

doi: 10.3788/gzxb20124102.0148

基于离子交换条波导的生物溶液浓度传感研究

邹任玲¹, 陈抱雪^{1b,2}, 王悠悠^{1b}, 隋国荣^{1b}, 矾守³

(1 上海理工大学 a. 医疗器械与食品学院; b. 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

(2 上海市现代光学系统重点实验室, 上海 200093)

(3 日本东京农工大学 工学院应用化学系, 日本 184-8588)

摘 要:提出并实施了一种实验推定离子交换单模条波导折射率分布的新方法, 给出扩散系数可用常量等效的离子交换条件, 导出了条波导离子交换制备过程的两维扩散方程的一般解, 拟合推定了离子交换条波导的折射率分布. 多波长测试的折射率色散通过引入玻璃色散关系解决, 样品测试中表征导模吸收损耗的传播常量虚部由 KK 变换确定. 在此基础上, 试制了光纤-条波导-光纤一体化传感器结构, 验证实测了多种不同浓度的葡萄糖溶液, 最低检测限为 $0.1 \mu\text{M}$, 实现了低浓度微量测试, 验证了条波导传感机制的有效性.

关键词:集成光学; 条波导; 溶液浓度传感; 离子交换; 光波导技术

中图分类号: TN25

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)02-0148-6

0 引言

药物分析和生物活性物质分析等测试工作在生命科学和临床医学起着重要的作用, 而光学传感具有非破坏性、信号发生和信号读取的速度快等优点, 是该领域迄今应用最为普遍的测试技术之一. 其中采用导波光或表面波作为信号载体、构造集成光学生化传感器的研究有不少报道, 包括早期的湿度敏感波导传感器^[1], 以及近年开发的表面等离子共振生物传感器^[2-3]和光波导模式谱传感器等^[4]. 但所有这些生物传感器采用平面波导结构, 无法实现与光纤的固化对接, 光波的输入/输出必须采用棱镜耦合等精细操作方式, 导致工作环境要求高、测试操作难度大等有碍推广应用、亟待改进的问题. 采用条波导构造、形成与光纤对接固化的结构是一条出路. 条波导的制备技术有多种, 其中离子交换条波导制备成本低、可以实现与光纤对接封装、且导模的迅衰场渗出在基板表面外, 可通过迅衰场与基板表面附近介质的相互作用实现多种探测功能, 在波导型光传感领域有广泛应用前景^[5]. 由于不同模式的迅衰场分布各异, 精确传感通常采用单模条波导, 利用传输损耗的变动实现间接传感, 因此单模条波导折射率分布的确定是实现传感解析的必要条件之一. 然而, 与平面波导不同, 离子交换单模条波导的折射率分

布测试十分困难, 迄今还未见有效且实用的方法.

为了解决这个问题, 本工作提出并实施了一种实验推定离子交换单模条波导折射率分布的新方法, 关键是找到了一种扩散系数可以常量等效的离子交换条件, 使得用实验确定离子交换等效扩散系数和表面折射率增量成为可能, 进而导出了离子交换条波导制备过程涉及的两维扩散方程的一般解, 拟合推定了离子交换条波导的折射率分布. 多波长测试涉及的折射率色散通过引入玻璃色散关系解决, 样品测试中表征导模吸收损耗的传播常量虚部由 KK 变换确定. 在此基础上, 试制了光纤-条波导-光纤一体化传感器结构, 分别验证实测了葡萄糖溶液浓度, 最低检测限为 $0.1 \mu\text{M}$, 实现了低浓度微量测试, 验证了本方法的有效性.

1 基本原理和方法

1.1 等效扩散系数和表面折射率增量的实验确定

选用电子极化率较高的外部 1 阶金属离子 A^+ 替换玻璃表面及其附近的电子极化率较低的 1 阶金属 B^+ 可以获得折射率渐变的平面波导. 离子交换在富含 A^+ 离子的大量熔融液中进行, 实际参与交换的 A^+ 离子是非常少的, 因此可以看成是一种具有恒定表面浓度离子源的扩散过程, 用一维扩散方程的初值问题和边值问题来描述^[6]

基金项目:国家自然科学基金(No. 61077042, No. 60677032)、上海市重点实验室建设项目(No. 08DZ2272800)和上海市重点学科项目(No. S30502)资助

第一作者:邹任玲(1971-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为生物传感方面、集成光学等. Email: zourenling@163.com

责任作者/导师(通讯作者):陈抱雪(1955-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光电子、集成光学. Email: bxchen55@live.cn

收稿日期:2011-05-16; **修回日期:**2011-09-15

$$\frac{\partial U_A(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_A}{1-\xi U_A(x,t)} \cdot \frac{\partial U_A(x,t)}{\partial x} \right],$$

$$x \geq 0, t \geq 0$$

$$U_A = \begin{cases} 1 & x=0 \\ 0 & x \rightarrow \infty \\ 0 & t=0 \end{cases} \quad (1)$$

这里, $U_A(x,t)$ 是 A^+ 离子的归一化浓度, 系数 ξ 反映方程的非线性程度

$$\xi = \left(1 - \frac{D_A}{D_B} \right) C_{A0} \quad (2)$$

式中 D_A 和 D_B 分别是 A^+ 离子和 B^+ 离子的自扩散系数, C_{A0} 是表面处 A^+ 离子浓度与玻璃中 B^+ 离子浓度的比值. 容易看出, 常系数 ξ 与熔融盐中 A^+ 离子的浓度成比例, 如果熔融盐中 A^+ 离子的浓度很低, 导致 ξ 是一个小值, 方程(1)中的非线性因子 $\xi U_A(x,t)$ 的作用很小, 方程(1)的解将十分接近余误差函数分布, 这种情况等效于方程(1)中的 $D_A/[1-\xi U_A(x,t)]$ 项可以近似用一个等效常量 D_{eff} 来表示. 此时方程(1)的解为余误差函数, D_{eff} 是等效扩散系数, 它只与 A^+ 离子的浓度以及离子交换温度有关.

理论分析表明, 对于 $Ag^+ - Na^+$ 交换, 若熔融盐中 Ag^+ 离子的摩尔比小于 0.05% 时, $\xi < 0.26$, 方程(1)的数值解非常接近余误差函数分布, 这可以成为等效扩散系数得以成立的条件判据. 本实验采用 Ag^+ 与玻璃中的 Na^+ 交换制备波导, 基板是德国 B270 光学玻璃, 采用质量比为 0.1% $AgNO_3 - 99.9\% NaNO_3$ 混合熔融盐, Ag^+ 离子的摩尔比小于 0.0498%, 扩散系数的常量近似成立, 方程(1)的解为 $U_A(x,t) = \text{erfc}\left(\frac{0.5x}{\sqrt{D_{\text{eff}}t}}\right)$, 这里 t 是由工艺决定的离子交换时间. 由于折射率分布与 Ag^+ 离子的归一化浓度呈正比, 得到

$$n(x) = n_s + \Delta n \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}}\right), x \geq 0, t \geq 0 \quad (3)$$

这里 $n_s = 1.5202$ ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) 是 B270 玻璃基板的折射率, Δn 是表面折射率增量. 用 WKB 方法得到 TE 模的本征方程

$$\int_0^{x_m} \sqrt{k_0^2 n^2(x) - \beta^2} dx = \left(m + \frac{1}{4}\right) \pi +$$

$$\arctan \left[\frac{\sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_c^2} + \frac{k_0^2 n(0) \frac{dn(x)}{dx} \Big|_{x=0}}{2(\sqrt{k_0^2 n^2(0) - \beta^2})^{3/2}} \right]$$

$$m = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

式中 x_m 是 m 阶 TE 导模的转移点, $\beta = k_0 n(x_m)$ 是 m 阶 TE 导模的传播常量.

验证试验在上述混合熔融盐和玻璃基板上实

施, 离子交换温度恒定为 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 交换时间分别取 4 h、3 h、2 h 和 1 h 制备了四片多模渐变波导, 在 632.8 nm 波长下, 用棱镜耦合技术测得各阶 TE 导模的传播常量, 将测得的传播常量以及式(3)代入式(4), 利用迭代拟合法^[6]得到的 D_{eff} 和 Δn 列于表 1.

表 1 D_{eff} 和 Δn 的实测拟合值

Table 1 Experimental fitted values of D_{eff} and Δn

Exchange time/h	Mode	Δn	$D_{\text{eff}} / (\times 10^{-4} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
1	2	0.026 11	5.153 74
2	3	0.026 80	5.147 92
3	3	0.027 51	5.137 09
4	4	0.028 66	5.122 20
Mean value		0.027 3	5.140 2

两者均呈现接近于常量的特征, D_{eff} 的常量特征表明低浓度离子源条件下采用等效扩散系数近似的合理性, Δn 的常量特征符合恒定表面浓度离子源的扩散结果. 将表 1 的 D_{eff} 和 Δn 的平均值代入式(3)即得折射率分布.

1.2 单模条波导设计及其折射率分布的推定

混合熔融盐的浓度配比、离子交换温度以及玻璃基板材质保持不变的情况下, 上述实验测得的有效扩散系数 D_{eff} 以及表面折射率增量 Δn 对于条波导制备工艺依然有效, 条波导制备涉及二维离子交换, 扩散方程、初值条件和归一化边值条件可以写成^[7]

$$\frac{\partial U_A(x,y;t)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left[\frac{\partial^2 U_A(x,y;t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_A(x,y;t)}{\partial y^2} \right],$$

$$x \geq 0, -\infty < y < \infty, t \geq 0$$

$$U_A(x=0,t) = \begin{cases} 1 & |y| < w \\ 0 & |y| > w \end{cases}$$

$$U_A(x,y;t=0) = 0 \quad (5)$$

式中 $U_A(x,y;t)$ 是 Ag^+ 离子的归一化浓度, $2w$ 是玻璃表面金属掩膜的开窗宽度. 用格林函数法求解式(5)的初值问题和边值问题, 得到

$$U_A(x,y;t) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{x}{d_{\text{eff}}} \right) \exp \left[- \left(\frac{x}{d_{\text{eff}}} \right)^2 \right] \cdot$$

$$\frac{\frac{d_{\text{eff}}}{d_{\text{eff}}} \left(\frac{y+1}{w} \right) \int \exp(-\eta^2) d\eta}{\frac{d_{\text{eff}}}{d_{\text{eff}}} \left(\frac{y-1}{w} \right) \left(\frac{x}{d_{\text{eff}}} \right)^2 + \eta^2}$$

$$x \geq 0, -\infty < y < \infty, t \geq 0 \quad (6)$$

式中 $d_{\text{eff}} = 2\sqrt{D_{\text{eff}}t}$ 是有效扩散深度. 式(6)的妥当性可以通过验证边值条件和初值条件得到核实. 当掩膜开窗宽度 $2w \rightarrow \infty$ 时, 式(6)归为一维扩散的余误差函数. 离子交换一旦完成, 交换时间便是一个确定的常量, 于是条波导的两维折射率分布可以写成

$$n(x, y) = \begin{cases} n_s + \Delta n U_A(x, y) & x \geq 0, -\infty < y < \infty \\ n_c & x < 0 \end{cases} \quad (7)$$

这里 n_c 是上包层折射率. 由于 D_{eff} 和 Δn 已由实验条件确定, 用等效折射率法可以求得式(7)给出的条波导的单模条件 ω 和 t . 考虑到条波导激励混合模, 本工作分别采用拟 TE 模和拟 TM 模实施等效折射率法, 最后取代数平均. 对于德国 B270 玻璃, 采用 0.1% AgNO₃-99.9% NaNO₃ 混合熔融盐, 离子交换温度取 350 °C, 上包层折射率 $n_c = 1.6328$ nm 波长的单模条件的设计结果示于图 1, 在曲线下区域选择掩膜开窗宽度 2ω 和离子交换时间 t 的组合可以得到单模条波导.

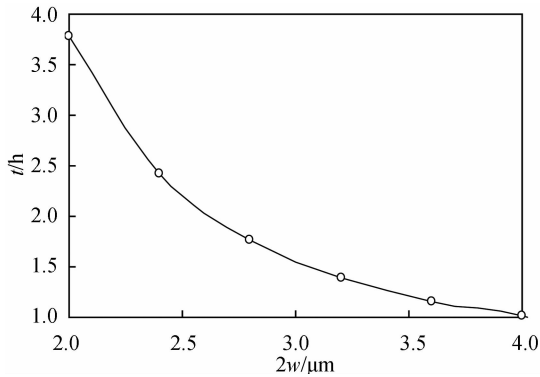


图 1 单模条件的设计结果

Fig. 1 Results of designing for single-mode

条波导制备实验选用德国 B270 玻璃, 玻璃上表面和两个侧面经光学级抛光, 在玻璃上表面用真空镀膜技术制备了 0.2 μm 厚的金属 Al 膜, 采用常规光刻技术开窗, 开窗宽度是 $2\omega = 4 \mu\text{m}$. 离子交换在 1% AgNO₃-99.9% NaNO₃ 混合熔融盐中进行, 交换温度是 350 °C, 保温时间是 50 min. 导模激励采用了光纤-波导端面耦合自动调芯技术^[8], 工作波

长是 632.8 nm. 单模特性采用 HAMAMATU 公司 C5840 模场分布测试仪测试, 图 2 给出了模场分布的测试结果, 显示了良好的单模特性.

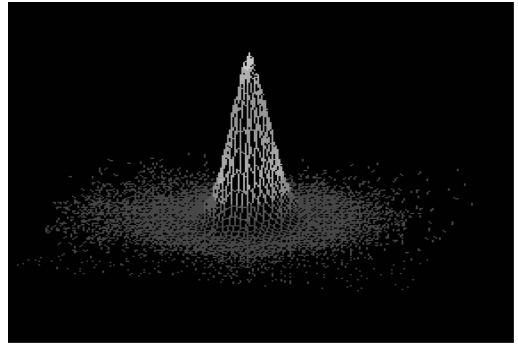


图 2 模场分布的测试结果

Fig. 2 Test results of mode field distribution

1.3 溶液浓度测试的条波导传感机制

用于溶液浓度测试的条波导传感结构一般以待测液体样品为包层, 液体中特定成分的浓度一旦发生变动将引起包层介质的吸收系数以及包层折射率发生变动, 吸收系数的变动改变导模的传输损耗, 包层折射率变动导致导模的场分布以及相位发生改变. 显然, 传感机制包含了两个方面, 一个是波导色散, 另一个是倏逝场与样品介质相互作用. 由于样品包层具有吸收性质, 包层折射率 n_c 是一个由实部 n_{cr} 和虚部 n_{ci} 构成的复数, 式(7)给出的条波导折射率分布改写为

$$n(x, y) = \begin{cases} n_s + \Delta n U_A(x, y) & x \geq 0, -\infty < y < \infty \\ n_{cr} - j n_{ci} & x < 0 \end{cases} \quad (8)$$

因此导模必定呈衰减传输, 传播常量也是一个由实部 β_r 和虚部 β_i 构成的复数 $\beta = \beta_r - j\beta_i$, 用等效折射率法结合 WKB 方法, 并令实部和虚部分别相等, 得到该单模条波导的 TE 和 TM 模的本征方程为

$$\int_0^{x_f} \sqrt{R_1} \cos \left[\frac{\varphi_1}{2} \right] dx = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \left[\arctan \left[\frac{U}{1-V} \right] + \arctan \left[\frac{U}{1+V} \right] + (\rho_2 - \rho_1) \pi \right] \quad (9a)$$

$$\rho_1 = \begin{cases} 0 & 1+V > 0 \\ 1 & 1+V < 0 \end{cases}, \quad \rho_2 = \begin{cases} 0 & 1-V > 0 \\ 1 & 1-V < 0 \end{cases} \quad (9a)$$

$$\int_0^{x_f} \sqrt{R_1} \sin \left[\frac{\varphi_1}{2} \right] dx = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{(1+V)^2 + U^2}{(1-V)^2 + U^2} \right] \quad (9b)$$

这里

$$U = \begin{cases} \sqrt{\frac{R_2}{R_3}} \cos \left[\frac{\varphi_2 - \varphi_3}{2} \right] + \frac{k_0^2 n(0,0)}{2 \sqrt{R_3^3}} \frac{dn(x,0)}{dx} \Big|_{x=0} \cos \left[\frac{3\varphi_3}{2} \right] & \text{TE mode} \\ \frac{n^2(0,0)}{R_4} \sqrt{\frac{R_2}{R_3}} \cos \left[\frac{\varphi_2 - \varphi_3}{2} - \varphi_1 \right] + \left[\frac{k_0^2 n(0,0) \cos \left[\frac{3\varphi_3}{2} \right]}{2 \sqrt{R_3^3}} - \frac{\cos \left[\frac{\varphi_3}{2} \right]}{n(0,0) \sqrt{R_3}} \right] \frac{dn(x,0)}{dx} \Big|_{x=0} & \text{TM mode} \end{cases} \quad (9c)$$

$$V = \begin{cases} \sqrt{\frac{R_2}{R_3}} \sin\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_3}{2}\right) - \frac{k_0^2 n(0,0)}{2\sqrt{R_3}} \frac{dn(x,0)}{dx} \Big|_{x=0} \sin\left(\frac{3\varphi_3}{2}\right) & \text{TE mode} \\ \frac{n^2(0,0)}{R_4} \sqrt{\frac{R_2}{R_3}} \sin\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_3}{2} - \varphi_4\right) - \left[\frac{k_0^2 n(0,0) \sin\left(\frac{3\varphi_3}{2}\right)}{2\sqrt{R_3}} - \frac{\sin\left(\frac{\varphi_3}{2}\right)}{n(0,0)\sqrt{R_3}} \right] \frac{dn(x,0)}{dx} \Big|_{x=0} & \text{TM mode} \end{cases} \quad (9d)$$

以及

$$\begin{aligned} R_1 &= \sqrt{A_1^2 + B_1^2}, \varphi_1 = \arctan\left(\frac{B_1}{A_1}\right), A_1 = k_0^2 n^2(x,0) - \beta_r^2 + \beta_i^2, B_1 = 2\beta_r \beta_i \\ R_2 &= \sqrt{A_2^2 + B_2^2}, \varphi_2 = \arctan\left(\frac{B_2}{A_2}\right), A_2 = \beta_r^2 - \beta_i^2 - k_0^2 n_{cr}^2 + k_0^2 n_{ci}^2, B_2 = 2(k_0^2 n_{cr} n_{ci} - \beta_r \beta_i) \\ R_3 &= \sqrt{A_3^2 + B_3^2}, \varphi_3 = \arctan\left(\frac{B_3}{A_3}\right), A_3 = k_0^2 n^2(0,0) - \beta_r^2 + \beta_i^2, B_3 = B_1 \\ R_4 &= \sqrt{A_4^2 + B_4^2}, \varphi_4 = \arctan\left(\frac{B_4}{A_4}\right), A_4 = n_{cr}^2 - n_{ci}^2, B_4 = -2n_{cr} n_{ci} \end{aligned} \quad (9e)$$

这里 x_c 是转移点,满足 $\beta_r = k_0 n(x_c, 0)$ 的关系.

这种单模条波导结构的直接可测参量是传输损耗,因此导模传播常量的虚部 β_i 可以通过光学手段测得,由于包层样品是待测的,另外三个参量 β_r 、 n_{cr} 和 n_{ci} 是未知的.然而,包层介质的光学响应遵循因果性原理,包层折射率的实部 n_{cr} 和虚部 n_{ci} 并不是彼此独立的,满足克喇末-克朗尼格关系(KK关系)^[9]

$$n_{cr}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P.V. \int_0^{\infty} \frac{\omega' n_{ci}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (10)$$

式中符号 $P.V.$ 表示施以柯西主值积分, ω 是工作光波的圆频率.作为上包层的待测溶液的吸收系数 α_c 与溶液浓度 C 以及与包层折射率的虚部 n_{ci} 之间有如下关系

$$\alpha_c = \alpha_0(\omega)C = 2k_0 n_{ci} \quad (11)$$

这里 $\alpha_0(\omega)$ 是待测成分的固有吸收系数.由此包层折射率的实部和虚部可以分别表示成

$$n_{ci}(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)C}{2k_0}$$

$$n_{cr}(\omega) = 1 + \frac{C}{\pi k_0} P.V. \int_0^{\infty} \frac{\omega' \alpha_0(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (12)$$

由于固有吸收系数 $\alpha_0(\omega)$ 是确定的, n_{cr} 和 n_{ci} 归结为溶液浓度 C 的函数.于是未知参量减少为 β_i 和 C 两个,可以用联立本征方程(9a)和(9b)解出.注意到条波导实际激励的是混合模,拟 TE 模或拟 TM 模都不占优,本工作采用的处理方法是,实验测得 β_i 后,用拟 TE 模和拟 TM 模的本征方程分别求得 β_r 和 C ,然后取代数平均.总之,传感过程包括实测传输损耗得到传播常量的虚部 β_i ,将 β_i 和式(12)代入式(9)分别数值求解 β_r (拟 TE 模)、 C (拟 TE 模)和 β_r (拟 TM 模)、 C (拟 TM 模),最后得到溶液浓度 $C = (C(\text{TE}) + C(\text{TM}))/2$.

2 实验和结果

图 3 给出了实验系统,离子交换条波导在德国 B270 玻璃上制备,离子源是 1% AgNO_3 -99.9% NaNO_3 混合熔融盐,金属掩膜开窗宽度是 6 μm ,交换温度是 350 $^\circ\text{C}$,保温时间是 120 min,该波导在 1300~1600 nm 波段维持单模.输入端和输出端采用自动调芯技术与单模光纤阵列和多模光纤阵列端面耦合,对接固化采用 B300 紫外粘结剂.两个长度 $L=4$ mm 的样品盒直接制备在波导表面上,盖板玻璃与波导表面之间填入直径为 30 μm 的标准石英球粒后四角粘结固化,待测溶液通过毛细管效应注入.光源和探测器由 Agilent-86140B 光谱仪提供.

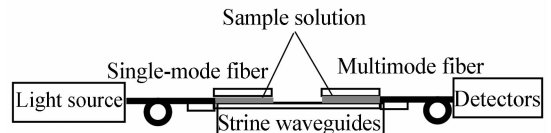


图 3 液体浓度传感实验结构

Fig. 3 Experiment structure of solution concentration sensing

采用这种双样品盒结构的优点是,可以用分步测试的手段消除包括波导自身损耗、端面耦合损耗以及系统其它额外损耗在内的本底损耗的影响.测量分为两步,第一步仅在一个样品盒灌入待测液体后测得输出功率 P_{out1} ,第二步在两个样品盒均灌入待测液体后测得输出功率 P_{out2} ,于是由式(13)解得 β_i

$$2\beta_i = \frac{\ln(P_{\text{out1}}) - \ln(P_{\text{out2}})}{L} \quad (13)$$

测得 β_i 后,代入本征方程(9a)和(9b)得到液体样品的浓度.验证测试选用了葡萄糖溶液,图 4 是葡萄糖的固有吸收系数,用比色计预先测得,在

1 300~1 600 nm 波段显示较大的本征吸收. 在 5~50 μM 之间均分配制了 10 种不同浓度的样品, 每种样品分别用 1 350~1 500 nm、间隔为 50 nm 的五个波长测试, 光谱仪设定的每个波长的带宽是 10 nm. 多波长测试涉及的 B270 玻璃的色散使用了厂家公示的色散关系 $n^2 = A_0 + A_1\lambda^2 + A_2\lambda^{-2} + A_3\lambda^{-4} + A_4\lambda^{-6} + A_5\lambda^{-8}$, 其中 $A_0 \sim A_5$ 六个常系数分别为 2.287 782 8、-9.314 872 3 × 10⁻³、1.098 644 3 × 10⁻²、4.846 520 3 × 10⁻⁴、-3.394 473 8 × 10⁻⁵ 和 1.695 855 4 × 10⁻⁶.

图 4 给出了各波长测得的 β_i 与样品浓度的相关关系, 相关系数 R² 在 0.985 0~0.996 1 范围, 显示出高度显著的线性相关性. 从图 5 还可以看出, 在通常容易提供的 2 000 nm 以下的近红外波段中, 葡萄糖溶液对 1 450 nm 波长的吸收比较敏感, 葡萄糖溶液样品的浓度值 C 与传播常量虚部 β_i 之间的线性关系为 β_i = bC + a = 1.8103C - 1.0376(μM), 这里 b 用来表征灵敏度. 图 6 是采用 1 450 nm 波长测试时的实时曲线, 样品是浓度为 10 μM 的葡萄糖溶液, 纵坐标换算为 β_i, 图中 β₀ 是未注入样品时测得的导模传播常量的虚部的平均值, β_i 是注入样品时测得的导模传播常量的虚部的平均值. 系统未注入样品时的 60 s 内采样测试 60 个时间点, 得到标准

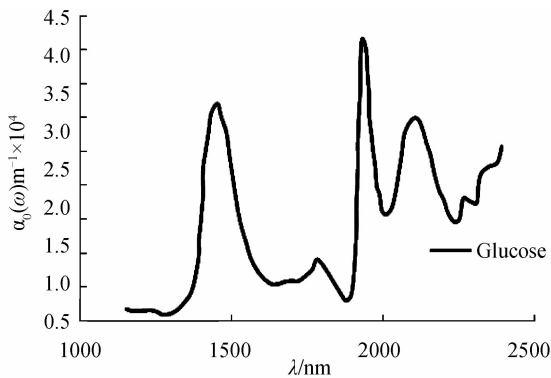


图 4 葡萄糖的固有吸收系数 α₀(2πC/λ)
Fig. 4 The absorption coefficient of glucose α₀(2πC/λ)

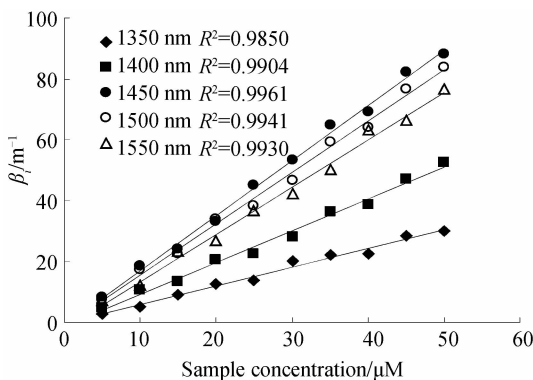


图 5 β_i 与样品浓度的相关关系
Fig. 5 Correlation between β_i and sample concentration

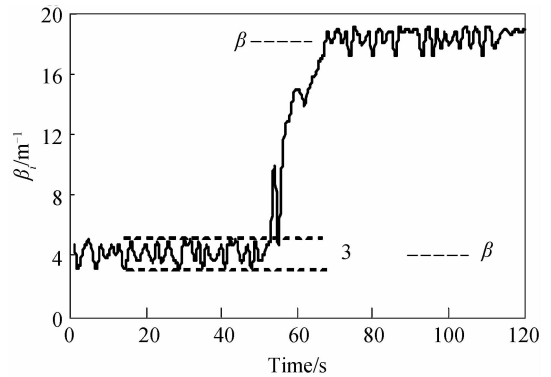


图 6 1 450 nm 波长、10 μM 葡萄糖溶液的传感响应
Fig. 6 1 450 nm, 10 μM The sensor response to glucose solution 偏差 σ_{n-1} = 0.059 μM, 由此得到检出限为 3σ_{n-1}/b ≈ 0.1 μM, 比目前电化学方法得到的 0.5 μM 最低检测限^[10]要小, 表明本方法可以实现低浓度微量测试, 体现了重要的临床推广意义.

3 结论

本文研制了光纤-条波导-光纤的一体化传感器结构, 条波导采用 1% AgNO₃-99.9% NaNO₃ 混合熔融盐, 在扩散系数可用常量等效的离子交换条件下制备, 具有良好的单模特性. 针对条波导折射率分布测试困难的问题, 提出并实施了一种用实验确定离子交换等效扩散系数和表面折射率增量的新方法, 导出了离子交换条波导制备过程涉及的两维扩散方程的一般解, 拟合推定了离子交换条波导的折射率分布. 并对传感过程中多波长引起的折射率色散通过引入玻璃色散关系解决, 样品测试实验中表征导模吸收损耗的传播常量虚部由 KK 变换确定. 在此基础上, 分别实测了 10 种不同葡萄糖溶液浓度, 关系数 R² 在 0.985 0~0.996 1 范围, 显示出高度显著的线性相关性, 并对浓度为 10 μM 的葡萄糖溶液传感输出分析, 测算其最低检测限为 0.1 μM, 实现了低浓度微量的测试, 验证了本方法的有效性.

参考文献

[1] WANG Zhen-yuan, GU Zheng-tian. Optical humidity sensor [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, **44**(11):41-46. 王珍媛, 顾铮. 光学湿度传感器[J]. *激光与光电子学进展*, 2007, **44**(11): 41-46.

[2] HAES A J, DUYNE R P V. Preliminary studies and potential applications of localized surface plasmon resonance spectroscopy in medical diagnostic [J]. *Expert Review of Molecular Diagnostics*, 2004, **4**(1):527-537.

[3] CHUNG J W, KIM S D, BERNHARDT R, et al. Application of SPR biosensor for medical diagnostics of human hepatitis B virus 0a1-mv[J]. *Sensor Actuators B*, 2005, **11**(2):416-422.

[4] XIE Xiao, LIU Quan-jun, LU Zu-hong. The development of biomedical detection by optical waveguide light mode spectroscopy system[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(11):33-42. 谢晓, 刘全俊, 陆祖宏. 光波导模式谱(OWLS)用于生物医学检测的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(11):33-42.

- [5] ZOU Ren-ling, CHEN Bao-xue, WANG Hai-hong. The sensing structure optimization of planer optical waveguide with fermi refractive index [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2010, **28**(23): 3439-3443.
- [6] JOHANSSON J, DJANTA G, COUTAS J L. Optical waveguides fabricated by ion exchange in high-index commercial glasses [J]. *Applied Optics*, 1992, **31** (15): 2796-2799.
- [7] ALBERT J, YIP G L. Wide single-mode channels and directional coupler by two-step ion-exchange in glass [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1988, **6**(4): 552-563.
- [8] SUI Guo-rong, CHEN Bao-xue, ZHANG Xiao-wei, *et al.* Automatic waveguide-fiber coupling system based on multi-objective evolutionary algorithm [J]. *Applied Optics*, 2007, **46** (30): 7452-7459.
- [9] PEIPONEN K E, VATIAINEN E M. Kramers-Kronig relations in optical data inversion [J]. *Physical Review B*, 1991, **44**(2): 8301-8303.
- [10] JIANG Li-ying, CAI Xin-xia, LIU Hong-min, *et al.* Research on biosensor for low concentration glucose determination [J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2009, **2**(2): 1-4.
姜利英, 蔡新霞, 刘红敏, 等. 用于检测低浓度葡萄糖的生物传感器研究 [J]. *仪表技术与传感器*, 2009, **2**: 1-4.

Biochemical Solution Concentration Sensing Using Stripe Waveguides Based on Ion Exchange Technology

ZOU Ren-ling¹, CHEN Bao-xue^{1b,2}, WANG You-you^{1b}, SUI Guo-rong^{1b}, MAMORU Iso³

(1 a. *The College of Medical Instrument*; b. *The College of Optical and Electron Information Engineering*,
University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(2 *Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, Shanghai 200093, China*)

(3 *Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo 18428588, Japan*)

Abstract: An innovative method that refractive index distribution of single-mode ion exchange is reckoned using an experimental way was proposed and implemented. The key conditions are that a diffusion coefficient must be constant. Then two-dimensional diffusion equation with ion-exchange waveguide was deduced, the presumption of the ion exchange waveguide refractive index distribution of article was fitted. The Lorentz relation solved the optical dispersion problem in sensor test. Experimental results showed that characterization guided mode propagation imaginary part constants of absorption loss by the KK transform. On this basis, the trial of fiber-article waveguide - fiber optic integrated sensor was designed. The glucose concentration was measured and the detection limit was 0.1 μM . The experiments confirmed the validity of the method for a low concentration of trace tests.

Key words: Integrated optics; Stripe waveguide; Solution concentration sensing; Ion exchange; Optical waveguide technology