

基于 SPR 光谱分析的液体折射率测量研究

曾捷, 梁大开, 曾振武, 杜燕

南京航空航天大学智能材料与结构航空科技重点实验室, 江苏 南京 210016

摘要 文章从电磁场理论和射线理论的角度, 详细讨论了光纤表面等离子体波传感器工作原理, 分析了表面等离子体共振 (SPR) 光谱共振波长与液体介质折射率之间的对应关系。采用相关光谱检测技术, 获得八种不同类型分析醇所对应的 SPR 光谱曲线族, 其共振波长随液体折射率的增大而逐渐向长波长方向偏移。通过对乙醇与乙二醇混合液体所对应的共振光谱分析, 实现对两者配比浓度的测定。整个传感系统结构简单, 测量光路部分实现全光纤化, 不仅能够对目标测量介质的实时、快速、精确测量, 还可用于特殊测量场合, 实现远程遥测功能。

关键词 SPR 光谱分析; 表面等离子体波; 光纤传感器; 折射率

中图分类号: TN253 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)04-0723-05

引言

表面等离子体波共振 (SPR) 效应作为一种发生在金属与电介质界面的物理化学现象^[1], 它对环境介质折射率变化非常敏感。基于 SPR 效应的传感器研究大多集中在生化检测与环保监测领域, 如: 基因突变的检测、PCR 产物的测定以及工业废水废气监控等^[2-4]。目前研究工作大多集中于棱镜型 SPR 传感结构的优化设计与应用。而光纤 SPR 传感器作为一种将光纤技术与 SPR 效应巧妙结合在一起的新型光纤传感结构, 具有抗电磁干扰、SPR 传感探头尺寸小以及响应快等诸多优点。

光纤本身作为激发 SPR 效应的基体, 既起到传感作用, 又承担了传光的功能。它不仅可用于环保监测、生物医学研究等领域, 还可被用于结构健康监测领域^[5, 6], 如将该光纤传感探头嵌入复合材料基体中, 对整个固化过程进行监测, 在固化成型后还可实现应变检测, 实现对整体结构的自诊断功能。研究反映 SPR 光谱特性的诸多参数: 如共振波长 λ_{SPR} 、最小光强反射率 R_{min} 与液体介质折射率、介质类型之间对应关系, 将为它在以上诸多领域的研究应用提供更多依据。为此, 本文通过对多种液体介质的测试, 详细研究了 SPR 光纤探头输出光谱随液体折射率改变的特性。

1 光纤表面等离子体波传感器原理与结构

由射线理论可知, 经过 P 型偏振片处理的宽带光波信号

在耦合进入多模光纤后, 将会发生色散形成若干以不同全反射角 θ_i 传播的单色 P 光。当这些具有不同波长的单色光波到达 SPR 光纤传感探头部分时, 形成一个类 Kretschmann 模型的波长调制型表面等离子体波激发机构, 如图 1 所示。

当某一单色光波在到达纤芯/银层界面时, 由于金属本身的复介电性, 将部分渗透入金属内部形成倏逝波。若此倏逝波波矢 k_x 与金属膜表层电子疏密波 (称为等离子体波) 波矢 k_{sp} 相匹配时, 将会使这一频段的光子能量耦合入表面等离子体波, 激发 SPR 效应^[7, 8]

$$k_x = \frac{1}{c} \sqrt{n_0(\lambda)} \sin \theta_{SPR} = k_{sp} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\lambda) \epsilon_2(\lambda)}{n_1(\lambda) + n_2(\lambda)}} \quad (1)$$

由(1)式可知

$$\sin \theta_{SPR} = \frac{\sqrt{\frac{\epsilon_1(\lambda) \epsilon_2(\lambda)}{n_1(\lambda) + n_2(\lambda)}}}{\sqrt{n_0(\lambda)}} \quad (2)$$

根据 Maxwell 方程和边界条件, 可获得光强反射率 R_1 为^[9]

$$R_1 = \left| \frac{n_1 + n_2 \exp(i 2 k_{iz} d)}{1 + n_1 n_2 \exp(i 2 k_{iz} d)} \right|^2 \quad (3)$$

$$r_{ij} = \frac{i(\lambda) k_{iz} - j(\lambda) k_{iz}}{j(\lambda) k_{iz} + i(\lambda) k_{iz}} \quad (4)$$

$$k_{iz} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{i(\lambda) - n^2 \sin^2 \theta_{SPR}} \quad (5)$$

式中: $i, j = 0, 1, 2$ 分别为纤芯、银层和环境介质。 k_{iz} 表示介质 i 中垂直于界面的波矢矢量, $i(\lambda)$ 表示纤芯/银层/环境介质三种介质在不同入射光波波长下所对应的介电常数, d 表示银层的厚度, c 为光速, ω 为光波频率。由上述(2)~(5)

收稿日期: 2004-12-13, 修订日期: 2005-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(60477031, 60535020), 航空科学基金(04G52042)和江苏省自然科学基金(BK2004128)资助项目

作者简介: 曾捷, 1976年生, 南京航空航天大学航空宇航学院博士生

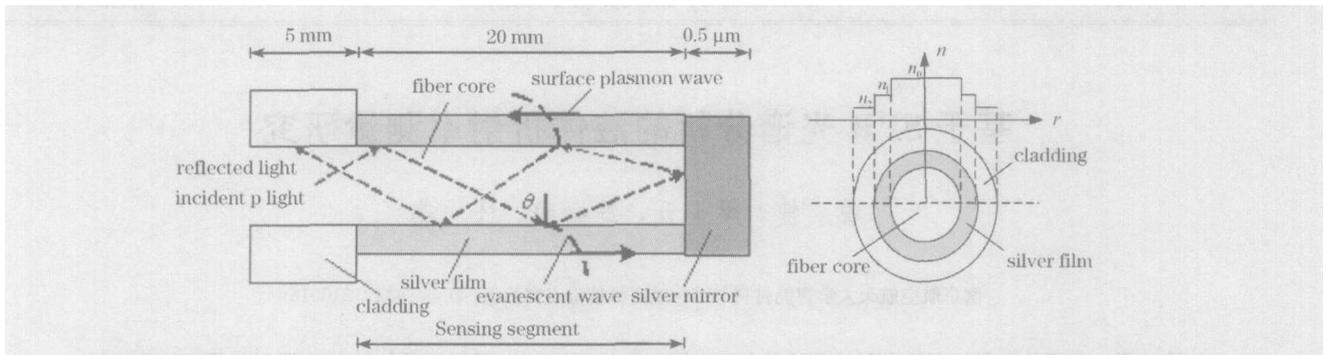


Fig 1 Structure of SPR optical fiber probe

式可知：对于某一单色光波，其光强反射率 R_1 与入射光波长存在对应函数关系。

与棱镜型 SPR 激发机构仅可实现单点测量不同，光纤中传播的不同波长光波信号可在整个传感段纤芯柱面激发 SPR 效应，因此反射回的 SPR 光谱信号实际上是整个传感探头作用的综合效应。考虑到不同波长的光波信号在纤芯中传播将会引起色散现象，各介质层所对应的介电常数会随波长而变化，这些都使精确的理论分析变的非常复杂。根据多层薄膜反射理论和边界条件，可建立光纤 SPR 传感结构中反射系数 R_2 与各变量之间的复变函数关系^[10, 11]

$$R_2 = [r_1(i, d, l, 0), r_2(i, d)]^{N(i, l, m)} \quad (6)$$

式中， N 为光纤内银层表面反射次数， i 为入射角， l 为传感段长度， m 为纤芯直径。当 SPR 光纤探头结构固定时，(6) 式可简化为

$$R_2 = f[l_2(\text{spr})] \quad (7)$$

由(7)式知，共振时刻的光波长即共振波长 λ_{spr} 不仅对液体介

质的折射率(介电常数与之存在平方关系)变化非常敏感，而且与液体介质的折射率存在确定的对应关系。

2 光纤表面等离子体波传感器系统设计

光纤 SPR 传感系统如图 2 所示。

由图 2 可知，入射光由波长从 400 到 1 000 nm 的 L G150 型宽带光源产生，在经过了 P 偏振片处理后，通过 Y 型光纤 1 端进入，并由其 2 端进入传感光纤^[11]。传感光纤选用芯径为 600 μm ，数值孔径为 0.35 的普通多模石英光纤作为基体，以保证更多模式和强度的倏逝波信号能够参与激发表面等离子体波共振。由于采用终端反射式探头结构，光波信号在到达探头部分完成传感功能后将会沿来路返回，并通过 Y 型光纤 3 端，进入波长分辨率为 0.25 nm 的 EPP2000 型光纤光谱仪中。

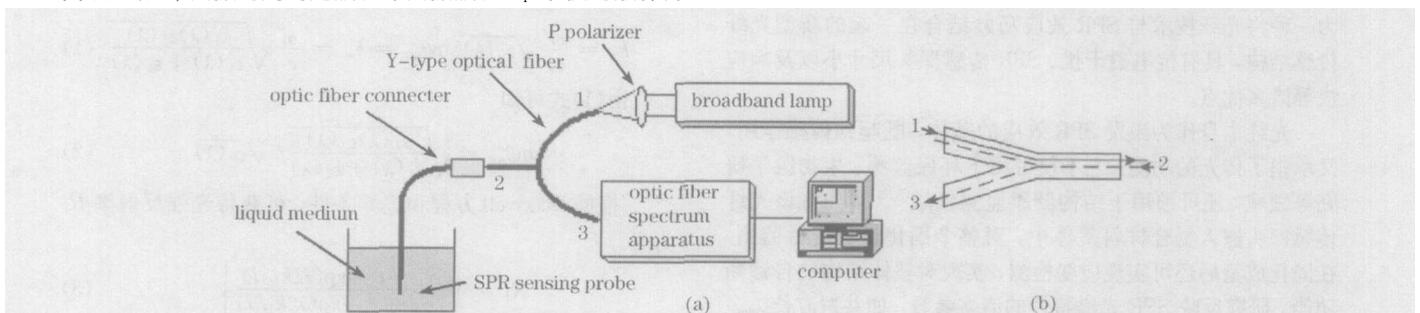


Fig 2 a, Sketh of optical fiber SPR sensor system; b, Structure of Y type optic fiber

在测量时，首先将输入光谱信号作为基准信号保存，再将光纤 SPR 传感探头置于待测环境中，得到反射回的 SPR 光谱信号。将该信号与基准信号比较，从而获得 SPR 光谱共振波长的精确值。光谱检测方法较光强检测方法具有更高的测量精度与分辨率，且不易受到环境因素如供电电源不稳等的影响。

3 实验结果及分析

3.1 不同类型化学分析醇的测定

实验中，选用丙酮、乙酸乙酯等八种具有不同折射率的

化学分析醇作为待测环境介质。通过图 2 所示的测试系统，得到不同类型液体介质所对应的 SPR 光谱曲线族，如图 3 所示。它们所对应的折射率如表 1 所示^[12]。

Table 1 Refractive index of eight kinds of liquids

| 液体类型 | 折射率 | 液体类型 | 折射率 |
|------|---------|------|---------|
| 丙酮 | 1.366 0 | 正丁醇 | 1.404 0 |
| 乙酸乙酯 | 1.378 5 | 丙烯醇 | 1.411 2 |
| 乙醚 | 1.387 7 | 乙二醇 | 1.434 4 |
| 正庚烷 | 1.394 5 | 环己醇 | 1.454 9 |

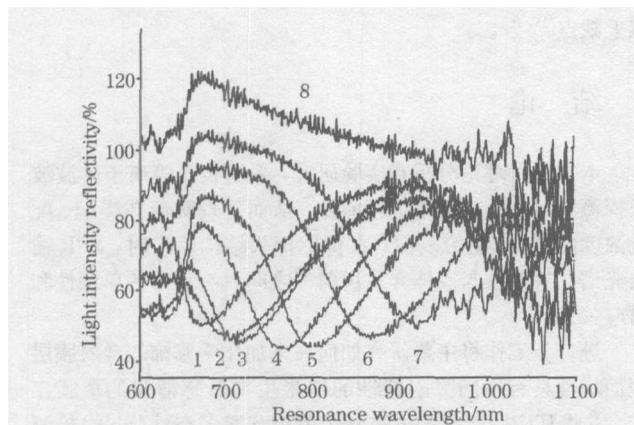


Fig 3 SPR spectra for different liquid mediums

1: Acetone; 2: Ethyl acetate; 3: Glutaric anhydride; 4: Heptane;
5: Xylene alcohol; 6: Cogeneration; 7: Glycol; 8: Cyclohexanol

从图 3 中可知,随着液体介质折射率的不断提高,SPR 光谱的共振波长位置不断发生偏移,从 662.9 nm 开始一直增大到 920 nm。而图中环己醇对应的光谱曲线并未出现共振凹谷现象,这主要是因为环己醇的折射率为 1.454 9,它与纤芯的折射率 1.463 8 相接近,导致倏逝波的色散曲线不能和金属表面等离子体波的色散曲线相交,无法激励 SPR 效应所致。

图 4 给出液体折射率与其所对应的 SPR 光谱共振波长关系曲线。从图中可发现两者间呈现近似线性关系,其线性拟合度为 0.980 9。由表面等离子体共振理论分析,共振角 θ_{SPR} 仅与纤芯、金属和液体介质三者的折射率相关,而只有那些全反射角 θ_1 刚好等于共振角 θ_{SPR} 的单色光波才能激发表面等离子体波共振,所以共振时刻波长 λ_{SPR} 直接和液体介质的折射率相关,这与从对式 (7) 的分析相一致^[13]。因此,该传感器可实现液体折射率在 1.36 ~ 1.43 范围的测试。表面等离子体波传感探头对外界环境折射率变化异常敏感,其分辨率达到 3.5×10^{-5} 折射率单位^[14]。理论上说,液体介质折射率的任何细微变化都将导致共振波长的偏移,但必须指出的是由于这类传感器主要进行的是光谱检测,这势必对光谱仪的波长分辨率提出较高要求。选择高分辨率的光谱分析仪将进一步提高该类传感器的测量精度和灵敏度。

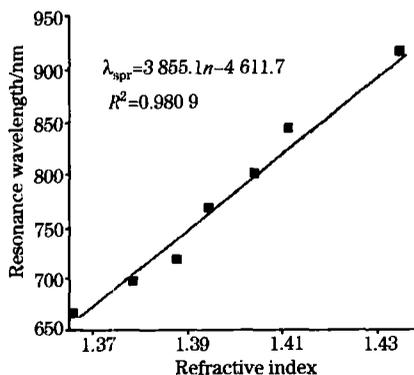


Fig 4 Resonance wavelength versus refractive index

3.2 液体配比浓度检测实验

选用乙醇和乙二醇两种不同类型且相互间不发生化学反应的分析醇作为待测环境介质,分别按照不同比例配置 12 种折射率不同的混合溶液。先使用阿贝折光仪对这 12 种液体的折射率进行测量,测量结果如表 2 所示。

Table 2 Refractive index of different concentration of mixed liquid

| 乙醇 | 乙二醇 | 折射率 | 乙醇 | 乙二醇 | 折射率 |
|------|------|---------|------|------|---------|
| 90 % | 10 % | 1.367 5 | 40 % | 60 % | 1.405 1 |
| 80 % | 20 % | 1.379 0 | 35 % | 65 % | 1.407 6 |
| 70 % | 30 % | 1.380 8 | 30 % | 70 % | 1.411 9 |
| 60 % | 40 % | 1.391 1 | 25 % | 75 % | 1.417 5 |
| 50 % | 50 % | 1.397 5 | 20 % | 80 % | 1.423 5 |
| 45 % | 55 % | 1.401 4 | 10 % | 90 % | 1.428 1 |

由表 2 可知,随着乙二醇所占比例的逐渐增大,混合液体介质的折射率从 1.367 5 逐渐增大到 1.428 1。从图 5 中可以看到,SPR 光谱随着折射率的增大,不断向右移动,共振波长也不断增大。图 6 给出了含有不同浓度乙二醇液体的折射率与共振波长的对应关系曲线。

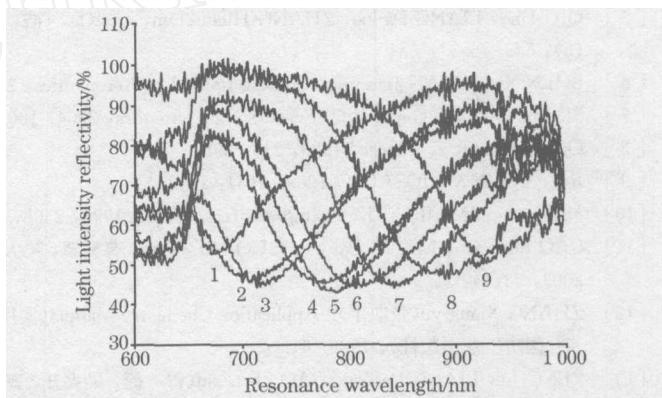


Fig 5 SPR spectra for different concentration mixed liquids

The concentrations of glycol: 1: 10%; 2: 20%; 3: 30%;
4: 40%; 5: 50%; 6: 60%; 7: 70%; 8: 80%; 9: 90%

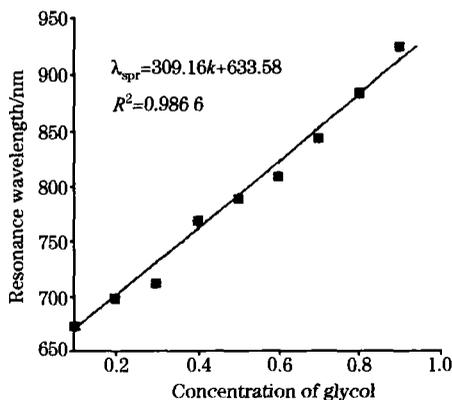


Fig 6 concentration of glycol versus corresponding resonance wavelength

由图 6 可以看到,乙二醇浓度与混合液体折射率对应的共振波长之间存在较好的线性关系,其线性拟合度为 0.986 6,多项式拟合结果为: $n_{\text{SPR}} = 309.16k + 633.58$, (式中 k 为乙二醇所占比例浓度)。随着乙二醇所占比例的不断增大,混合溶液对应的折射率不断增大,共振波长也从 670.5 增大到 923.5 nm。因此根据共振波长的大小,可以判断乙醇与乙二醇比例关系。在已知两种液体介质折射率的情况下,通过对 SPR 光谱共振波长的测量,可实现对两种液体混合比例的测定。这个性质可被用于对酒类食品中的乙醇含量、污水中有害一体含量等相关领域的检测。

由于实验中银层具有较强氧化性,并且银层表层未增覆其它保护薄膜,这使得 SPR 传感探头在实际测量和保存中会受环境介质腐蚀,影响测量稳定性和重复性。可以考虑采用在银层表面增覆 MgF 膜或者直接使用金膜的办法来克服

以上缺点^[15, 16]。

4 结 论

本文通过理论分析和实验研究,采用表面等离子体波长探测法对液体折射率进行测量,从而实现液体类型、配比浓度的测定。研究表明:在传感探头结构固定时,SPR 输出光谱共振波长与液体介质折射率之间具有良好的单调性和对应关系。

进一步工作将主要研究如何在未加化学修饰的金属膜层表面增覆具有不同吸附特性的纳米生物敏感薄膜的覆膜工艺,并将其应用于某些生物分子单核苷酸多态性(SNP)检测的研究中。

参 考 文 献

- [1] ZHAO Xiao-jun, CHEN Huar-wen, SONG Da-qiang(赵晓君, 陈焕文, 宋大千). Analyse Instrument(分析仪器), 2000, (4): 1.
- [2] WANG Luo, TAO Zhu-lai(汪 洛, 陶祖莱). Prog. Biochem. Biophys.(生物化学与生物物理进展), 1996, 23: 483.
- [3] LIU De-ming, HUANG Ya-jian, HUANG De-xiu. SPIE, 1999, 3897: 180.
- [4] Miwa Shozo, Arakawa Tsuyoshi. Thin Solid Films, 1996, 6: 466.
- [5] QIU Hao, LIANG Da-kai, ZHANG Huan-chun, et al(邱 浩, 梁大开, 张焕春, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2002, 29(6): 545.
- [6] SHEN Xing, WAN Jian-guo. Chinese Journal of Aeronautics, 2004, 17(2): 124.
- [7] Sharma Anuj K, Gupta B D. Sensors and Actuators, 2004, 100: 423.
- [8] Otto Andreas, Z. Physic, 1968, 216: 398.
- [9] Roberayn W M, JOSA(B), 1989, 6(8): 1548.
- [10] Niggermann Matthias, Katekamp Andreas. SPIE, 1996, 2508, 303.
- [11] CAO Zhen-xin, LIANG Dai-kai, GUO Ming-jiang(曹振新, 梁大开, 郭明江). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 31.
- [12] ZHANG Xiang-yu(张向宇). Application Chemistry Manual(实用化学手册). Beijing: Publishing House of National Defence Industry(北京: 国防工业出版社), 1986. 619.
- [13] ZENG Jie, LIANG Dai-kai, CAO Zhen-xin(曾 捷, 梁大开, 曹振新). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2004, A31(7): 838.
- [14] GU Zheng-xian, LIANG Pei-hui, ZHANG Wei-qing(顾铮先, 梁培辉, 张伟清). Laser and Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 1998, (8): 1.
- [15] ZHU Jian, WANG Yong-chang, WANG Qin(朱 键, 王永昌, 王 勤). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 958.
- [16] CAO Zhen-xin, LIANG Dai-kai, GUO Ming-jiang(曹振新, 梁大开, 郭明江). Acta Optica Sinica(光学学报), 2003, 23(1): 125.

Study on Measurement of Liquid Refractive Index by Analyzing SPR Spectrum Character

ZENG Jie, LIANG Da-kai, ZENG Zhen-wu, DU Yan

The Aeronautical Science Key Laboratory for Smart Material and Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China

Abstract The principle of optic fiber surface plasmon resonance sensor is discussed in detail based on the electromagnetic theory and radial theory in the present paper. The relationship between SPR spectrum resonance wavelength and liquid refractive index is also analyzed. Through relative spectrum measurement technology, SPR spectrum curves, whose resonance wavelength increases with increasing liquid refractive index, were obtained for eight different kinds of chemical liquids. The measurement of concentration of mixed solution including ethanol and glycol was performed by analyzing the spectrum attribute. The experimental results show that the sensing system features simple structure and all light transmitted by fiber. It not only realizes rapid, accurate and real time measurement for target medium, but also can be used in some special situations and easily realize long distance measurement.

Keywords SPR spectrum analysis; Surface plasmon wave; Optic fiber sensor; Refractive index

(Received Dec. 13, 2004; accepted May 28, 2005)

www.cnki.net