

文章编号: 0253-2239(2005)02-199-4

基于折射率变化的一种新型盐度测量原理研究

吴英才^{1,2} 袁一方¹

(¹ 上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093)
(² 广东湛江海洋大学电子与信息工程学院, 湛江 524025)

摘要: 研制了一种用于测量海水盐度的新装置。基于表面等离子共振技术, 根据盐溶液折射率与盐度的关系原理, 实现对盐度测量。结构中使用一只 K9 玻璃制成的棱镜为衬底, 在棱镜的一边淀积一层厚度为 55 nm 的 Ag 膜, 在 Ag 膜上设置待测盐溶液样品池和参考池。在白光的激励下, 在 Ag 膜中发生表面等离子共振现象。盐溶液的折射率不仅与盐的质量分数有关, 且与温度有关, 而样品池和装有蒸馏水的参考池具有相同温度, 用两者共振波长差的变化来反映盐度, 克服了温度对测量结果的影响, 理论分析和实验结果验证了设计的可行性。

关键词: 物理光学; 光谱; 盐度; 折射率; 表面等离子共振

中图分类号: O431.1 文献标识码: A

Research of a Novel Principle on Sea-Water Salinity Measurement Based on Refractive Index Change

Wu Yingcai^{1,2} Yuan Yifang¹

(¹ College of Optics and Electronics Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093)
(² College of Electronics and Information Engineering, Guangdong Zhanjiang Ocean University, Zhanjiang 524025)

Abstract: A novel device measuring seawater salinity is developed, based on techniques of surface plasmon resonance (SPR) and relation between its salinity and refractive index. In the device, a prism made of K9 glass is used as substrate, and a film of Ag (55nm) is deposited on one side of the prism; after that, two flowing cells are built on the Ag film, one serves as sample solution, and the other as distilled water. Under the excitation of white light, SPR occurs in two areas at different wavelengths. Although the refractive index of seawater is determined not only by its salinity, but also by its temperature, and sample solution and distilled water have the same temperature. If the difference of resonance wavelengths ($\Delta\lambda$) is utilized to indicate the salinity, the affection by temperature drift could be eliminated. Theoretical analysis and experimental result verify the feasibility of the device.

Key words: physical optics; spectrum; salinity; refractive index; surface plasmon resonance (SPR)

1 引 言

近年来,人们对盐度的测量做了广泛的探讨,其中有海水折射率分析法^[1,2]、布拉格光栅衍射法^[3]、拉曼光谱法^[4]和布里渊散射法^[5]。这些方法是根据海水折射率的改变、布拉格波长的变化、拉曼光谱偏斜率的差异以及布里渊散射波长的变化进行的。

在研究海洋学、海洋环境监测和季节气候预测等方面,多年来对海水盐度进行测量时大多都采用 CTD 测量系统或 STD 测量系统。在 CTD 测量系

统中,把海水盐度值定义为海水电导率(C)、温度(T)和压力(D)的函数,通过测量海水电导率、温度和压力计算被测海水的盐度值。而 STD 系统的工作原理是:在电导率测量电路中插入补偿电路,这些补偿电路可对电导率信号在传输过程中抵消掉温度(T)和压力(D)变化的部分,使得被测海水盐度(S)仅成为随其电导率变化的单值函数。

然而,这两种测量系统都存在着显而易见的缺点:测量精度低、调试困难且周期长、可靠性和稳定

作者简介: 吴英才(1964~), 广东湛江人, 广东湛江海洋大学讲师, 上海理工大学博士研究生, 主要从事光通信研究。
E-mail: yingcai@163.com.

收稿日期: 2004-03-17; 收到修改稿日期: 2004-06-16

性差。

本文根据表面等离子共振 (surface plasmon resonance, SPR) 技术, 提出一种根据海水折射率来测量海水盐度的新方法。

2 基本原理

在 1902 年, Wood 等根据衍射光栅的反常衍射现象, 意识到表面等离子波 (surface plasmon wave, SPW) 的存在。自 1968 年后, 奥托 (Otto) 和克莱切曼 (Krestchmann) 先后研究了金属和介质界面处表面等离子波的光学激励问题。对图 1 的克莱切曼实验结构, 发现棱镜中的全内反射 (total internal reflection, TIR) 谱出现某一小区波长范围内被衰减吸收, 亦即发生衰减全反射 (attenuated total reflection, ATR) 现象, 它证明了光可激励表面等离子波。

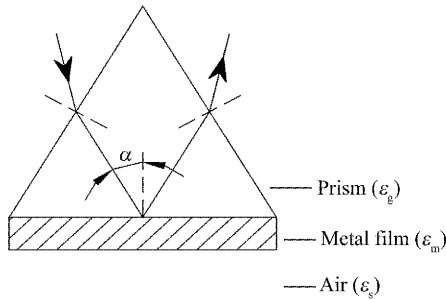


图 1 克莱切曼实验结构

Fig. 1 Structure of Krestchmann experiment

表面等离子共振是一种电荷密度振荡现象。在电磁波的激励下, 如果满足一定条件, 表面等离子波出现在介电常数符号相反的两介质的交界面上, 比如金属和介质的界面。这种电荷密度波的激励, 除了与金属和介质的相对介电常数有关外, 还与外施电磁波的传播常数、入射角和偏振状态有关。它是一种横磁波 (TM), 磁场矢量平行于界面, 且与传播方向垂直。对图 1 的实验结构, 入射光在棱镜底部沿平行于界面方向的波矢分量为

$$k_x = k_0 \sqrt{\epsilon_g} \sin \alpha, \quad (1)$$

式中 k_0 为入射光在自由空间的波数, ϵ_g 为棱镜的相对介电常数, α 为光在棱镜底部的入射角。根据文献 [6], 这时表面等离子波的波矢值可近似表示为

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s}}, \quad (2)$$

式中 ϵ_m 、 ϵ_s 分别表示金属薄膜和样品的相对介电常数 (在这里, 与金属薄膜相接触的是空气, 故 ϵ_s 为空气

的介电常数)。在入射角 α 大于全内反射临界角时, 如果满足

$$k_x = k_{sp}, \quad (3)$$

将发生表面等离子体共振现象, 出现衰减全反射。由 (1) 式和 (2) 式可得共振角为

$$\alpha_{ATR} = \arcsin \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s}} / \sqrt{\epsilon_g}, \quad (4)$$

此外, 入射光在棱镜底部沿平行于界面方向的波矢分量还可表示为

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_g} \sin \alpha, \quad (5)$$

式中 λ 为光在自由空间的波长。而表面等离子波的波矢 k_{sp} 是一个与金属薄膜内部性质和与之接触的样品的介电常数 (ϵ_s) 有关的量。在金属薄膜确定的情况下, k_{sp} 是一个关于 ϵ_s 的函数, 可表示为

$$k_{sp} = k_{sp}(\epsilon_s), \quad (6)$$

在实验中如果固定入射角 α , 则发生表面等离子共振现象的共振波长 λ_{ATR} , 可由 (5) 式和 (6) 式得出

$$\lambda_{ATR} = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon_g} \sin \alpha}{k_{sp}(\epsilon_s)}, \quad (7)$$

而前人的研究表明^[7,8]: 海水的折射率 n_s ($n_s = \sqrt{\epsilon_s}$) 不仅与盐度 S 有关, 还与温度 T 有关, 亦即

$$\epsilon_s = \epsilon_s(S, T), \quad (8)$$

这时

$$\lambda_{ATRS} = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon_g} \sin \alpha}{k_{sp}(S, T)}, \quad (9)$$

如果用 λ_{ATRS} (温度为 T , 盐度为 S 时的共振波长) 直接表示盐度, 显然受到温度这一因素的影响。因此, 研究中, 除了在金属薄膜表面设置一个样品池容纳样品液 (盐溶液) 外, 还设置一个参考池, 用以装置蒸馏水。显然两者具有相同的温度, 这时蒸馏水的共振波长为

$$\lambda_{ATRO} = \frac{2\pi \sqrt{\epsilon_g} \sin \alpha}{k_{sp}(0, T)}, \quad (10)$$

可得

$$\Delta\lambda = \lambda_{ATRS} - \lambda_{ATRO} = 2\pi \sqrt{\epsilon_g} \sin \alpha \left[\frac{1}{k_{sp}(S, T)} - \frac{1}{k_{sp}(0, T)} \right], \quad (11)$$

用共振波长差 $\Delta\lambda$ 来表示盐度, 可降低温度对盐度的测量影响。在 1978 年, 联合国教科文组织制订盐度新标准时, 给出了海水盐度值与测海水电导率、温度和压力之间的关系表达式。但作者还未发现给出海水折射率与盐度和温度之间的定量关系或经验公式的有关文献。此外, k_{sp} 还与金属薄膜的复介电

常量 $[\epsilon_m = \epsilon_{mr}(\lambda) + i\epsilon_{mi}(\lambda)]$ 有关,且其实部和虚部均受测量光波长的影响,故上述式子可做盐度的定性分析。

3 制作与测量

由文献[7,8]介绍,海水折射率与盐度之间存在如下关系:

1) 在温度不变的情况下,折射率随盐度的变化率为盐度质量分数每变化 1×10^{-3} ,折射率变化 2×10^{-4} ;

2) 在盐度不变的情况下,折射率随温度的升高而降低,在 $2 \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,温度每变化 $1 \text{ }^\circ\text{C}$,折射率变化 5×10^{-5} ;而在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,温度每变化 $1 \text{ }^\circ\text{C}$,折射率变化 1×10^{-4} 。可见温度对测量海水盐度的影响不容忽视不计。因此本文对传统的棱镜式表面等离子波传感器结构做出改进,在金属膜表面增设一个参考池,如图2所示。

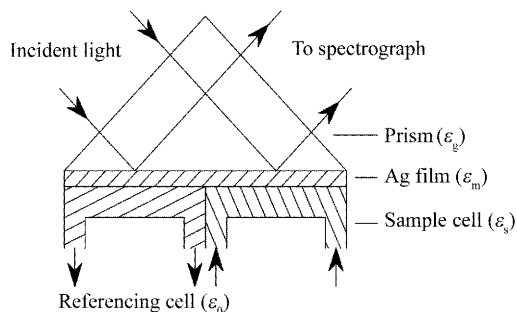


图2 具有自参考功能的表面等离子体波传感器

Fig. 2 Self-referencing SPR sensor

在样品池中注入盐溶液,在参考池中装入蒸馏水。在不同温度下,盐溶液和蒸馏水都存在折射率的漂移,但两者所处的温度相同。假定它们的折射率变化量之差可不考虑,因此通过测量它们的共振波长 λ_{ATRS} (盐溶液)和 λ_{ATRO} (蒸馏水)后,用 $\Delta\lambda(\lambda_{ATRS} - \lambda_{ATRO})$ 表示盐度,可消除温度对盐度测量的影响。

在上述结构中,选用K9玻璃(折射率为1.51637)制作的棱镜为衬底,在棱镜的斜边用磁控溅射技术淀积一层银(Ag)膜,镀膜厚度由膜厚监控仪控制。根据报道,当金属薄膜厚度大于70 nm时,可能由于光在金属薄膜与介质界面上的瞬逝场的减弱,激励表面等离子共振的效果不甚明显。而当金属薄膜的厚度小于20 nm,其复介电常量的实部和虚部随测量光波长的变化极大;而当膜厚大于30 nm,复介电常量的实部和虚部均趋于稳定。因此,

选择Ag膜厚度为55 nm。对 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 的入射光,这种薄膜的复介电常量为 $\epsilon = -18.0 + i0.7$ 。

在实验中用白光二极管发出的白光(450~800 nm)为光源,经透镜聚焦为一束平行光,再经偏振片调整获得所需的入射光(TM)。入射光进入棱镜后在银膜中激励表面等离子共振,发生衰减全反射。根据(4)式,可计算发生全内反射的入射角临界值为 57.3° ,又考虑到复介电常数虚部的影响,确定 α 的数值为 62° 。出射光由单色仪和激光光强功率计接收,单色仪的精度为0.1 nm,即可获得波长的最小变化量为0.1 nm。出射光光谱如图3所示。用配置盐度不同的盐溶液进行重复测试,得出的数据处理后见图4。

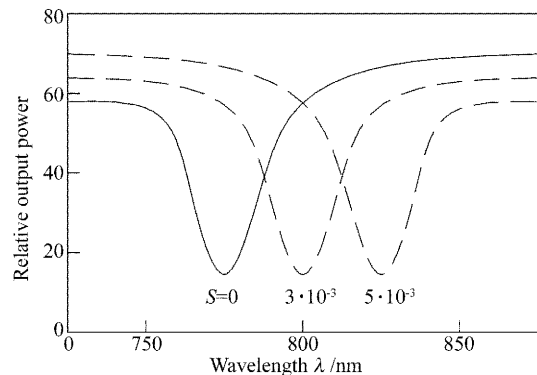


图3 在不同盐度下表面等离子波吸收谱的位置

Fig. 3 Spectral SPR dip position on different salinity sample

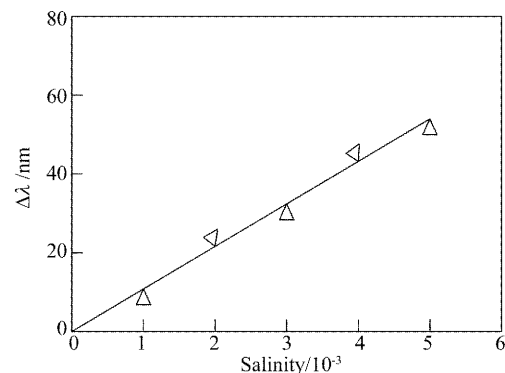


图4 盐度与共振波长差的关系

Fig. 4 Relation between salinity and $\Delta\lambda$

结果表明:盐的质量分数在 $0 \sim 5 \times 10^{-3}$ 范围内变化时,盐度 S 和 $\Delta\lambda$ 间有良好的线性关系。海水盐度一般在 $0 \sim 4 \times 10^{-3}$ 变化,对应的折射率范围大约在1.333~1.340之间。根据共振波长变化量约为60 nm和单色仪的精度0.1 nm,可推算盐度分辨力约为 10^{-5} ,与之对应的折射率分辨力约为 1.2×10^{-5} 。此外,在低盐度下,共振波长差($\Delta\lambda$)趋近于

零。为了提高在低盐度下的分辨力,宜在样品池下面的 Ag 膜与棱镜间再蒸发一层介电常量大、厚度恰当的五氧化二钽(tantalum pentoxide, Ta_2O_5)膜。由文献[10]介绍,增加 30 nm 的 Ta_2O_5 膜,相当于折射率改变 0.11。从而可让样品的共振波长向长波方向移动。

4 结 论

提出了一种用于测量海水盐度的新方法。根据表面等离子共振原理制作的传感器结构克服了温度变化带来的测量误差。如果对传感器的参考池进行封闭,用光纤相连还可对数据进行远程采集和传输。该结构具有抗电磁干扰能力强、可在易燃易爆环境下工作和灵敏度较高等优点。因此在海洋探测、养殖等方面可望有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Zhao Yong, Zhang Bo, Liao Yanbiao. Experimental research and analysis of salinity measurement based on optical techniques[J]. *Sensors and Actuators (B)*, 2003, **92**(1~3): 331~336
- 2 Zhao Yong, Liao Yanbiao. Novel optical fiber for simultaneous measurement of temperature and salinity [J]. *Sensors and Actuators (B)*, 2002, **86**(1): 63~67
- 3 Cong Jun, Zhang Xianmin, Chen Kangsheng *et al.*. Fiber optic Bragg grating sensor based on hydrogels for measuring salinity[J]. *Sensors and Actuators (B)*, 2002, **87**(1~3): 487~490
- 4 Lu Xinbiao, Yao Shuzhen, He Mouchun. The determining of the salinity of the ore-forming fluid inclusions using MLRM[J]. *Earth Science Frontier*, 2001, **8**(4): 429~433 (in Chinese)
吕新彪,姚书振,何谋春. 成矿流体包裹体盐度的拉曼光谱测定[J]. *地质前缘*, 2001, **8**(4): 429~433
- 5 Liu Dahe, Wang Huaying, Zhou Jing. Measurements of sound speed in sea water with different salinity and temperature by Brillouin scattering method[J]. *Chin. J. Lasers*, 2000, **A27**(4): 381~384 (in Chinese)
刘大禾,汪华英,周 静. 布里渊散射法测量盐度及温度不同的海水中的声速[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(4): 381~384
- 6 Ho H P, Wu S Y, Yang M *et al.*. Application of white light-emitting diode to surface plasmon resonance sensor[J]. *Sensors and Actuators (B)*, 2001, **80**(1): 89~94
- 7 Zhao Yong, Liao Yanbiao. Novel optical fiber sensor for simultaneous undersea temperature and salinity measurement[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(10): 1241~1244 (in Chinese)
赵 勇,廖延彪. 海水盐度和温度实时检测的新型光纤传感器研究[J]. *光学学报*, 2002, **22**(10): 1241~1244
- 8 Zhao Yong, Liao Yanbiao. Research on remote seawater salinity measurement technology based on optical fiber system—measurement principle [J]. *Optical Technique*, 2002, **28**(5): 429~431 (in Chinese)
赵 勇,廖延彪. 海水盐度光纤遥测技术研究——测量原理[J]. *光学技术*, 2002, **28**(5): 429~431
- 9 Zhao Yong, Zhang Bo, Liao Yanbiao *et al.*. Salinity measurement based on position sensitive detector and optical technology [J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(11): 1379~1383 (in Chinese)
赵 勇,张 博,廖延彪等. 基于位置敏感器的光学法盐度检测技术研究[J]. *光学学报*, 2003, **23**(11): 1379~1383
- 10 Dostalek J, Ctyroky J, Homola J *et al.*. Surface plasmon resonance biosensor based on integrated optical waveguide[J]. *Sensors and Actuators (B)*, 2001, **76**(1): 8~12