

一种基于表面等离子共振的液体折射率测量系统

陈强华 刘景海 罗会甫 何永熹 罗军 王峰

北京理工大学机械与车辆学院, 北京 100081

摘要 折射率是反映物质信息的重要物理量, 在化学、生物、医药等领域中, 经常需要将样品制成低浓度溶液进行化学或物理反应, 通过对折射率微小变化的检测来测定样品的各种性质及参数。为此, 提出了一种利用表面等离子体共振传感原理测量液体介质折射率的激光相位测量方法, 采用Kretschmann结构并建立模型。理论分析表明, 在1.333~1.336的折射率变化范围内, 反射光p、s分量相位差的变化与折射率变化呈近似线性关系, 并由此得到测量公式。设计并搭建了基于双频激光外差干涉光路的折射率测量系统, 系统具有良好的共光路结构, 抗干扰能力强, 信号处理采用相位调制方法, 光路结构简单, 测量精度较高。通过甘油溶液折射率测量实验表明其与理论分析结果一致, 且与其他方法的结果吻合, 两者的相互误差小于 2.0×10^{-5} 。该方法可广泛应用于生物检测、化学分析、环境污染研究、医学诊断、食品卫生检测等领域。

关键词 测量; 相位测量; 液体折射率; 表面等离子体共振

中图分类号 TP212.14; TN247

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0512002

Refractive Index Measurement System of Liquid Based on Surface Plasmon Resonance

Chen Qianghua Liu Jinghai Luo Huifu He Yongxi Luo Jun Wang Feng

School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Refractive index is an important parameter who indicates the material information. In chemistry, biology, medicine and other fields, the samples are usually made of low concentration solutions for chemical or physical reactions, from which various properties and parameters of the samples are determinated by detecting small changes of the refractive index of the solutions. So that, a kind of laser measurement method for liquid refractive index is presented based on surface plasmon resonance (SPR) and phase detection. The theoretical analyses indicate that the phase difference change between p and s polarization components of the reflected light is almost linear with the fluctuation of the refractive index at the range of 1.333~1.336. Thus the measurement equation is derived. Corresponding refractive index measurement system is built based on a heterodyne interference optical path using a dual-frequency laser. The system has strong anti-interference ability because of the common light path and high precision because of using phase measurement. The experimental results of measuring glycerine solution refractive index are consistent with the theoretical analysis, and agree with the results of another method, where the error between each other is less than 2.0×10^{-5} . The method can be widely applied in the fields of biological detection, chemical analysis, medical diagnosis, pollution research and so on.

Key words measurement; phase measurement; liquid refractive index; surface plasmon resonance

OCIS codes 120.0280; 120.3180; 120.4570; 120.5050

1 引言

折射率是反映物质信息的一个重要物理量, 借助折射率, 人们可以精确了解溶液光学性能、浓度、溶质物质成分等重要性质^[1~3]。在化学分析、生物分子动力学研究、医药检测领域中, 经常需要将样品制成低浓度溶液并进行各种化学或物理反应, 通过对折射率微小变化的检测来测定样品的各种性质及参数。现有的

收稿日期: 2014-11-05; 收到修改稿日期: 2014-12-19

基金项目: 国家自然科学基金(51005022)、北京高等学校“青年英才计划”(YETP1162)、北京理工大学基础研究基金

作者简介: 陈强华(1978—), 男, 博士, 讲师, 主要从事光学精密测量方面的研究。E-mail: chenqianghua@tsinghua.org.cn

液体折射率测量手段主要有光纤法^[4-5]、阿贝折射法^[6-7]、表面等离子体共振(SPR)^[8-9]等。其中,SPR技术由于其精度高、实时性强、自动化程度高、便于和其他技术联用等优点,在化学分析、生物分子间相互作用研究、环境污染评估、医疗诊断等领域得到广泛应用^[10-16]。

SPR是发生在介电常数符号相反的两个介质交界面并沿其表面传播的电子波动,其变化与表面性质关系密切,在表/界面的光学性质研究中具有重要研究意义^[17-21],可利用其测量溶液折射率的微小变化。在SPR常见的激发结构中,棱镜型结构^[22-23]由于其结构简单、灵敏度高、信号处理方便等优点被广泛应用,其信号检测方法主要有光强检测^[24]、相位测量^[25]、波长调制^[26]和角度扫描^[27]。其中,角度法需要角度振镜、精密转台等运动部件,光路结构复杂且重复性和稳定性受到影响;波长法通常采用波长可调谐光源,其波长精度和稳定性受到限制,将影响测量结果精度;光强法受到光源功率稳定性和环境扰动的影响,其测量结果的精度和稳定性也会受到限制;相位法相对于其他方法测量精度更高,但其信号解调过程一般比较复杂。为提高SPR传感器的测量性能,国内外学者在传感结构设计、信号解析、光路优化等多方面做了许多研究工作^[28-32]。

本课题组前期曾利用SPR技术对气体测量做了一些研究工作^[33]。实际应用中,气体介质折射率变化范围(小于10⁻⁴量级)一般较小,对其分辨率的要求较高(小于10⁻⁷),一般需对激光的角漂移进行修正以提高测量精度。真空装置的存在增加了系统的复杂性并一定程度上降低了实验稳定性。此外,气体测量精度的标定相对困难,通常需和其他检测方法同时测量来相互比较;相比之下,液体(主要指低浓度溶液)折射率变化范围更大(大于10⁻³量级),测量分辨率的要求较低(10⁻⁵量级),一般不需进行角漂移修正。液体测量的系统结构相对气体而言更简单,其精度标定也相对简单,可根据相应溶液浓度用阿贝折射率计测得折射率,从而得到其折射率关系式,并用于标定。

本文在以前基础上,提出了一套基于SPR原理、可在线实时检测低浓度溶液折射率变化的传感系统,设计并搭建了基于双频激光光源的外差干涉光路,系统具有良好的共光路结构,抗干扰能力强,信号处理采用相位调制方法,光路结构简单,具有较高的测量精度。

2 测量原理及误差分析

SPR测量液体折射率变化的模型采用Kretschmann模型^[22],即“光学棱镜-金属膜-待测液体介质”,根据课题组的前期工作中所得的反射系数与各参数的关系式^[33],当三介质分别采用K9玻璃(介电常数为2.2944)、金膜(介电常数为-10.92+1.49i)、蒸馏水(介电常数为1.7769)时,可得到不同膜厚下p偏振分量反射率随入射角的变化关系曲线,如图1所示。图1中各曲线中反射率最低点所对应的入射角即为发生SPR的共振角,其中,膜厚为45 nm时产生SPR的程度最大,以其为基数膜厚增加或减小时,SPR的幅度都逐渐降低。实际应用时,由于45 nm膜厚时共振角处的反射率接近为零,其反射光信号接收困难,因此在实际实验中一般采用临近的膜厚。根据文献[34]可知,薄膜更适用于相位测量,因此最后采用膜厚为40 nm的方案。

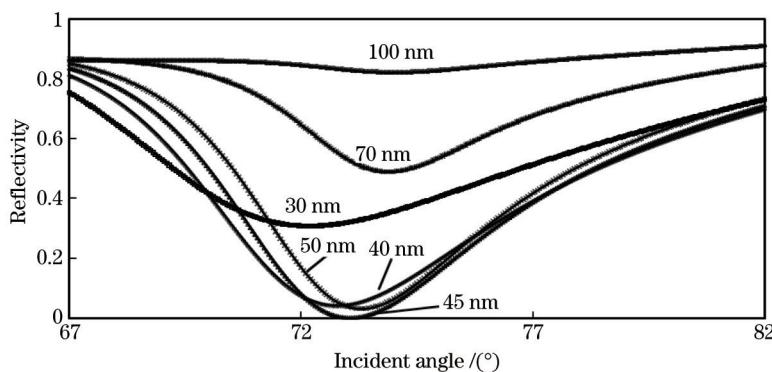


图1 不同膜厚下反射光p偏振分量反射率随入射角变化的关系

Fig.1 Reflectivity of p polarization components of the reflected light versus the incident angle at different thicknesses of the gold film

根据图1,40 nm膜厚时SPR的共振角约为72.8°,计算可得在该入射角附近时反射光p,s偏振分量的相位随入射角的变化关系曲线,如图2(a)所示。可以看出,p偏振分量的相位随入射角变化很大而s分量变化很小,因此可以利用p,s偏振分量的相位差来进行传感测量。

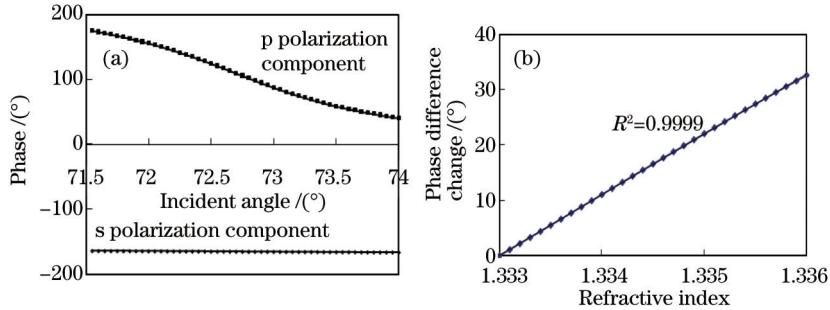


图2 (a) 反射光p、s分量相位随入射角的变化关系;(b) 反射光p、s分量相位差的变化随折射率的变化关系

Fig.2 (a) Phase of p and s polarization components of reflected right versus incident angle;

(b) phase difference change between p and s polarization components of reflected right versus the refractive index

进一步分析共振角(72.8°)时的p、s偏振分量相位差的变化随待测液体介质折射率变化的关系,如图2(b)所示,其中液体折射率变化范围取 $1.333\sim1.336$ (主要涵盖低浓度的甘油、蔗糖、细胞、蛋白质、化合物等水溶液)。在这个折射率变化范围内,该相位差的变化与折射率变化呈近似线性关系,其斜率反映了相位差对折射率变化的敏感程度,即相位响应度:

$$S = \frac{\partial(\Delta\varphi)}{\partial n} \Big|_{d, \theta}, \quad (1)$$

式中 $\Delta\varphi$ 为反射光p、s偏振分量的相位差, n 为待测液体介质折射率, d 为金膜厚度, θ 为入射角。

利用该线性变化特性可以进行溶液折射率或浓度的检测。首先测出待测介质为蒸馏水(折射率为1.333)时的反射光p、s偏振分量的相位差,然后更换成某一已知浓度(或折射率)的溶液,测出其相位差变化量,即可标定出相位响应度 S 及相位差初值 $\Delta\varphi_0$,并可测量其他液体介质的折射率(或浓度)值:

$$n = \frac{\Delta\varphi - \Delta\varphi_0}{S} + 1.333. \quad (2)$$

当采用前述参数和 72.8° 入射角时,相位响应度约为 1.1×10^4 ,如相位测量分辨率为 0.1° ,则折射率的测量分辨率约为 9.1×10^{-6} 。

采用(2)式测量液体介质折射率变化时存在一个固有非线性误差,该误差是由于反射光p、s偏振分量相位差的变化随待测液体介质折射率变化并非严格的线性变化而导致的。为评价该误差,分析入射角为共振角(72.8°)时各折射率处的相位响应度,并将其与反射光p、s偏振分量相位差随折射率的变化曲线一同表示在图3(a)中,并以此得到由此引起的固有非线性误差曲线,如图3(b)所示。从图3(b)可知,在折射率变化在 $1.333\sim1.336$ 范围内时,该误差最大值不超过 2.0×10^{-5} 。需要指出的是该误差项为固有系统误差,可根据测量实际需要进行修正,进一步提高测量结果精度。

影响测量精度的另一个主要因素是激光角漂移,根据前期工作的分析^[33]可知,在共振角附近, $1\times10^{-5}\text{ rad}$ 的角漂移引起的折射率测量误差约为 10^{-5} 量级,小于固有非线性误差,在本实验系统中可不需进行修正。

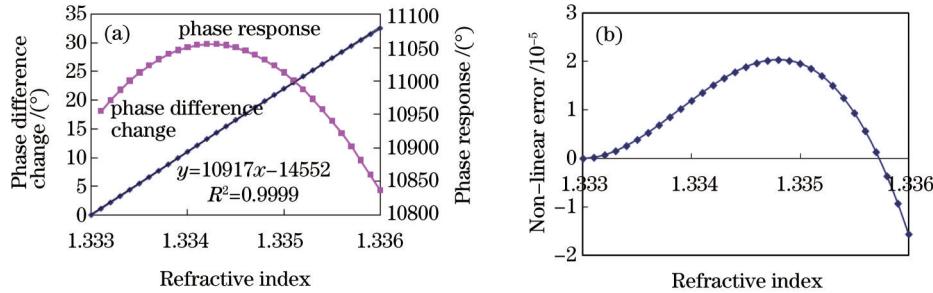


图3 (a) 反射光相位差及相位响应度与折射率的关系曲线;(b) 相位差变化随折射率变化非线性导致的误差

Fig.3 (a) Curve of relation between the phase difference change as well as the phase response of the reflected light and the refractive index; (b) error due to the non-linear relation between the phase difference change and the refractive index

3 实验及验证

采用SPR传感原理测量液体折射率的实验光路系统如图4所示。光源采用高精度横向塞曼双频稳频氦氖激光器,输出波长为632.8 nm的一对偏振方向正交的线偏振光,p与s分量对应的频率分别为 f_p 和 f_s (二者频率差约为300 kHz,由于其相对光频率极小,从测量角度看,二者波长相等,均为632.8 nm)。该光束通过一个分束器后被一分为二,每束光均包含p和s两个偏振分量。其中,反射光被一个内置有检偏器的光电探测器接收,作为参考信号送入相位计,该参考信号为交流信号,其表达式为

$$I_1 = I_{01} \cos[2\pi(f_p - f_s)t + (\phi_{p01} - \phi_{s01})], \quad (3)$$

式中 I_1 、 I_{01} 分别为参考信号的光强与光强最大值, ϕ_{p01} 、 ϕ_{s01} 分别为参考光路中p、s分量的初始相位,t为时间。

透射光被反射镜反射后以垂直于光学棱镜斜面的角度入射进入棱镜。棱镜的顶角为34.4°,因此激光以共振角入射至棱镜底面。棱镜底面镀有厚度为40 nm的金膜,在底面安装一个流体运输通道装置,使实验液体介质可以平缓流过金膜表面。这样,激光入射至棱镜底面时就产生表面等离子体共振。从底面反射的激光从棱镜出射后被另一个内置有检偏器的光电探测器接收,作为测量信号送入相位计。该测量信号也为交流信号,其表达式为

$$I_2 = I_{02} \cos[2\pi(f_p - f_s)t + (\phi_{p02} - \phi_{s02}) + \Delta\varphi], \quad (4)$$

式中 I_2 、 I_{02} 分别为测量信号的光强与光强最大值, ϕ_{p02} 、 ϕ_{s02} 分别为测量光路中p、s分量的初始相位(即液体介质为纯水时的相位值), $\Delta\varphi$ 为液体介质发生改变后对应的相位变化。

实验中,调整光路使 I_{01} 和 I_{02} 接近相等(由于振幅不同而导致的两个信号在比相时的非线性误差可降到最低),此时,测量与参考信号的相位差(即相位计输出值)为 $[(\phi_{p02} - \phi_{s02}) - (\phi_{p01} - \phi_{s01}) + \Delta\varphi]$,其中, $[(\phi_{p02} - \phi_{s02}) - (\phi_{p01} - \phi_{s01})]$ 为不变量,而当液体介质折射率发生变化时,只有 $\Delta\varphi$ 改变,因此,测量信号相对参考信号相位差的变化即可相位计测得,从而完成信号的相位解调。

由于该系统参考与测量光路中均含有相互正交的p、s分量,输入相位计的参考及测量信号均为二者的拍频信号,因此光路满足共光路原则,系统具有良好的共光路结构,抗外界干扰能力强。

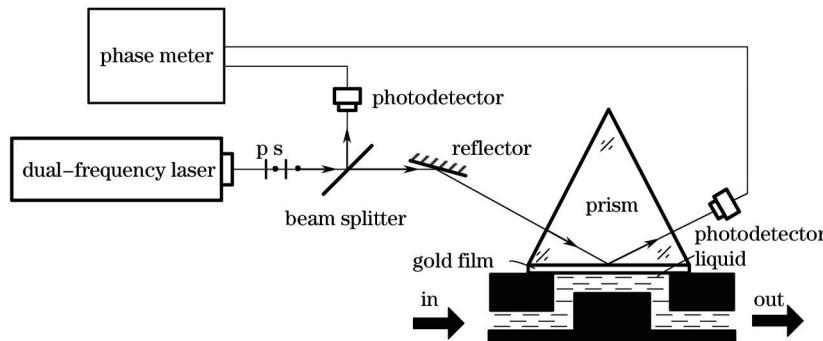


图4 SPR传感测量液体折射率的光路系统示意图

Fig.4 Schematic of the liquid refractive index measurement system configuration using SPR sensor

实验时,首先通入蒸馏水,待测量信号稳定后记录其相位值,再通入配比好浓度的甘油溶液,待信号稳

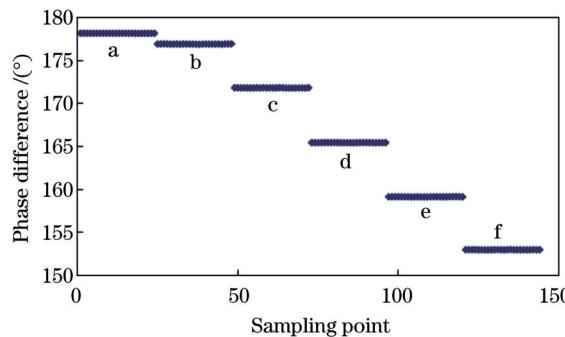


图5 甘油溶液折射率测量实验曲线

Fig.5 Experimental curve of the measurement of the refractive index of glycerine solution

- (4): 398–410.
- 24 Yu Xinglong, Wang Dongsheng, Wang Dingxin. Micro array detection system for gene expression products based on surface plasmon resonance imaging[J]. Sensors Actuators B: Chemical, 2003, 91(13): 133–137.
- 25 S G Nelson, K S Johnston, S S Yee. High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase detection[J]. Sensors Actuators B, 1996, 35(36): 187–191.
- 26 Yuk J S, Kim H S, Jung J W, et al.. Analysis of protein interactions on protein arrays by a novel spectral surface plasmon resonance imaging[J]. Biosensors Bioelectronics, 2006, 21(8): 1521–1528.
- 27 Beusink J B, Lokate A M C, Besselink G A J, et al.. Angle-scanning SPR imaging for detection of biomolecular interactions on microarrays[J]. Biosensors Bioelectronics, 2008, 23(6): 839–844.
- 28 Lü Qiang, Huang Dexiu, Yuan Xiuhua. Stability research of water quality analysis system based on surface plasmon resonance[J]. Acta Photonica Sinica, 2007, 36(7): 1268–1272.
吕 强, 黄德修, 元秀华. 基于表面等离子体共振的水质分析系统稳定性研究[J]. 光子学报, 2007, 36(7): 1268–1272.
- 29 Wan Yan, Liang Dakai, Zeng Jie, et al.. Prism surface plasmon wave sensor system based on polarizing beam splitter[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(5): 1354–1357.
万 艳, 梁大开, 曾 捷, 等. 基于偏振分光棱镜的表面等离子体波传感系统[J]. 光学学报, 2010, 30(5): 1354–1357.
- 30 Wang Yuandong, Ma Xiaohong, Zhao Huafeng. SPR sensor base on phase detection by using harmonics analysis[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2009, 20(10): 1298–1301.
王远东, 马晓红, 赵华风. 基于谐波分析的相位型表面等离子体共振传感器[J]. 光电子·激光, 2009, 20(10): 1298–1301.
- 31 Guan Chunying, Yuan Libo, Shi Jinhui. Microstructured-fiber surface plasmon resonance sensor[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(2): 0206003.
关春颖, 苑立波, 史金辉. 微孔光纤表面等离子体共振传感特性分析[J]. 光学学报, 2011, 31(2): 0206003.
- 32 Zheng Long, Zhang Xia, Shi Lei, et al.. Surface plasmon resonance sensors based on Au-metallized nanolayer in microstructured optical fibers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(1): 012401.
郑 龙, 张 霞, 施 雷, 等. 基于金纳米层的微结构光纤表面等离子体共振传感器[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(1): 012401.
- 33 Chen Qianghua, Luo Huifu, Wang Sumei, et al.. Measurement of air refractive index based on surface plasmon resonance and phase detection by dual-frequency laser interferometry[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0108001.
陈强华, 罗会甫, 王素梅, 等. 基于表面等离子体共振和双频激光干涉相位测量的空气折射率测量[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0108001.
- 34 Chen Tao, Guo Jihua. Locus of reflectivity in complex coordinates during surface plasma resonance[J]. Journal of Tsinghua University (Science & Technology), 2003, 43(2): 285–288.
陈 涛, 郭继华. 光激发表面等离子体波反射系数在复平面的轨迹[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2003, 43(2): 285–288.
- 35 Gu Zhiming. Study of New Style Tapered Optical Fiber Liquid Refractive Index Sensor[D]. Changchun: Jilin University, 2013: 37–40.
谷志民. 新型拉锥光纤液体折射率传感器研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013: 37–40.

栏目编辑: 何卓铭