

电解质溶液的太赫兹透射特性研究

钱坤, 白志晨, 吴蕊, 王佳慧, 苏波*, 文毅伟, 张存林

太赫兹波谱与成像北京市重点实验室, 太赫兹光电子学教育部重点实验室,
北京成像技术高精尖创新中心, 首都师范大学物理系, 北京 100048

摘要 许多生物大分子的振动和转动能级都在太赫兹波段, 且太赫兹波具有光子能量低, 峰值功率高的特点, 因此用太赫兹技术进行检测, 能够从很大程度上保证生物分子不被破坏。然而, 大部分的生物分子只有在水溶液中才能保持其生物活性, 且水是极性分子, 对太赫兹波有强烈的吸收, 因此使用常规的太赫兹技术检测水溶液中生物样品的特性存在一定困难。设计了一种具有夹层结构的太赫兹微流控芯片, 包含基片、盖片和微通道层, 基片和盖片用环烯炔共聚物(COC)和有机玻璃(PMMA)作为材料。COC材料对太赫兹波具有高透性, 并且对可见光透明, 是制作太赫兹微流控芯片的理想材料, 但是价格昂贵且不易获得。为了减少COC的用量, 将COC嵌入到基片和盖片的PMMA中, 保证太赫兹波能从COC中穿过。COC的直径为5 mm, 厚度与PMMA材料一致, 都为2 mm, 与微通道中心对准。选用厚度为50 μm 的强粘性双面胶作为微通道层, 将双面胶的中心进行镂空处理作为微通道, 其长为3 cm, 宽为4 mm。基片、盖片和微通道层紧密粘合在一起构成太赫兹微流控芯片, 太赫兹探测区直径为4 mm。将微流控技术与太赫兹技术相结合, 减少了样品的消耗量, 缩短了太赫兹波与样品的作用距离, 为液态样品的检测提供了可能。研究发现, 水对太赫兹波的强烈吸收主要是由于水中氢键引起的, 而电解质溶液会对水溶液中的氢键产生影响。以电解质溶液为研究对象, 分别配置了不同浓度的KCl, K_2SO_4 , CuCl_2 和 CuSO_4 溶液, 利用太赫兹微流控技术研究了它们的太赫兹透射谱。结果表明: 四种电解质溶液的太赫兹透射强度都低于纯去离子水的透射强度, 但实验现象也有差别, CuCl_2 溶液随浓度增加, 太赫兹透射强度增加, 而KCl, K_2SO_4 和 CuSO_4 溶液则随着浓度的增加, 太赫兹透射强度减小。

关键词 太赫兹; 微流控芯片; 电解质; 氢键; 透射强度

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2018-05

引言

太赫兹波是指频率在0.1~10 THz范围内的电磁波, 波长范围在0.03~3 mm, 介于微波和红外之间。大多数生物分子的振动和转动能级都在太赫兹波段, 因此可以用太赫兹波来研究生物分子的特性^[1-2]。目前, 利用太赫兹波进行生物分子光谱的研究正处于快速发展时期, 并且已经取得了诸多研究成果。管爱红^[3]等利用THz-TDS系统对淀粉和明矾的混合样品进行检测, 通过采集的光谱信息并加以处理, 实现了混合样品的吸收系数, 以及样品中明矾质量分数的测量。刘英^[4]等使用THz-TDS技术检测了食品添加剂丁基羟基茴香醚和其与聚乙烯不同配比的混合物, 通过对其光谱吸

收峰的分析, 证明了太赫兹的吸收峰与分子内部运动和分子构型有关。田其立^[5]等应用THz-TDS技术对正规油、类地沟油和地沟油进行检测, 通过对其时域谱和频域谱进行对比, 实现了正规油与地沟油的区分。由于许多生物分子只能在液体环境中才能保持其生物活性, 仅仅检测固态样品不能保证生物信息的准确性, 所以研究生物样品液体环境的特性就变得尤为重要。然而, 许多物质的溶液中都存在氢键, 以水为例, 一个水分子由一个氧原子和两个氢原子构成, 氧原子具有很强的电负性, 使氢原子仅有的一个核外电子偏向氧原子, 与氧原子形成共价键, 氧原子显负电, 氢原子显正电, 几乎裸露的氢原子核与氧原子间产生静电吸引作用, 这种作用称为氢键。可以这样理解, 只要含有氟, 氧, 氮等原子与氢原子形成共价键的分子, 都有形成氢键的可能, 氢键的本

收稿日期: 2020-06-23, 修订日期: 2020-10-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575131)资助

作者简介: 钱坤, 女, 1997年生, 首都师范大学物理系本科生 e-mail: 13261540563@163.com

* 通讯作者 e-mail: subo75@cnu.edu.cn

质就是静电引力^[6-7]。而由于氢键的影响,使许多溶液对太赫兹都有很强的吸收,因此本工作将太赫兹技术和微流控技术相结合,探究在溶液中加入不同浓度电解质的太赫兹频谱特性,为分析电解质对水溶液中氢键的影响奠定了基础。

1 实验部分

研究中所使用的 THz-TDS 系统如图 1 所示,激光器是自锁模光纤飞秒激光器,其中心波长为 1 550 nm,脉冲宽度为 60 fs,脉冲重复频率为 100 MHz,脉冲功率为 130 mW。激光经半波片和偏振分束镜后分为两束,即泵浦路和探测路。泵浦脉冲经延迟线后被耦合进光纤式光电导天线,用于产生太赫兹波;探测脉冲经反射镜后被耦合进另一光纤式光电导天线,用于探测太赫兹波。样品放在两个天线中间的太赫兹波焦点位置处,太赫兹发射天线产生太赫兹波,经样品后携带样品信息,然后由探测天线接收并经锁相放大器进行放大,最后利用电脑进行数据的采集和处理,得到样品的太赫兹频谱信息。

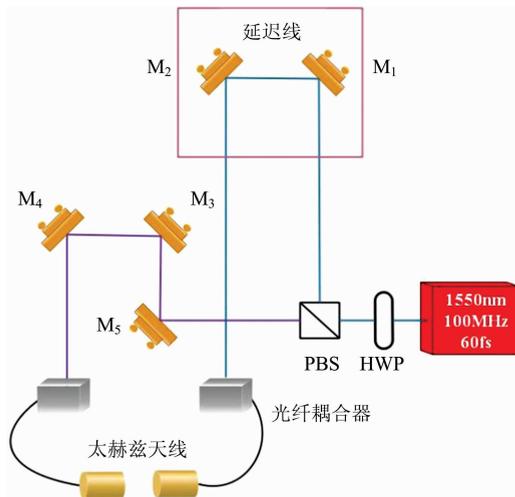


图 1 THz-TDS 系统示意图

Fig. 1 THz-TDS system diagram

1.1 微流控芯片制作

设计了一种新型的夹层式太赫兹微流控芯片,包含基片,盖片和微通道层。选用 PMMA 和 COC 作为基片和盖片材料,将直径为 5 mm 的 COC 圆片分别嵌入基片和盖片的 PMMA 中,其厚度与 PMMA 一致,为 2 mm,且与微通道中心对准。这样的设计是因为 COC 材料对太赫兹波具有很高的透过率,但价格昂贵且不易获得。利用 50 μm 厚的强粘性双面胶作为微通道层,双面胶的中心镂空一部分作为沟道,长为 3 cm,宽为 4 mm。基片、盖片和微通道层通过双面胶紧密粘合在一起,制备流程如图 2 所示。

1.2 四种电解质溶液的太赫兹透射特性

1.2.1 CuCl_2 溶液的太赫兹透射特性

为探究 CuCl_2 溶液的太赫兹透射特性,分别制备了浓度为 0.1, 0.3, 0.6 和 0.9 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 溶液,借助微流控芯片并利用 THz-TDS 系统对其进行检测,得到的频谱谱

如图 3 所示。

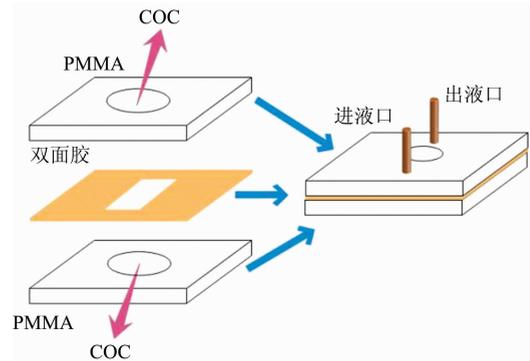


图 2 微流控芯片制备示意图

Fig. 2 Schematic diagram of microfluidic chip preparation

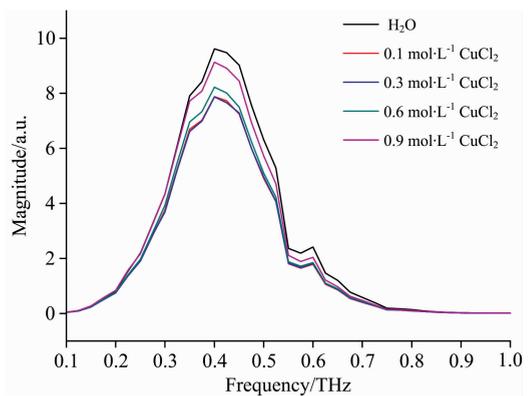


图 3 不同浓度 CuCl_2 溶液的频域谱图

Fig. 3 Spectrum of copper chloride solution with different concentrations

从图 3 可以看出,太赫兹透过不同浓度 CuCl_2 溶液,强度均小于去离子水的透射强度,但是,随着电解质溶液浓度的增加,太赫兹的透射强度却增强。说明电解质 CuCl_2 对溶液中氢键的缔合作用与浓度有关,浓度越大,缔合作用越小。

1.2.2 CuSO_4 溶液的太赫兹透射特性

分别制备了溶液浓度为 0.1, 0.3, 0.6 和 0.9 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液,并利用微流控芯片对其进行太赫兹透射特性的研究,得到如图 4 所示的频谱图。

从图 4 发现,不同浓度 CuSO_4 溶液的太赫兹透射强度均小于去离子水的太赫兹透射强度,且浓度越大太赫兹的透射强度越小。说明电解质 CuSO_4 对溶液中的氢键有缔合作用,浓度越大,缔合作用越强。

1.2.3 KCl , K_2SO_4 溶液的太赫兹透射特性

分别配制了浓度为 0.1, 0.3, 0.6 和 0.9 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液和 K_2SO_4 溶液,样品的太赫兹透射谱如图 5 和图 6 所示。

从图 5 和图 6 的太赫兹透射强度图可以看出,不同浓度的 KCl 和 K_2SO_4 溶液的太赫兹透射强度均小于去离子水,说明它们都对溶液中的氢键起到缔合作用,导致太赫兹的透射强度降低,而且随着电解质溶液浓度的增加,对氢键缔合

作用越大,太赫兹的透射强度越小。

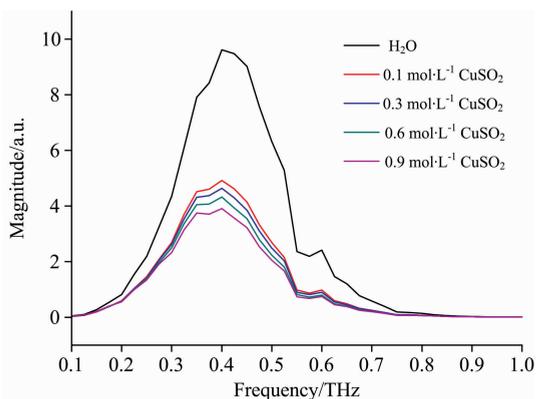


图 4 不同浓度 CuSO_4 溶液的频谱图

Fig. 4 Spectrum of copper sulfate solution with different concentrations

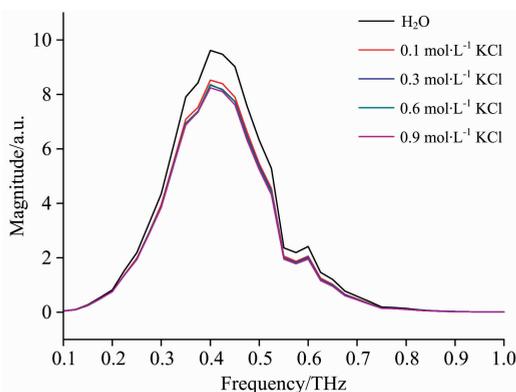


图 5 不同浓度 KCl 溶液的频谱图

Fig. 5 Spectrum of potassium chloride solution with different concentrations

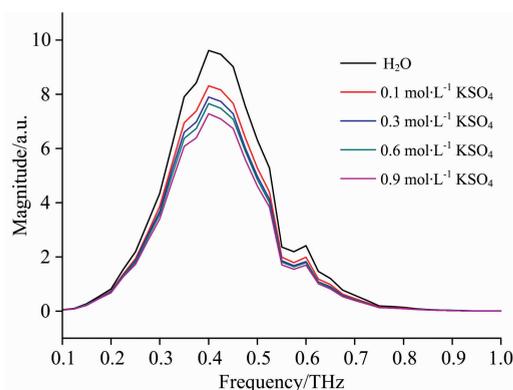


图 6 不同浓度 K_2SO_4 溶液的频谱图

Fig. 6 Spectrum of potassium sulfate solution with different concentrations

2 结果与讨论

水分子极性很强,很容易形成氢键。研究发现电场^[8]、

磁场^[9]、激光^[10]和温度^[11]等因素均会对水中氢键产生影响。电场、磁场和激光辐射会对水中氢键产生破坏,温度的升高会增加水分子的动能,使水分子的振幅增大,从而破坏了水中的氢键。

另外,电解质的注入也会对溶液中的氢键产生影响。电解质溶于水后,在离子周围一部分溶剂水分子会形成定向排列,使水的微观结构发生改变。根据对水结构的影响,Gurney将离子分为两类:一类会促进水分子团簇的缔合,增强水的结构性,称作“结构缔造者”;另一类会破坏溶剂水原有的结构,减弱水的结构性,称为“打破结构者”。并且,将离子对水结构的影响与粘度系数 B 联系起来

$$\eta/\eta_0 = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Dc^2$$

其中 η 表示电解质溶液的粘度, η_0 表示纯水的粘度, c 表示溶液的浓度, A 表示溶液内溶质的相互作用,由于作用相对很小, A 值可忽略不计; D 值和溶液中溶质间,溶质与溶剂的相互作用有关,当溶液的浓度小于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, D 值很小可忽略不计。通过对溶液浓度的测定,可得到电解质的粘度系数 B 。能促进水分子团簇缔合的电解质溶液的 B 值为正,反之,为负。

部分离子的粘度系数和核磁共振系数如表 1 所示,由表 1 可知 K^+ 对水分子团簇的缔合有破坏作用, Cu^{2+} , Cl^- 和 SO_4^{2-} 对水分子团簇的缔合有促进作用。并且 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对水分子团簇缔合的促进作用大于 K^+ 对水缔合的破坏作用,因此 KCl , K_2SO_4 , CuCl_2 和 CuSO_4 均对水分子团簇的缔合有促进作用,即促进氢键的形成,从而增加了电解质溶液对太赫兹波的吸收,使太赫兹透射强度减小。然而,对于 CuCl_2 溶液,在浓度较小时, Cu^{2+} 与溶剂水的相互作用较强, Cu^{2+} 结合的水分子数较多;在浓度较大时, CuCl_2 溶液中 Cu 原子和 Cl 原子更容易形成离子对, Cu^{2+} 的水合数减小^[8],从而使 CuCl_2 对水分子团簇缔合的促进作用减小,因此呈现出和其他三种电解质溶液相反的结果。

表 1 25 °C 下离子的粘度系数 B_η 和核磁共振系数 B_{NMR} 值
Table 1 Viscosity coefficient B_η and nuclear magnetic resonance coefficient B_{NMR} of ions at 25 °C

离子	半径/pm	B_η	^1H B_{NMR}	^{17}O B_{NMR}	K/C^a
K^+	138	-0.009	-0.01	-0.017	c
Cu^{2+}	73	0.376		0.052	k
Cl^-	181	-0.005	-0.01	-0.017	k/c
SO_4^{2-}	240	0.206	0.12		k

注: a “ K/C ”表示离子对水结构的影响,此列中“ k ”表示促进水的缔合,“ c ”表示破坏水的缔合,“ k/c ”表示对水结构影响较小

本工作已经对多种电解质溶液的太赫兹透射特性进行了研究^[12],有些促进水分子团簇的缔合,如: MgCl_2 和 CaCl_2 ,有些破坏水分子的团簇的缔合,如: KI 和 KBr 。本工作再次利用太赫兹技术和微流控技术对四种电解质溶液进行了研究,得到了与用核磁共振(NMR)技术一致的研究结果,说明采用本方法研究水溶液中氢键性质的可行性。另外,太赫兹技术和微流控技术都具有操作方便、价格低廉的特点,在生

化检测、环境监控、疾病诊断和药物筛选等领域将发挥重要作用。

3 结 论

改进了太赫兹微流控芯片制作方法, 利用 PMMA 和 COC 作为基片和盖片, 在保证芯片性能的前提下, 节省了昂贵的 COC 材料。同时配制了 KCl, K_2SO_4 , $CuCl_2$ 和 $CuSO_4$ 四种电解质溶液, 探究其浓度对太赫兹波透射强度的影响。

研究表明: 四种电解质溶液均对水中氢键的缔合有促进作用, 即增加溶液对太赫兹波的吸收, 太赫兹波的透射强度均小于水的透射强度。但是, 随着溶液浓度的增加, $CuCl_2$ 溶液对太赫兹波的吸收减小, 透射强度增大; 而 KCl, K_2SO_4 和 $CuSO_4$ 溶液随着浓度的增加却对太赫兹波的吸收增大, 透射强度减小。对电解质溶液的太赫兹透射特性研究, 为通过太赫兹频谱特性反映微观分子的结构变化提供了技术支持, 为进一步拓展太赫兹技术的研究领域奠定了基础。

References

- [1] HONG Wei, YU Chao, CHEN Ji-xin, et al(洪伟, 余超, 陈继新, 等). SCIENTIA SINICA Informationis(中国科学: 信息科学), 2016, 46(8): 1086.
- [2] ZHAO Guo-zhong, SHEN Yan-chun, LIU Ying(赵国忠, 申彦春, 刘影). Journal of Electronic Measurement and Instrument(电子测量与仪器学报), 2015, 29(8): 1097.
- [3] GUAN Ai-hong, CHAO Yong-yang, LI Zhi(管爱红, 晁永阳, 李智). China Food Additives(中国食品添加剂), 2019, 30(1): 149.
- [4] LIU Ying, ZHAO Guo-zhong, ZHOU Qian, et al(刘英, 赵国忠, 周倩, 等). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2016, 33(6): 641.
- [5] TIAN Qi-li, WEI Peng-fei, JIN Li-fen, et al(田其立, 尉鹏飞, 金丽芬, 等). Shandong Science(山东科学), 2015, 28(3): 88.
- [6] WU Jun, TU Hong-qing, CUI Yun-kang, et al(吴军, 涂宏庆, 崔云康, 等). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 2015, 32(8): 9.
- [7] CHEN Jing, PAN Zhang(陈静, 潘章). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2015, 27(9): 17.
- [8] SHANG Hui, LIU Lu, WANG Han-mo, et al(商辉, 刘露, 王瀚墨, 等). CIESC Journal(化工学报), 2019, 70(S1): 23.
- [9] LIU Dan-ni, YAN Ke-jun(刘丹妮, 延克军). Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 2017, 36(5): 1816.
- [10] LIAO Zhi-qiang, LONG Yu-hong, JIANG Wei, et al(廖志强, 龙芋宏, 江威, 等). Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2015, 32(2): 98.
- [11] ZHU Xue-wei, CUI Xiao-yu, CAI Wen-sheng, et al(朱雪薇, 崔晓宇, 蔡文生, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2018, 76(4): 298.
- [12] WU Ya-xiong, SU Bo, HE Jing-suo, et al(武亚雄, 苏波, 何敬锁, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(8): 2348.

Terahertz Transmission Characteristics of Electrolyte Solution

QIAN Kun, BAI Zhi-chen, WU Rui, WANG Jia-hui, SU Bo* , WEN Yi-wei, ZHANG Cun-lin

Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging; Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education; Beijing Advanced Innovation Center for Imaging Theory and Technology, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China

Abstract The vibration and rotational energy levels of many biomacromolecules are in the terahertz band, and the terahertz wave has low photon energy and high peak power. Therefore, detection with terahertz technology can ensure the biological molecules are not destroyed to a large extent. However, most of the biomolecules can maintain their biological activity only in an aqueous solution, and water is a polar molecule, which has strong absorption of terahertz wave, so it is not easy to use conventional terahertz technology to detect the characteristics of biological samples in an aqueous solution. In this paper, a terahertz microfluidic chip with a sandwich structure is designed, including substrate, cover and microchannel layers. The substrate and cover are made of COC and PMMA. COC material has high transparency to terahertz wave and transparent to visible light. It is ideal for making a terahertz microfluidic chips, but it is expensive and hard to obtain. To reduce the amount of COC, the COC is embedded in the PMMA of the substrate and the cover to ensure that the terahertz wave can pass through the COC. The diameter of COC is 5 mm, the thickness is the same as that of PMMA material, both of which are 2 mm, aligned with the center of the microchannel. A strong adhesive double-sided adhesive with a thickness of 50 μm is selected as the microchannel layer, and the center of the double-sided adhesive is hollowed out as the microchannel, with a length of 3 cm and a width of 4 mm. The THz microfluidic chip is composed of substrate, cover and microchannel. The THz detection area is 4 mm in diameter. The combination of microfluidic technology and terahertz technology reduces the consumption of samples, shortens the distance between terahertz wave and samples, and provides the possibility of detecting liquid samples. It is found that the strong absorption of THz wave by water is mainly due to the hydrogen bond in water, while the electrolyte solution will affect the hydrogen bond in water. In this paper, the electrolyte solutions were prepared with different potassium chloride concentrations, potassium sulfate, copper chloride and copper sulfate solutions, and their terahertz transmission spectra were studied by terahertz microfluidic technology. The results show that THz's transmission intensity of THz of the four electrolyte solutions is lower than that of pure deionized water, but the experimental phenomena are different. The transmission intensity of THz of copper chloride solution increases with the increase of concentration, while potassium chloride, potassium sulfate and copper sulfate solution decreases with the increase of concentration.

Keywords Terahertz; Microfluidic chip; Electrolyte; Hydrogen bond; Transmission strength

(Received Jun. 23, 2020; accepted Oct. 30, 2020)

* Corresponding author