灭常数,  $[\text{O}_2]$  为溶解氧浓度。通过测量  $\theta$ , 由式(2)和式(3), 可得溶解氧浓度:

$$[\text{O}_2] = \frac{\tan \theta_0}{K} \cdot \frac{1}{\tan \theta} - \frac{1}{K}, \quad (4)$$

其中,  $\theta_0$  是无氧水中荧光信号的相位, 在特定的频率下,  $\tan \theta_0$  是一个常数, 设  $a = \frac{\tan \theta_0}{K}$ ,  $b = -\frac{1}{K}$ , 式(4)可表示为:

$$[\text{O}_2] = a \cdot \frac{1}{\tan \theta} + b. \quad (5)$$

式(5)中系数  $a$  和  $b$  可通过标定实验计算得到。

### 1.2 算法优化

#### 1.2.1 数字锁相原理

正交数字锁相的基本原理如图 2 所示, 包括模数转换(Analog-to-digital conversion, ADC)、数字乘法运算、数字低通滤波器和数据处理等四部分。

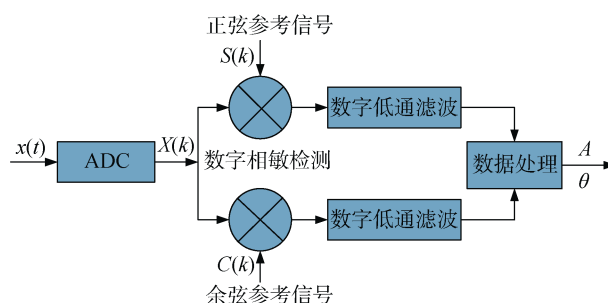


图 2 正交数字锁相算法框图

Fig. 2 Diagram of orthogonal digital lock-in algorithm

假设原始模拟信号是:

$$x(t) = A \sin(2\pi f t + \theta) + B(t), \quad (6)$$

其中,  $A$  为振幅,  $f$  为频率,  $\theta$  为初始相位角,  $B(t)$  为总噪声。将采样频率设置为  $f_s = Nf$  ( $N$  是整数), 得到相应的离散信号  $x(k)$ , 如式(7)所示:

$$X(k) = A \sin\left(\frac{2\pi k}{N} + \theta\right) + B(k), \quad k=0, 1, 2, \dots, \quad (7)$$

由微处理器产生正弦  $S(k)$  和余弦  $C(k)$  参考序列:

$$S(k) = \sin\left(\frac{2\pi k}{N}\right), \quad k=0, 1, 2, \dots, \quad (8)$$

$$C(k) = \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right), \quad k=0, 1, 2, \dots, \quad (9)$$

数字相敏检测如式(10)和式(11)所示, 其中

$k=0, 1, 2, \dots$ ,

$$x(k) \cdot S(k) = \frac{1}{2} A \sin \theta + \frac{1}{2} A \cos\left(\frac{4\pi k}{N} + \theta\right) + B(k) \cdot \sin\left(\frac{2\pi k}{N}\right), \quad (10)$$

$$x(k) \cdot C(k) = \frac{1}{2} A \cos \theta + \frac{1}{2} A \cos\left(\frac{4\pi k}{N} + \theta\right) + B(k) \cdot \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right). \quad (11)$$

再利用  $M$  点平均滤波器可以提取出有用的直流分量  $\frac{1}{2} A \sin \theta$  和  $\frac{1}{2} A \cos \theta$ 。较大的  $M$  可以较好地滤除

随机噪声，能够进一步提高信噪比。

$$I(k) = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} x(k) \cdot S(k) \approx \frac{A}{2} \cos \theta, \quad (12)$$

$$Q(k) = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} x(k) \cdot C(k) \approx \frac{A}{2} \sin \theta. \quad (13)$$

由式(12)和式(13)可计算原始模拟信号的相位:

$$\theta = \arctan \frac{Q(k)}{I(k)}. \quad (14)$$

### 1.2.2 数字锁相的算法优化

当设置采样频率  $f_s=4 \cdot f$  时，一个周期的正弦参考序列可表示为  $S=\{0, 1, 0, -1\}$ ,  $C=\{-1, 0, 1, 0\}$ 。如果将积分时间常数设置为一个周期，则数字锁相将简化为:

$$I = \frac{1}{4} [X[0] \cdot 0 + X[1] \cdot 1 + X[2] \cdot 0 + X[3] \cdot (-1)] \\ = \frac{1}{4} (X[1] - X[3]), \quad (15)$$

$$Q = \frac{1}{4} [X[0] \cdot (-1) + X[1] \cdot 0 + X[2] \cdot 1 + X[3] \cdot 0] \\ = \frac{1}{4} (X[2] - X[0]). \quad (16)$$

由式(15)和式(16)可计算出相位:

$$\theta = \arctan \left( \frac{X[2] - X[0]}{X[1] - X[3]} \right). \quad (17)$$

对比式(17)和式(14)可以看出，通过巧妙的选取采样点数和参考序列，相关运算被简化了。式(15)和式(16)只保留了加减运算，消除了乘法运算。计算工作量大大减少<sup>[28]</sup>。而且，微处理器不需要提供相同频率的参考信号，减轻了微处理器的负担，算法实现更快。

为了进一步发挥硬件性能，提高检测灵敏度，将过采样技术与快速数字锁相结合进行算法优化。具体的优化过程是：增加采样频率，将采样一个点的时间片用来采样  $K$  个点，然后用  $K$  个采样值的平均值代替原来的单个采样值。也就是说，如果待测信号频率是  $f$ ，高速数字锁相算法使用的采样频率是  $4f$ ，使用过采样技术采样频率变成  $4Kf$ ，最后将  $4Kf$  下抽样回  $4f$  个点。过采样之后的下抽样运算可以有效地抑制测量系统引入的量化噪声和热噪声等随机噪声。

### 1.3 硬件系统优化设计

如图 3 所示为溶解氧测量探头的原理框图。系统包括了四个部分：传感部分(I)、光源驱动部分(II)、模拟前端部分(III)、控制与信号处理部分(IV)。系统

采用的微控制器为 STM32F429，片内有 3 个 12 位 2.4 MSPS 的 ADC 和两个 12 位 DAC，具有硬件 FPU 单元和 1M 的 Flash，满足系统设计需求。控制模块负责控制 DAC 产生正弦调制信号驱动蓝色 LED 光源和控制 ADC 对信号进行采样，所用驱动电路如图 4 所示，由电流源电路和电流驱动芯片 MEMD3 组成。模拟前端部分包括光电二极管、放大器和带通滤波器，如图 5 所示，实现光电信号转换和滤波。在单片机上实现快速数字锁相算法，将模数转换后的荧光信号和驱动信号进行相位解调，相位差可以通过荧光信号的相位减去驱动信号相位得到。

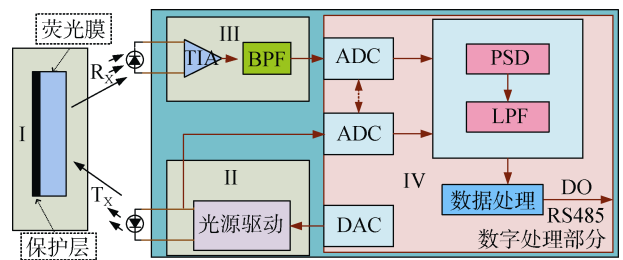


图 3 溶解氧测量原理框图

Fig. 3 Diagram of the principles underlying dissolved oxygen measurement

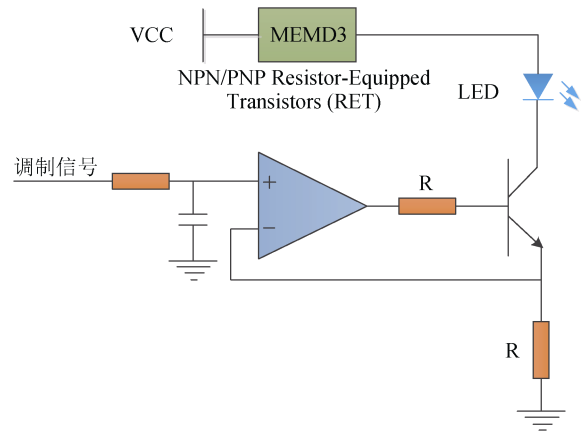


图 4 光源调制电路

Fig. 4 Light-source modulation circuit

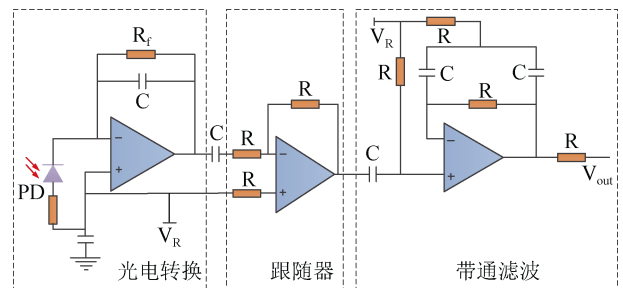


图 5 荧光检测电路

Fig. 5 Fluorescence detection circuit

在系统设计时,为了便于分离激励光源信号和激发的荧光信号,所选用的光源中心波长与激发的荧光信号中心波长需满足较大的 Stokes 位移。本系统使用 Hach 公司生产的荧光膜,如图 6a 所示,在短波长的光激励下,产生荧光的中心波长为 630 nm。由于激励波长越短,能量越高,对荧光膜造成的漂白影响越大,因此,在满足较大的 Stokes 位移下,尽量保证荧光膜具有较长的使用寿命,选用中心波长为 465 nm 的 LED 光源作为激励源。同时,在蓝色 LED 和光电二极管前分别放置 465 nm 滤光片和 630 nm 滤光片,能很好地分离这两种光信号,如图 6b 所示滤光结构件,有利于荧光信号检测。

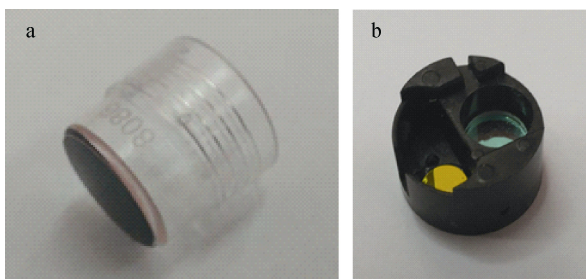


图 6 荧光膜与滤光结构件

Fig. 6 Photographs showing fluorescent film and filter structure

根据式(5),可利用相位差的正切值计算溶解氧浓度。但是,由于相位差与正切值之间的关系是非线性的,不同的调制频率所对应的正切值变化范围不同,因此,需要选择合适的调制频率进行 DO 测量。通过实验测得,传感膜的荧光寿命变化范围在 20~80  $\mu$ s,根据式(2),当  $\tan\theta=1$  时,调制频率可选择 2 kHz~8 kHz。另外,由于激发光强的变化对相位测量也会产生影响,因此,在选择激励光源时,需要选择稳定性较好的光源进行测量,或者对光强变化进

行矫正和补偿。

溶氧探头实现测量包括四个步骤:

1) 控制与信号处理部分控制 DAC 产生 4 kHz 正弦信号驱动 LED 光源,调制后的 LED 光源激励荧光膜,模拟前端部分检测到激发出的荧光,将光信号转换为可采样的电信号。

2) 系统采用两个同步片上 ADC,模拟前端部分的输出电压信号由第一个 ADC 以 1.6 MHz 的采样频率进行采样。光源驱动部分的输出由第二个 ADC 以 1.6 MHz 的采样频率进行采样。将采样数据以  $K=100$  进行下抽样。

3) 两组下抽样数据分别用快速数字锁相进行相位解调。解调相位标记为  $\theta_1$  和  $\theta_2$ ,  $\theta_1$  为荧光信号相位,  $\theta_2$  为光源驱动部分的输出信号相位。最后得到相位差  $\theta$

$$\theta = \theta_1 - \theta_2. \quad (18)$$

4) 将计算出的  $\theta$  代入式(5)中,与真值进行标定后,得到系数  $a$  和  $b$ 。获得溶氧探头在任意水样中解调出的相位差,过程同步步骤 3),利用式(5)和已得到的系数  $a$  和  $b$ ,计算出 DO 的值。

## 2 实验与讨论

### 2.1 实验平台

标定实验所用恒温水箱和所设计的溶氧探头如图 7 所示。所用恒温水箱温度波动在 0.005 $^{\circ}$ C 以内,将恒温水箱温度控制在 23.00 $^{\circ}$ C,以碘量法的测量结果作为真值,对溶氧探头的测量结果进行标定。使用无水亚硫酸钠配制不同 DO 浓度的待测水样,静置 12 小时。向低 DO 浓度的待测水样中鼓入空气,获得饱和氧浓度的水样。实验中,配置了八种不同 DO 浓度的溶液,如图 8 所示,分别为 1.28 mg/L、2.34 mg/L、3.45 mg/L、

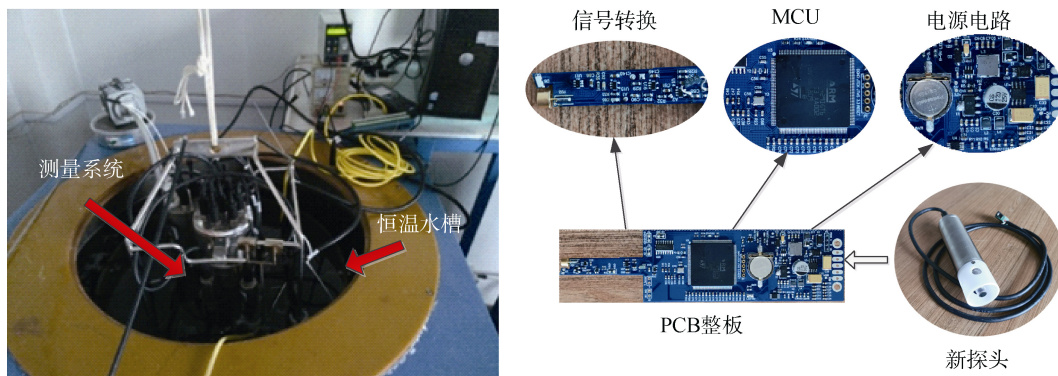


图 7 实验平台和溶氧探头

Fig.7 Photographs of the experimental platform and dissolved oxygen probe

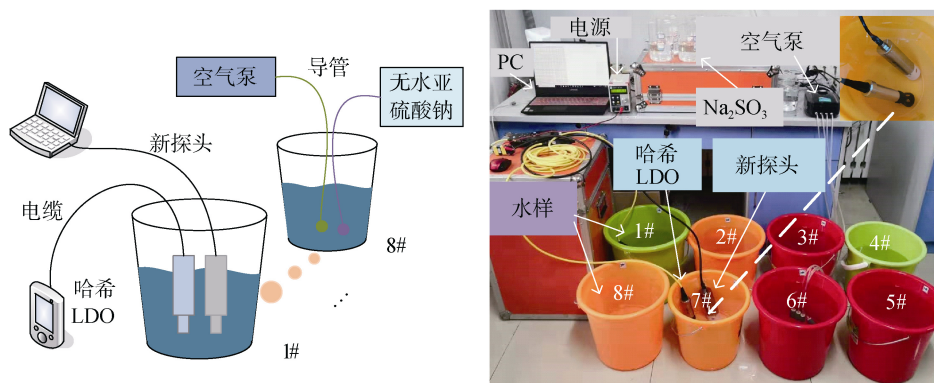


图 8 测试实验

Fig. 8 Diagram and photograph of the test experiment setup

4.40 mg/L、5.41 mg/L、6.40 mg/L、7.21 mg/L 和 8.14 mg/L。最后使用一组低浓度和高浓度待测水样测试溶氧探头的测量速度，稳定时间是以测量值达到最终稳定值的 95 % 计算。

## 2.2 频率选择实验

在 23°C 的实验环境下，使用不同的调制频率，获得无氧水中荧光寿命所对应的相位差。实验结果如表 1 所示。随着激励频率的增加，在无氧水中测得的相位差逐渐增大，同时相位差的变化范围也在增大。

表 1 无氧水中的相位差随频率变化(23°C)  
Tab. 1 Phase differences in anaerobic water with frequency (23°C)

$f$	$\tan\theta$			平均	$\theta$ (°)
	1#	2#	3#		
2 kHz	1.097 9	1.098 2	1.098 1	1.098 1	47.45
3 kHz	1.775 2	1.777 9	1.779 9	1.777 7	60.53
4 kHz	2.823 4	2.826 2	2.828 3	2.826 0	70.47
5 kHz	4.777 7	4.783 0	4.790 0	4.753 6	78.18
6 kHz	9.816 7	9.890 8	9.904 7	9.870 7	84.21

根据式(5)，得到由相位误差传递给溶解氧浓度测量的误差，如式(20)所示。

$$[O_2]' = -a \left[ \frac{1}{(\tan\theta)^2} + 1 \right], \quad (19)$$

$$\sigma_{[O_2]} = [O_2]' \cdot \sigma_\theta = -a \left[ \frac{1}{(\tan\theta)^2} + 1 \right] \cdot \sigma_\theta, \quad (20)$$

式(19)是式(5)关于自变量  $\theta$  的导函数， $\sigma_{[O_2]}$  表示 DO 浓度测量误差， $\sigma_\theta$  表示相位测量误差。相位测量误差

主要来自 ADC 量化误差和白噪声<sup>[29]</sup>。利用过采样技术能够有效抑制量化噪声和白噪声。由式(2)和式(20)可知，频率越高，获得的相位差正切值  $\tan\theta$  动态范围越大，测量误差  $\sigma_{[O_2]}$  越小。将调制频率分别设置为 2、3、4、5 和 6 kHz 进行测试，得到了相应的相位差动态范围，如图 9 所示。其中调制频率为 4、5、6 kHz 时，得到的相位差正切值及其动态范围比较大，适合用于 DO 测量。

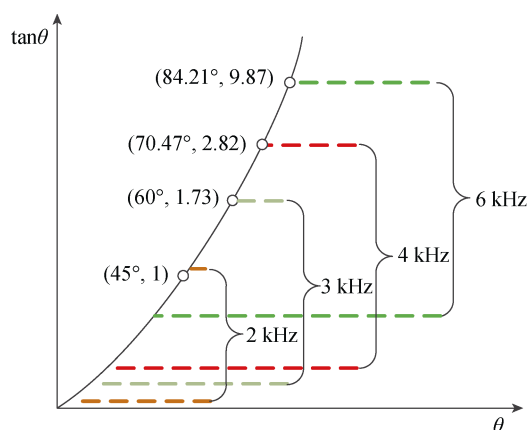


图 9 不同调制频率下相位差的动态范围

Fig. 9 Dynamic range of phase differences at different excitation frequencies

## 2.3 测量方程的修正

实验在 23°C 下进行，将解调出的相位差作为自变量，相应的 DO 浓度标准值为因变量，用最小二乘法进行拟合。由式(5)得到拟合函数模型为  $y = a/x + b$ ，拟合的结果为： $a = 10.731$ ， $b = -4.085$ ， $R^2 = 0.959 61$ ，如图 10a 所示。由于获得的荧光寿命信息包含了引

入的系统延迟,所以在采用最小二乘法拟合时,分母上的变量引入一个校正因子  $c$ 。将拟合函数模型修正为  $y = a/(x+c)+b$ , 拟合结果为:  $a = 3.653 49$ ,  $c =$

$-0.584 5$ ,  $b = -1.527 31$ ,  $R^2 = 0.999 25$ , 如图 10b 所示。从图 10 的拟合结果可以看出,修正后的拟合公式更符合实际测量,确定系数提高了 4.13%。

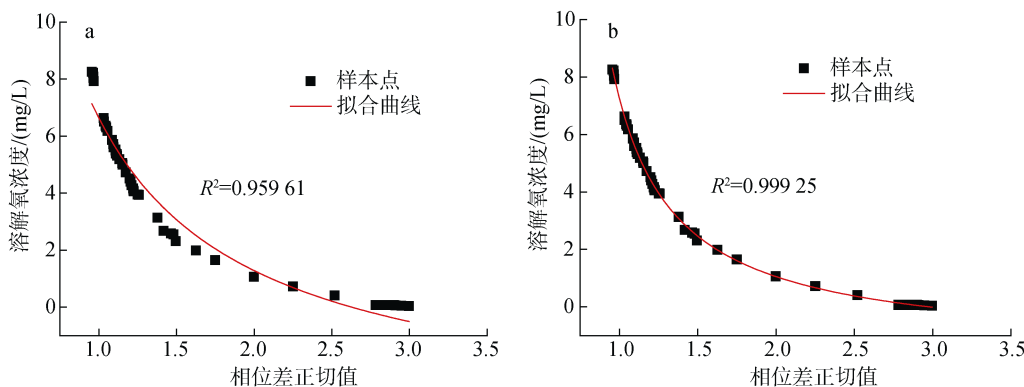


图 10 Stern-Volmer 拟合曲线  
Fig. 10 Stern-Volmer fitting curve

## 2.4 精确度

为了验证实际测量的准确性和精度,配置了 8 种不同溶解氧浓度的水样进行实验,如表 2 所示为溶

氧探头在 8 种不同水样中的测量值,每种水样取 8 次测量数据。

由测量数据可知,测量结果与标准值的测量相

表 2 8 种不同 DO 浓度水样测量结果

Tab. 2 Measurement results of eight water samples with different DO concentrations

水样/ (mg/L)	测量值/(mg/L)								平均值	误差	RE%	RSD%
	1	2	3	4	5	6	7	8				
1.28	1.303	1.293	1.266	1.311	1.301	1.279	1.322	1.306	1.298	0.018	1.41	1.79
2.34	2.322	2.364	2.357	2.386	2.372	2.352	2.375	2.385	2.364	0.024	1.03	2.09
3.45	3.426	3.383	3.371	3.415	3.432	3.416	3.394	3.423	3.408	-0.042	-1.22	2.21
4.40	4.385	4.371	4.342	4.318	4.369	4.335	4.329	4.353	4.350	-0.050	-1.13	2.33
5.41	5.347	5.362	5.348	5.355	5.324	5.334	5.319	5.339	5.341	-0.069	-1.28	1.49
6.40	6.385	6.338	6.275	6.329	6.295	6.324	6.332	6.357	6.329	-0.070	-1.10	3.40
7.21	7.247	7.285	7.291	7.237	7.276	7.294	7.325	7.303	7.282	0.072	1.00	2.88
8.14	8.191	8.213	8.201	8.215	8.223	8.216	8.236	8.219	8.214	0.074	0.91	1.36

对误差(RE)小于 $\pm 1.5\%$ ,相对标准偏差(RSD)小于 4%,表明测量结果满足精度和精密度的要求<sup>[16]</sup>。此外,测量的绝对误差随溶解氧浓度的增加而略有增加,根据式(20)分析可知,  $\tan\theta$  减小,将会导致  $\sigma_{[O_2]}$  略有增加。

## 2.5 稳定速度试验

将溶氧探头从 DO 浓度为 1.280 mg/L 的水样中放入到 DO 浓度为 8.140 mg/L 的水样中,由图 11a 可知,稳定时间约为 50 s。同样,将溶氧探头从 DO 含量为 8.140 mg/L 的水样中转移到 DO 含量为 1.280 mg/L 的水样中,测量结果曲线如图 11b 所示,稳定时间约为

40 s,从两条曲线的变化可以看出,测量值最大稳定时间在 50 s 内。决定稳定时间的主要因素是氧分子通过内层荧光膜和外层保护膜的速度。

## 3 结论

本文提出了基于荧光寿命原理的 DO 浓度测量探头的优化设计。利用快速数字锁相算法,消除了传统数字锁相中的乘法运算,提高了运算速度,并且不需要控制处理单元产生参考序列,减轻了微处理器的负担。同时,与现有的测量系统相比,硬件设计得到了极大的简化。测量误差分析和实测结果

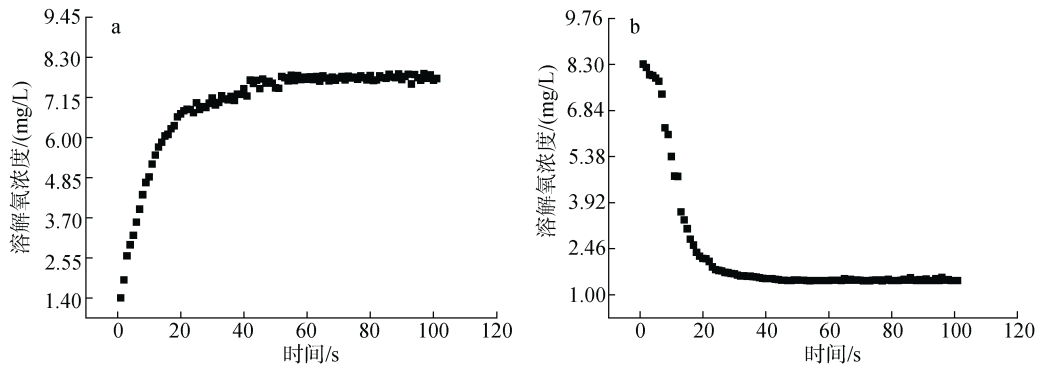


图 11 稳定时间

Fig. 11 Stabilization time

表明,在覆盖测量范围内,测量误差随调制频率的增加而减小,在相同调制频率下,测量误差随 DO 浓度的增大而有所增加,因此,需要根据实际应用情况对调制频率进行优选。由于测量过程中存在系统延迟,通过标定实验,对测量方程进行了修正,修正后的拟合函数模型的确定系数  $R^2$  为 0.999 25,相比于未修正前,确定系数提高了 4.13%。实验结果表明,优化设计的溶氧探头测量 RE 小于 $\pm 1.5\%$ , RSD 小于 4%,稳定时间小于 50 s。该优化后的设计具有小型化低成本快速测量的优点,同时具有较高的测量精度,为测量具有相似荧光特性的其他物理量提供了设计参考。

#### 参考文献:

- [1] Niu C, Zhang Y, Zhou Y, et al. The potential applications of real-time monitoring of water quality in a large shallow lake (Lake Taihu, China) using a chromophoric dissolved organic matter fluorescence sensor[J]. *Sensors*, 2014, 14(7): 11580-11594.
- [2] Feng W, Zhou N, Chen L, et al. An optical sensor for monitoring of dissolved oxygen based on phase detection[J]. *Journal of Optics*, 2013, 15(5): 55502.
- [3] Helm I, Jalukse L, Leito I. A highly accurate method for determination of dissolved oxygen; Gravimetric Winkler method[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 741: 21-31.
- [4] Shrivastav A, Sudarsan G, Bose P, et al. A modified Winkler's method for determination of dissolved oxygen concentration in water: Dependence of method accuracy on sample volume[J]. *Measurement*, 2017, 106: 190-195.
- [5] Luo J, Dziubla T, Eitel R. A low temperature co-fired ceramic based microfluidic Clark-type oxygen sensor for real-time oxygen sensing[J]. *Sensors and Actuators B; Chemical*, 2017, 240: 392-397.
- [6] 秦宏鹏, 刘翔宇, 陈娟. 溶解氧多参数智能补偿校正检测技术的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2019, 46(3): 99-104.  
Qin Hongpeng, Liu Xiangyu, Chen Juan. Research on multi parameter intelligent compensation and detection technology of dissolved oxygen[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (NATURAL SCIENCE EDITION)*, 2019, 46(3): 99-104.
- [7] Chen G, Li B. Dissolved oxygen detection based on light-to-frequency conversion[C]//In proceedings of the 2018 IEEE 3rd advanced information technology, Electronic and Automation Control Conference (IAEAC), Chongqing, China, 2018. IEEE, 2018: 1302-1306.
- [8] Mcdonagh C, Kollé C, Mcevoy A K, et al. Phase fluorometric dissolved oxygen sensor[J]. *Sensors & Actuators; B. Chemical*, 2001, 74(1): 124-130.
- [9] 涂梦迪, 殷高方, 赵南京, 等. 基于时域荧光寿命的水体溶解氧浓度检测方法[J]. *光学学报*, 2018, 38(10): 39-44.  
Tu Mengdi, Yin Gaofang, Zhao Nanjing, et al. Detection method of dissolved oxygen concentration in water based on fluorescence lifetime in time domain[J]. *Acta optica Sinica*, 2018, 38(10): 39-44.
- [10] 贾传武. 基于荧光淬灭的光纤氧传感器中相位解调方法及稳定性和重复性研究[D]. 济南: 山东大学, 2016.  
Jia Chuanwu. Study on phase demodulation method, stability and repeatability of optical fiber oxygen sensor based on fluorescence quenching[D]. Jinan: Shandong University, 2016.
- [11] Henderson R K, Baker A, Murphy K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems; A review[J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 863-881.
- [12] Zhang K, Zhang H, Wang Y, et al. High sensitivity and accuracy dissolved oxygen (DO) detection by using PtOEP/poly(MMA-co-TFEMA) sensing film[J]. *Spec-*

- trochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 170: 242-246.
- [13] Mao Y, Gao Y, Wu S, et al. Highly enhanced sensitivity of optical oxygen sensors using microstructured PtTFPP/PDMS-pillar arrays sensing layer[J]. Sensors and Actuators B; Chemical, 2017, 251: 495-502.
- [14] Wang X, Wolfbeis O S. Optical methods for sensing and imaging oxygen; materials, spectroscopies and applications[J]. Chemical Society reviews, 2014, 43(10): 3666-3761.
- [15] 张涛. 海洋原位溶解氧检测仪设计与开发[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.  
Zhang Tao. Design and development of in situ dissolved oxygen detector[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [16] Li F, Wei Y, Chen Y, et al. An intelligent optical dissolved oxygen measurement method based on a fluorescent quenching mechanism[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2015, 15(12): 30913-30926.
- [17] Jia C, Chang J, Wang F, et al. A phase shift demodulation technique; verification and application in fluorescence phase based oxygen sensors[J]. Photonic Sensors, 2016, 6(2): 169-176.
- [18] De Acha N, Elosúa C, Martínez D, et al. Comparative study of polymeric matrices embedding oxygen-sensitive fluorophores by means of Layer-by-Layer nanosassembly[J]. Sensors and Actuators B, Chemical, 2017, 239: 1124-1133.
- [19] Song D H, Kim H D, Kim K C. Measurement of dissolved oxygen concentration field in a microchannel using PtOEP/PS film[J]. Journal of Visualization, 2011, 14(3): 295-304.
- [20] Chu C, Lo Y. Optical fiber dissolved oxygen sensor based on Pt(II) complex and core-shell silica nanoparticles incorporated with sol-gel matrix[J]. Sensors and Actuators B, Chemical, 2010, 151(1): 83-89.
- [21] Zhang K, Zhang H, Li W, et al. PtOEP/PS composite particles based on fluorescent sensor for dissolved oxygen detection[J]. Materials Letters, 2016, 172: 112-115.
- [22] Lo Y, Chu C, Yur J, et al. Temperature compensation of fluorescence intensity-based fiber-optic oxygen sensors using modified Stern-Volmer model[J]. Sensors and Actuators B, Chemical, 2008, 131(2): 479-488.
- [23] 赵伟洪. 在线溶氧仪集成设计及数据处理算法研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.  
Zhao Weihong. Integrated design and data processing algorithm research of online dissolved oxygen instrument[D]. Nanjing: Southeast University, 2015.
- [24] Demas J N, Degraff B A, Xu W. Modeling of Luminescence Quenching-Based Sensors; Comparison of Multisite and Nonlinear Gas Solubility Models[J]. Analytical Chemistry, 1995, 67(8): 1377-1380.
- [25] 郭立泉, 张玉钧, 殷高方, 等. 基于荧光寿命法的溶解氧检测系统设计[J]. 传感器与微系统, 2011, 30(10): 109-111.  
Guo Liquan, Zhang Yujun, Yin Gaofang, et al. Design of dissolved oxygen detection system based on fluorescence lifetime method[J]. Sensors and microsystems, 2011, 30 (10): 109-111.
- [26] 齐春晨, 娄小平, 孟晓辰. 基于相调制法的荧光寿命检测系统设计[J]. 仪表技术与传感器, 2017, (11): 90-92.  
Qi Chunchen, Lou Xiaoping, Meng Xiaochen. Design of fluorescence lifetime detection system based on phase modulation method[J]. Instrument technology and sensor, 2017, (11): 90-92.
- [27] Ramamoorthy R, Dutta P K, Akbar S A. Oxygen sensors; Materials, methods, designs and applications[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(21): 4271-4282.
- [28] Li G, Zhou M, He F, et al. A novel algorithm combining oversampling and digital lock-in amplifier of high speed and precision[J]. Review of Scientific Instruments, 2011, 82(9): 95106.
- [29] 张毅刚, 付平, 王丽. 采用数字相关法测量相位差[J]. 计量学报, 2000, (3): 216-221.  
Zhang Yigang, Fu Ping, Wang Li. Phase difference measurement by digital correlation method[J]. Journal of metrology, 2000, (3): 216-221.



# Optimized design of dissolved oxygen measurement based on fast digital lock-in

XIA Bin-biao<sup>1, 2</sup>, DENG Yun<sup>3</sup>, LIN Ling<sup>1, 2</sup>, LI Gang<sup>1, 2</sup>, LIAO He-qin<sup>3</sup>,  
WU Sheng<sup>3</sup>, CUI Lin<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instrument, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. China and Tianjin Key Laboratory of Biomedical Detecting Techniques and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. National Ocean Technology Center, Tianjin 300112, China)

**Received:** Dec. 26, 2019

**Key words:** dissolved oxygen; digital lock-in; fluorescence lifetime; phase detection

**Abstract:** The detection of dissolved oxygen concentration has great significance in aquaculture and environmental monitoring. In this paper, we introduce an optimized design for the measurement of dissolved oxygen based on fast digital lock-in. Using a fast digital lock-in algorithm and oversampling technology, fast-phase demodulation of the signal is realized. First, the phase difference between the demodulated and modulated fluorescence signals is determined, and the dissolved oxygen concentration is calculated using the Stern–Volmer equation. We then analyze the influence of modulation frequency on the measurement results, select the appropriate modulation frequency for measurement, and use the least squares method to fit the measurement results. The coefficient of determination R-square for this study was 0.999 25. A comparison with experimental data revealed that the relative error of our proposed method was less than  $\pm 1.5\%$ , the relative standard deviation was less than 4%, and the stabilization time was less than 50 s. The optimized design introduced here has high measurement accuracy while also simplifying the hardware design and reducing cost.

(本文编辑: 赵卫红)