

基于微纳光纤环形腔的海水与汽油光谱分析

王 鑫 王 晶* 王姗姗 杨红娟 廖毅鹏

(中国海洋大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要 海洋溢油的油种鉴别是海洋环境监测的难点, 如何区分不同油种是迫切需要解决的问题。研制了一种用于鉴别海洋溢油油种的新型微纳光纤环形腔(MRR)传感器, 分别从理论和实验研究了海水和汽油的谐振光谱特性。根据 Maxwell 方程, 数值计算了微纳光纤环形腔鉴别海水和汽油的灵敏度和自由谱域。研制了 Knot 型微纳光纤环形腔传感器, 其微纳光纤直径为 $4.14 \mu\text{m}$, 谐振腔直径为 $480.31 \mu\text{m}$, 搭建了测量海水和汽油的实验系统, 分别获得了海水与 93 号汽油的谐振光谱, 谐振峰波长移动了 2.79 nm , 该结果与理论计算基本相同, 灵敏度达到了 34.86 nm/RIU , RIU 为单位折射率。因此, 该方法能够区分海水与汽油。

关键词 光纤光学; 谐振光谱; 微纳光纤环形腔; 海水; 汽油

中图分类号 TN253 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201434.s206001

Spectrum Analysis of Seawater and Gasoline by Microfiber Ring Resonator

Wang Xin Wang Jing Wang Shanshan Yang Hongjuan Liao Yipeng

(College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract Oil identification of marine oil spill is a problem for monitoring the marine environment, which needs to be solved urgently. It is very important to distinguish different types of oil. A sensor of microfiber ring resonator (MRR) for identifying the oil species of marine oil spills is developed, and the resonant spectral characteristics of the seawater and gasoline are investigated experimentally and theoretically. The sensitivity and free spectral range of MRR for identifying the seawater and gasoline are calculated numerically according to Maxwell's equations. A Knot-type MRR sensor is manufactured, whose ring diameter is $480.31 \mu\text{m}$, and microfiber diameter is $4.14 \mu\text{m}$. The experimental system is established, and the resonant spectra of seawater and 93 # gasoline are obtained. Results show that the resonant wavelength shifts 2.79 nm , which is mainly consistent with theoretical calculations. The sensitivity reaches to 34.86 nm/RIU , where RIU is refractive index unit. Therefore, the MRR sensor can be used for distinguishing seawater and gasoline.

Key words fiber optics; resonant spectrum; microfiber ring resonator; seawater; gasoline

OCIS codes 060.2370; 060.4005; 140.4780; 010.4450

1 引 言

近些年来海洋石油运输、开采过程中溢油事故频发, 溢油对海洋环境、生态系统和人类生活带来了不可估量的危害, 对海洋环境的保护提出了严峻的考验。所以, 对海洋溢油问题的处理, 已经成为海洋环境保护的重点和难点。对于已经发生污染的海域, 首先要解决的就是勘探溢油种类和溢油量。而汽油因其使用的广泛性和普遍性在溢油泄漏事件中占有相当大的比重, 对其进行检测与处理具有重大意义^[1]。

最早的荧光光谱图谱鉴别原油的方法是美国环境保护局爱迪生工业废水处理研究实验室提出的^[2]。实

收稿日期: 2014-07-18; 收到修改稿日期: 2014-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(61171161)

作者简介: 王 鑫(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事光纤光学方面的研究。E-mail: wxinflying@foxmail.com

导师简介: 王 晶(1962—), 女, 博士, 教授, 主要从事非线性光学及其应用方面的研究。E-mail: wjing@ouc.edu.cn

(通信联系人)

验在 200~500 nm 的波长之间进行,每隔 20 nm 对各种油进行激发,然后进行光谱扫描,这种方法不仅可以区分油种,还可以不受风化的影响。1985 年,我国国家海洋局海洋环境保护研究所和大连港务监督局为了解决大连港溢油案例^[3],成功地将红外光谱和荧光光谱法应用于船舶污染源的调查。2004 年,王丽等^[4]利用近红外光谱技术结合模式识别,在波数为 6200~5800 cm⁻¹ 的范围内测定了汽油、柴油和润滑油的吸收光谱,并对自行配制的 56 种汽油、柴油、润滑油的模拟混合样本进行种类鉴别,得到了溢油样品的识别模型。但是,必须满足溢油在海水中体积分数高于 0.04% 才有较好的识别。1987 年,国家海洋局第一海洋研究所的王其柳等^[5]利用机载激光器进行荧光光谱激发,突破了现场实测在范围和地点分别取样的限制。2009 年,天津大学的诸葛晶昌等^[6]通过分析光场对介质的作用,对光在介质中的传播以及折射现象进行了研究,得到了计算成品油折射率和识别混油的方法。

然而随着光纤传感技术的发展,利用光纤特性进行海洋溢油种类的研究也在国内外有较快的进展。2001 年,沈乐平^[7]利用油水混合物对光吸收的原理,成功地实现了污水油在线光纤检测技术。但是,也没有实现对污水油种类的辨别。2009 年,赵志营^[8]提出了利用光纤式紫外光激发荧光法鉴别水中含油的种类和浓度,根据石油的荧光特性,设计了激发、收集和传输的光学系统。

这些探测海洋溢油的方法多数局限在实验室,用来进行现场测量还有一定的难度,如对现场石油量有要求,实际操作比较困难,不能进行实时的现场勘查,反应速度比较慢,还会受到天气等环境因素的影响。微纳光纤环形腔因制作简单、成本低廉、易于集成等特点而成为理想的传感器件,在探测拉力、湿度和温度等方面都有应用^[9-12]。微纳光纤环形腔也被用来研究水中氯化钠含量、水中乙醇含量以及生物分子探测等问题^[13-16]。本文提出利用微纳光纤环形腔谐振光谱的方法来进行海面泄漏汽油探测的基础研究,为海洋溢油油种的鉴别奠定基础。

2 海水和汽油的谐振光谱理论计算

2.1 微纳光纤光场分布

微纳光纤是指光纤直径达到微米、纳米级的普通光纤。通过火焰热熔拉伸法^[17]把普通单模光纤的直径从 125 μm 拉伸到几个微米或纳米,在作为微纳光纤包层的外部介质内存在倏逝波,因而,微纳光纤中的光能量分布会发生变化,通过微纳光纤纤芯内外光场能量的耦合可以反演介质折射率。

微纳光纤中能量传播的分布可以用坡印亭矢量来表示,利用 Maxwell 方程,通过建模求解得到纤芯内的坡印亭矢量^[18]:

$$\mathbf{S}_{si} = \frac{1}{2} r^2 \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{1/2} \frac{kn_1^2}{\beta_1^2} \left[(a_1 a_3 J_0^2(UR) + a_2 a_4 J_2^2(UR) + \frac{1 - F_1 F_2}{2} J_0(UR) J_2(UR) \cos(2\phi)) \right], \quad (1)$$

纤芯外的坡印亭矢量:

$$\mathbf{S}_{se} = \frac{1}{2} r^2 \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{1/2} \frac{kn_1^2}{\beta_1^2(U)} \frac{U^2}{W^2} \left[a_1 a_5 K_0^2(WR) + a_2 a_6 K_2^2(WR) - \frac{1 - 2\Delta - F_1 F_2}{2} K_0(WR) K_2(WR) \cos(2\phi) \right], \quad (2)$$

式中 r 为微纳光纤的半径, n 为折射率, k 为波矢, β 为传播常数, J 为第一类贝塞尔函数, K 为修正的第二类贝塞尔函数, ϵ_0 为介电常数, μ_0 为磁场常数, $a_1 \sim a_6$ 与 W, R, U 为与微纳光纤传播模式有关的参数, F_1, F_2, Δ, ϕ 均为建模所需设定的条件参数。

定义芯外能量与总能量比:

$$\alpha = \frac{|\mathbf{S}_{se}|}{|\mathbf{S}_{se} + \mathbf{S}_{si}|}, \quad (3)$$

式中 $|\cdot|$ 表示矢量的模。

根据上述方程,采用 Matlab 编程,计算不同直径微纳光纤的纤芯外能量占总能量的比率,如图 1 所示。可以看到微纳光纤直径越小,传播到外部介质中的能量就越多,对外部介质折射率变化就越敏感。当微纳光纤直径 d 为 1 μm 时,大约 60.1% 的能量在纤芯外传播,而当光纤直径为 4 μm 时,只有 2.3% 的能量以倏逝波的形式在介质中传播。由于研究的海水与汽油的折射率相差较大,所以选择较大直径的微纳光纤以减小

谐振峰移动的距离,有利于谐振光谱的探测。

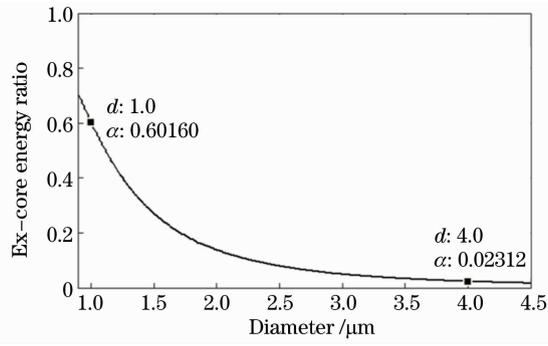


图1 微纳光纤纤芯外能量分布

Fig. 1 Energy distribution of microfiber outside the core

2.2 微纳光纤环形腔灵敏度与谐振光谱

光在所制作的 Knot 型微纳光纤环形腔内传播时,受到外部介质折射率以及谐振腔结构参数的影响产生谐振,外部介质的折射率或者谐振腔结构参数的变化会导致谐振光谱的峰移动,通过探测谐振光谱峰位移动,反演出介质折射率变化。因而,利用这个特性可以区分海水和海面汽油。

微纳光纤环形腔的结构参数直接影响了该传感器的折射率灵敏度 S_n ,折射率灵敏度代表的是微纳光纤环形腔对外部介质的折射率变化的敏感程度,是该传感器非常重要的参数,其表达式为

$$S_n = \frac{\partial \lambda}{\partial n_{\text{sea}}} = \frac{\partial \lambda}{\partial n_{\text{eff}}} \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial n_{\text{sea}}} = \frac{\lambda}{n_{\text{eff}}} \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial n_{\text{sea}}}, \quad (4)$$

式中 n_{eff} 为有效折射率, n_{sea} 为海水折射率, λ 为探测波长。

为了与实验结果比较,选取实验中研制的微纳光纤环形腔的参数进行理论数值计算。其中标准海水折射率为 1.33,93 号汽油折射率为 1.41,单模光纤折射率为 1.44,实验研制的环形腔直径为 $480.31 \mu\text{m}$ 。数值计算有效折射率,得到灵敏度与光纤直径的关系,如图 2 所示。折射率灵敏度随着光纤直径的增大而降低。当微纳光纤直径为 $4.14 \mu\text{m}$ 时,折射率灵敏度 S_n 为 34.86 nm/RIU ,RIU 为单位折射率。

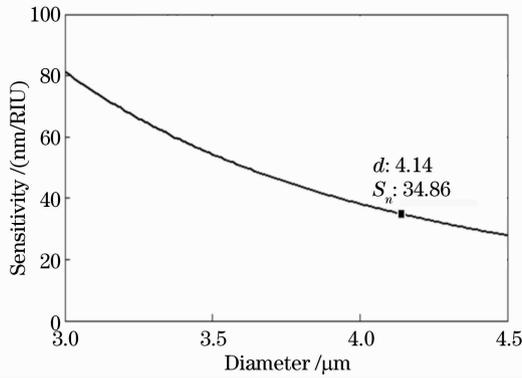


图 2 灵敏度 S_n 随微纳光纤直径变化

Fig. 2 Variation of sensitivity S_n with microfiber's diameter

图 3 中分别计算了在海水和汽油中微纳光纤环形腔的谐振光谱,实线与虚线分别表示微纳光纤环形腔在标准海水与 93 号汽油中的谐振光谱,可见汽油的谐振峰相对于海水的谐振峰向长波方向移动。根据汽油和海水的折射率差,计算出汽油与海水光谱谐振峰位置的移动为 2.788 nm 。

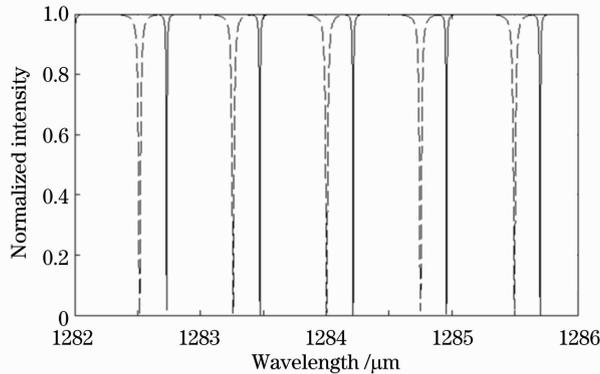


图 3 海水(实线)和汽油(虚线)的谐振光谱

Fig. 3 Resonance spectroscopy of seawater (solid line) and gasoline (dotted line)

2.3 自由谱域

自由谱域(FSR)即两个谐振曲线峰峰之间的波长间距,FSR 是由微纳光纤谐振腔的周长以及谐振腔的耦合效率决定的,其计算公式为

$$X_{\text{FSR}} = \frac{\lambda^2}{ln_{\text{eff}}}, \quad (5)$$

式中 l 为谐振腔周长。对于一个固定的谐振腔来说,谐振腔的周长 l 越短,其 FSR 越大,所测量的光谱动态范围越大,相反则越小。实验中研制的微纳光纤环形腔的直径比较小,为 $480.31 \mu\text{m}$ 。另外,在其他条件不变时 FSR 随探测波长 λ 的变化如图 4 所示。可以看出当波长变化为 1 nm ,FSR 的变化为 0.001 nm ,因此,与上述谐振峰移动相比,可以忽略不同波长 FSR 变化对谐振光谱移动的影响。

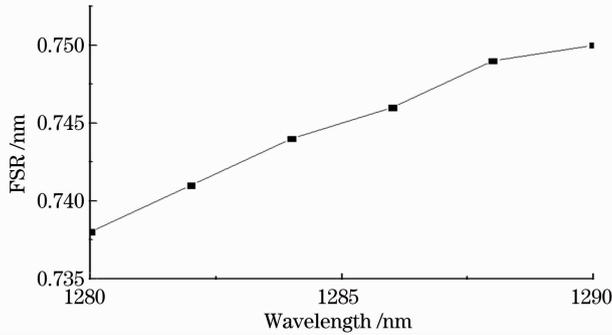


图 4 FSR 随波长变化趋势图

Fig. 4 Variation chart of FSR with wavelength

3 海水和汽油谐振光谱实验研究

3.1 实验系统及测试

实验装置如图 5 所示,实验器材:1) 单模光纤(SMF-28);2) 微纳光纤环形腔;3) 超连续光源(SuperKTM Compact);4) 光谱分析仪(AQ6370C);5) 样品池;6) 显微镜(BX41M)。其中超连续光源的波长范围为 $500\sim 2400 \text{ nm}$,光谱仪的波长范围为 $600\sim 1700 \text{ nm}$,其波长精度为 $(0.02\pm 0.01) \text{ nm}$,波长分辨率为 0.02 nm 。采用显微镜观测系统测量微纳光纤直径和环直径。

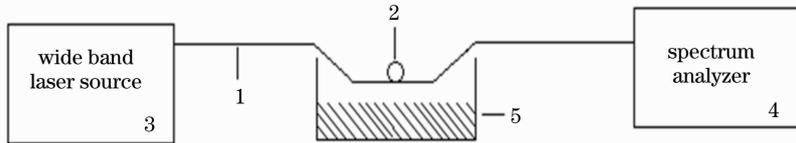
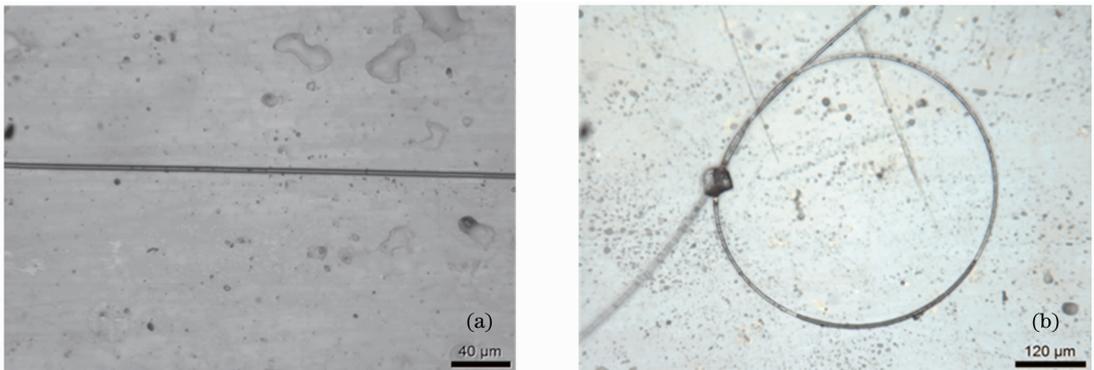


图 5 实验装置示意图

Fig. 5 Sketch map of laboratory equipment

将 SMF-28 的涂覆层去掉,用酒精(即乙醇水溶液)清洁,在酒精灯上均匀加热到光纤开始软化时缓慢拉伸,把光纤的直径从 $125 \mu\text{m}$ 拉伸到 $4.14 \mu\text{m}$,微纳光纤长度为 1.5 cm 。将拉制好的微纳光纤打成 Knot 环形腔结构,环形腔的直径为 $480.31 \mu\text{m}$,如图 6 所示。

图 6 显微镜拍摄的微纳光纤环形腔结构。(a)单根微纳光纤直径为 $4.14 \mu\text{m}$; (b)微纳光纤环形腔直径为 $480.31 \mu\text{m}$ Fig. 6 Microfiber ring resonator construction under the microscope. (a) Diameter of single microfiber is $4.14 \mu\text{m}$; (b) diameter of microfiber ring resonator is $480.31 \mu\text{m}$

将打好的 Knot 环形腔放入样品池中,样品池中盛放的是标准海水,利用上述系统测量,从光谱仪中得到扫描谐振谱,测量范围为 10 nm,中心波长为 1285 nm。之后,将汽油样品(93 号汽油)缓慢注入样品池直至没过整个微纳光纤环形腔 2~3 mm,待所制的油水混合物稳定,从而形成与溢油现场情况相同的油膜后,通过微调架微调 Knot 环形腔位置使其完全浸在汽油中而脱离海水,再次测量得到汽油的谐振光谱,如图 7 所示。

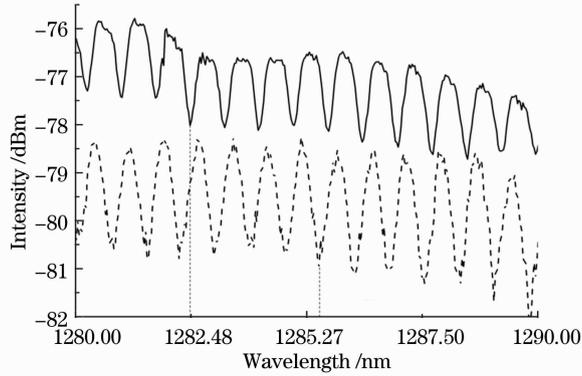


图 7 海水(实线)和汽油(虚线)的谐振光谱

Fig. 7 Resonance spectroscopy of seawater (solid line) and gasoline (dotted line)

3.2 实验数据分析及讨论

由图 7 可以看出汽油的谐振谱相对于海水谐振谱有明显的峰移,说明 Knot 环形腔探测到了外部介质折射率的变化。

当外部介质折射率增大时谐振光谱的峰向长波方向移动,并且在几个纳米范围内光谱的 FSR 几乎不变。分析谐振光谱得到海水与汽油的 FSR 均在 0.7 nm 附近,并且在实验测量范围内保持稳定,与理论的计算相符。海水的折射率为 1.33,93 号汽油样品的折射率为 1.41,折射率相差 0.08,对比分析图 7 的数据,当外部介质为汽油时,谐振峰位置沿着长波方向移动,波长移动 2.790 nm,这个结果与理论求得的光谱向长波移动 2.788 nm 非常接近。由于海水与汽油的折射率相差较大,使得光谱谐振峰的位置移动超过了一个 FSR。

4 结 论

从理论上根据 Maxwell 方程,采用 Matlab 编程,计算了海水和汽油的谐振光谱移动,汽油的谐振峰波长较海水的谐振峰波长向长波方向移动 2.778 nm。并且计算了当波长变化为 1 nm 时谐振光谱的 FSR 变化 0.001 nm,相对于光谱峰位移动来说非常小,FSR 的影响可以忽略不计。根据实验所用环形腔结构参数得到传感器的理论灵敏度为 34.86 nm/RIU。

在实验上搭建了海水和汽油微纳光纤环形腔谐振谱探测系统,研制了微纳光纤直径为 4.14 μm 以及环形腔的直径为 480.31 μm 的传感器,并完成了海水和汽油的谐振光谱探测,通过对光谱的分析得到了光谱谐振峰相对移动为 2.790 nm,与理论计算的 2.788 nm 相近,实现了海水与汽油的谐振光谱鉴别。可见,采用微纳光纤环形腔鉴别海洋溢油油种的方法是可行的。

参 考 文 献

- 1 Qu Liang. Prevention of the development of marine oil pollution analysis [J]. Ocean Development and Management, 2012, 29(5): 77-81.
曲 良. 我国海洋溢油污染防治发展浅析[J]. 海洋开发与管理, 2012, 29(5): 77-81.
- 2 Zhao Yunying, Ma Yong'an. Advances in fluorescence spectroscopy oil spill source identification [J]. Marine Environmental Science, 1997, 16(2): 29-35.
赵云英, 马永安. 荧光光谱法鉴别海面溢油源的研究进展[J]. 海洋环境学, 1997, 16(2): 29-35.
- 3 Dai Yuncong, Li Wei. Preliminary application on oil spill of ship identification techniques in the investigation of sewage disposal [J]. Marine Environmental Science, 1985, 4(3): 50-55.
戴云丛, 李 伟. 海面溢油鉴别技术在查处船舶油污方面的应用初探[J]. 海洋环境科学, 1985, 4(3): 50-55.
- 4 Wang Li, Zhuo Lin, He Ying, et al.. Near infrared spectroscopy oil spill identification [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24

- (12): 1537-1539.
- 王 丽, 卓 林, 何 鹰, 等. 近红外光谱技术鉴别海面溢油[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1537-1539.
- 5 Wang Qiliu, Li Xiangjin, Song Pixian, *et al.*. Laser fluorescence differential oils [J]. Journal of Oceanography of Huanghai & Bohai Seas, 1987, 5(3): 43-50.
- 王其柳, 李向金, 宋丕贤, 等. 激光荧光法鉴别油类的研究[J]. 黄渤海海洋, 1987, 5(3): 43-50.
- 6 Zhuge Jingchang, Zeng Zhoumo, Lu Li, *et al.*. Optical sensor for product oil identification [J]. Optics and Precision Engineering, 2009, 17(6): 1479-1483.
- 诸葛晶昌, 曾周末, 陆 丽, 等. 基于光学传感器的成品油识别方法[J]. 光学 精密工程, 2009, 17(6): 1479-1483.
- 7 Shen Leping. The Research on the Laser and Optical Fiber Detecting Method for the On-Line Measurement of the Oil in Waste Water [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2001. 1-42.
- 沈乐平. 污水油在线光纤检测技术研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2001. 1-42.
- 8 Zhao Zhiying. Study of Fiber Detection of Oil Contamination in Water Based on Fluorescence Mechanism [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2009. 1-93.
- 赵志营. 基于荧光机理的水中含有光纤式检测技术的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2009. 1-93.
- 9 Li Wei, Hu Zhifang, Li Xiyuan, *et al.*. High-sensitivity microfiber strain and force sensors [J]. Opt Commun, 2014, 314: 28-30.
- 10 Zheng Yangzi, Dong Xinyong, Zhao Chunliu, *et al.*. Relative humidity sensor based on microfiber loop resonator [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2013, 2013: 1-4.
- 11 Chen G Y, G Brambilla, T P newson. Inspection of electrical wires for insulation faults and current surges using sliding temperature sensor based on optical microfiber coil resonator [J]. Electron Lett, 2013, 49(1): 46-47.
- 12 Wei Zhengtong, Song Zhangqi, Zhang Xueliang, *et al.*. Miniature temperature sensor based on optical microfiber [J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(11): 110602.
- 13 Wei Zhengtong, Jiang Nuan, Song Zhangqi, *et al.*. KrFexcimer laser-fabricated Bragg grating in optical microfiber made from pre-etched conventional photosensitive fiber [J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(4): 040603.
- 14 Li Guoxiang, Wang Shanshan, Yang Hongjuan, *et al.*. Study of seawater salinity sensor based on embedded microfiber ring resonator [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(5): 050603.
- 李国祥, 王姗姗, 杨红娟, 等. 嵌入式微纳光纤环形腔的海水盐度传感研究[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(5): 050603.
- 15 ChiamYeong Siang, Kok Sing Lim, Sulainman WadiHarun, *et al.*. Conducting polymer coated optical microfiber sensor for alcohol detection [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2014 (205): 58-62.
- 16 Zhu Hongying, White I M, Suter J D, *et al.*. Analysis of biomolecule detection with optofluidic ring resonator sensors [J]. Opt Express, 2007, 15(15): 9139-9146.
- 17 Dong Xiaowei, Pei Li, Feng Suchun, *et al.*. Study and fabrication of all-fiber micro ring resonator [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 27(11): 1935-1938.
- 董小伟, 裴 丽, 冯素春, 等. 全光纤型微环谐振器的研制[J]. 光学学报, 2008, 27(11): 1935-1938.
- 18 A W Snyder, J D love. Optical Waveguide Theory [M]. New York: Springer, 1983.

栏目编辑: 王晓琰