

用于硝酸根浓度测量的反射式光纤 SPR 传感器

吕江涛, 王筱钧, 鄂思宇, 张亚男

(东北大学 信息科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 提出一种反射式光纤表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)传感器用来测量硝酸根浓度. 传感器采用反射式结构, 并利用金膜来激发 SPR. 制备铜纳米粒子/碳纳米管(copper-nanoparticles/carbon-nanotube, Cu-NPs/CNT)膜作为硝酸根浓度测量的敏感膜. 当溶液中硝酸根浓度发生变化时, 吸附在 CNT 上的由铜催化产生的氨气的浓度也会随之改变, 导致 CNT 折射率发生改变, 从而使 SPR 谐振波谷发生移动, 进而实现硝酸根浓度测量. 实验结果显示该传感器在低浓度区间内的平均灵敏度达到了 $14.14 \text{ nm/lg}[c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})]$. 这种传感器易于封装, 可以应用于远距离测量, 将在生物化学参量测量方面有着潜在应用.

关 键 词: 光纤传感; 表面等离子体共振; 碳纳米管; 铜纳米颗粒; 硝酸根浓度测量

中图分类号: TP 212.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2019)08-1075-05

Reflective Fiber Optic SPR Sensor for Nitrate Concentration Measurement

LUY Jiang-tao, WANG Xiao-jun, E Si-yu, ZHANG Ya-nan

(School of Information Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ya-nan, E-mail: zhangyanan@ise.neu.edu.cn)

Abstract: A reflective fiber optical sensor based on surface plasmon resonance (SPR) is proposed for measuring nitrate concentration. The reflective structure sensor is coated with gold film to excite SPR. A copper nanoparticles/carbon nanotube (Cu-NPs/CNT) film is prepared as a sensitive film for nitrate concentration measurement. When the concentration of nitrate changes, the concentration of ammonia catalyzed by copper adsorbed on the CNT also changes, thus causing the refractive index of the CNT to change. The change of the refractive index leads to the shift of SPR resonance dip, so that nitrate concentration can be measured. The experimental results show that the sensor had an average sensitivity of $14.14 \text{ nm/lg}[c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})]$ in the low concentration range. This sensor is easy to package and can be used for long-distance measurement, and will have potential applications in biochemical parametric measurement.

Key words: fiber optical sensing; SPR; CNT; Cu-NPs; nitrate concentration measurement

目前水资源危机已经成为世界各国面临的难题之一, 而仅有的可利用的水资源又遭受水污染的威胁^[1-2]. 硝酸盐是水体中关键的污染物, 自然水质中硝酸盐的来源主要是耕地、家庭和工业废水、蔬菜残渣, 以及硝化细菌对大气中氮的自发硝化^[3]. 过量硝酸盐会导致水体富营养化, 饮用水中所含的硝酸盐会在人体的肠胃中还原为亚硝酸盐, 对人体产生危害^[4]. 目前, 常见的硝酸盐检测

方法主要有离子色谱法、镉柱还原法和离子电极法^[5-7], 但是这些方法设备昂贵, 操作较复杂, 而且易受到其他参数的影响; 而光纤传感器响应快, 不受电磁干扰, 克服了传统检测方法的局限性, 有着广泛的应用^[8]. 因此本文提出了一种基于光纤表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)的反射式硝酸根浓度传感器. 光纤 SPR 传感器灵敏度高, 适合实时测量和远距离测量. 这种

收稿日期: 2018-08-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61703080); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N160404012, N162304007); 河北省重点研发计划项目(18273902D).

作者简介: 吕江涛(1981-), 男, 河北秦皇岛人, 东北大学副教授, 博士.

传感器对液体折射率的变化具有较高的灵敏度,通常与敏感膜材料相结合来实现化学参数的测量:当反应物与敏感膜发生化学反应时,传感器探头处折射率会发生变化,进而可以实现化学参数测量^[9].

碳纳米管(carbon-nanotube, CNT)是一种特殊的新型材料,它具有表面积与体积之比高、电剪率高、响应快和化学剪剪性好等优点,广泛用于各类传感器^[10].金属纳米粒子(nanoparticles, NPs)在催化方面具有许多优势,随着纳米粒子合成方法的迅速发展,其催化性能可以根据不同的结构参数来调整.其中,铜纳米粒子(copper-nanoparticles, Cu-NPs)因其剪剪的催化性能(成本低、剪剪度高和剪剪性好等)而剪剪关注^[11].

本文提出了一种光纤 SPR 与 Cu-NPs/CNT 敏感膜相结合的硝酸根浓度传感器.采用 Cu-NPs 来加强硝酸根浓度测量的剪剪性,利用 CNT 来提高传感器的灵敏度,最终实现了对硝酸根浓度的高灵敏度剪剪在线检测.

1 实验原理与传感器设计

光纤 SPR 传感器的传感机理是由表面等离子体共振现象演变而来的. SPR 是入射光波和金属导体表面的自由电子相互作用而产生的一种物理现象.如图 1a 所示的反射式结构,光从多模光纤(multi-mode fiber, MMF)进入到单模光纤(single-mode fiber, SMF),由于纤芯直径不匹配,部分光会耦合进入金膜,这时输出光会产生能量损失,输出光谱会产生一个波谷,称为谐振谷.如图 1b 所示,SPR 效应对外界介质的反射率 r 很敏感,当介质折射率发生改变时,SPR 谐振谷的谐振波长 λ 会发生移动,这就是光纤 SPR 传感的机理.进一步地,将光纤 SPR 传感器与 Cu-NPs/CNT 纳米材料相结合,可以实现对溶液中硝酸根浓度的测量;当探头插入硝酸根溶液中时,Cu-NPs 会催化硝酸根的还原反应,产生氨气并附着在 CNT 表面,导致传感器探头处折射率发生改变,此时 SPR 谐振谷会发生相应的移动,从而实现硝酸根浓度的测量.

传感系统结构如图 2 所示,实验系统由卤素光源、Y 型光纤、海洋光谱仪、硝酸根浓度传感器和上位机组成.光从卤素灯射出,经过 Y 型光纤到达传感器进行调制,随后光由传感器端面反射回来,经由 Y 型光纤传输至光谱仪解调,最后在上位机输出光谱.其中传感器由多模光纤和单

模光纤熔接而成,单模部分镀有金膜,在金膜外镀有 Cu-NPs/CNT 纳米敏感材料.

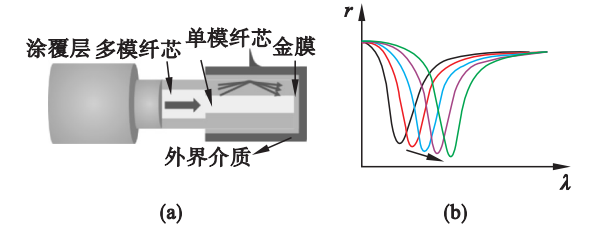


图 1 光纤 SPR 传感机理图
Fig. 1 Sensing mechanism diagram of fiber optic SPR sensor
(a) —反射式结构; (b) —谐振谷的移动.

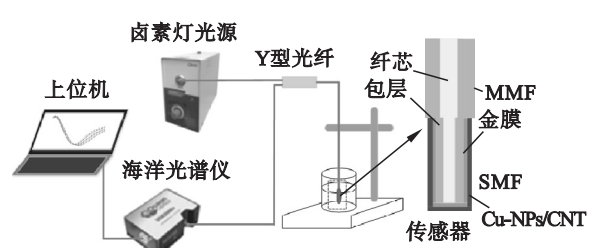


图 2 反射式光纤 SPR 硝酸根浓度测量系统组成
Fig. 2 Configuration of reflective fiber optical SPR sensing system for measuring nitrate concentration

2 实验测试

2.1 传感器制作与实验测试

首先制备光纤 SPR 传感器.将长度 10 mm 的单模光纤与多模光纤进行熔接作为传感区,随后通过小型离子溅射仪将单模光纤的端面和柱面镀上金膜来激发 SPR.通过控制镀膜过程中的镀膜电流和镀膜时间来获得厚度适中的金膜;经过对镀膜工艺的优化,最终选取 6 mA 的镀膜电流和 135 s 的镀膜时间作为标准参数.将镀好金膜的光纤 SPR 传感器与 Cu-NPs/CNT 敏感膜相结合可以实现对硝酸根浓度的测量.实验开始前先制备 Cu-NPs/CNT 材料,实验中采用的碳纳米管为多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT).首先配置 1% (质量分数) 聚乙烯亚胺(polyethyleneimine, PEI) 溶液,并将其加入到 40 mL 的甲醇溶液中充分搅拌,使其混合均匀;随后将称量好的 15 mg 多壁碳纳米管加入到溶有 PEI 的甲醇溶液中搅拌 30 min;将混合溶液置于超声清洗机中超声处理 3 h 后,在室温下静置 24 h 使其分层;取分层后溶液的下层沉淀,将其重新分散于 40 mL 甲醇溶剂中,对其进行超声处理 1 h 后再连续搅拌 30 min;加入 10 mL 新制备的

0.1 mol/L 的氯化铜溶液搅拌 30 min,使其均匀分散于溶液中,然后加入 10 mL 浓度为 0.1 mol/L 的硼氢化钠溶液,继续搅拌 30 min,待其充分反应,使铜完全转换为 Cu-NPs;随后将混合溶液置于离心机中分离溶液与 Cu-NPs/CNT 粒子,将分离出的 Cu-NPs/CNT 颗粒分别分散在甲醇和水中离心两次.将分离出的 Cu-NPs/CNT 颗粒重新分散于 40 mL 纯水中,加入 3 mL 壳聚糖混合溶液,将混合液放入超声清洗机超声处理 5 min 后,搅拌 30 min,最终得到用于实验的 Cu-NPs/CNT 复合溶液.部分实验流程图如图 3 所示.最后利用浸渍提拉法将制备好的 Cu-NPs/CNT 镀在光纤 SPR 传感器的金膜上,实现对硝酸根浓度的测量.浸渍后,将探头在 90 ℃ 的条件下进行退火处理.将制备好的传感器接入测量系统,进行硝酸根浓度测量实验,实验中采用的待测溶液为不同浓度的硝酸钠溶液.

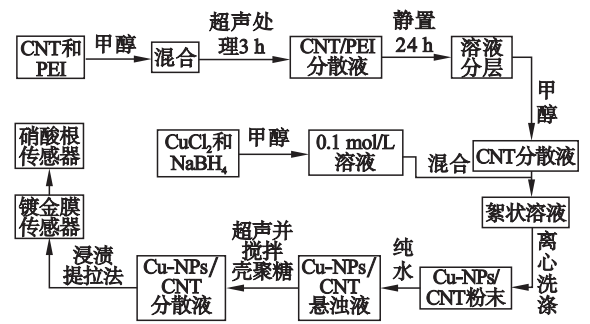


图 3 部分 Cu-NPs/CNT 纳米材料制备流程图
Fig. 3 Process of preparing Cu-NPs/CNT nanocomposites

实验结果如图 4 所示,随着硝酸根浓度 c 的增加(纯水 $\sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L),SPR 的谐振波长发生红移,如图 4a 所示,漂移量 $\Delta\lambda$ 为 21 nm.这是由于随着硝酸根浓度的升高,反应产生更多的氨气,CNT 的折射率增大,导致谐振波长发生移动.硝酸根浓度与谐振波长关系如图 4b 所示,其中纯水浓度为 0,不能进行取对数运算,故舍弃该数据点.这与前文理论一致.与涂覆 Cu-NPs/CNT 的光纤 SPR 传感器相比,未涂覆 Cu-NPs/CNT 的光纤 SPR 传感器对硝酸根浓度的变化无明显响应,证实了 Cu-NPs/CNT 敏感材料可以实现对硝酸根浓度的测量.

2.2 传感器性能优化

上节实验表明,涂覆 Cu-NPs/CNT 的光纤 SPR 传感器可以实现对硝酸根浓度的测量.浸渍提拉法镀膜过程中,浸渍时间越长,附着在传感区域的敏感材料越多;提拉次数越多,一方面可以保

证增加敏感区域的敏感材料,另一方面可以获得更加均匀的敏感膜.为了提高传感器的灵敏度和稳定性,后面将研究浸渍时间和提拉次数对传感器性能的影响.

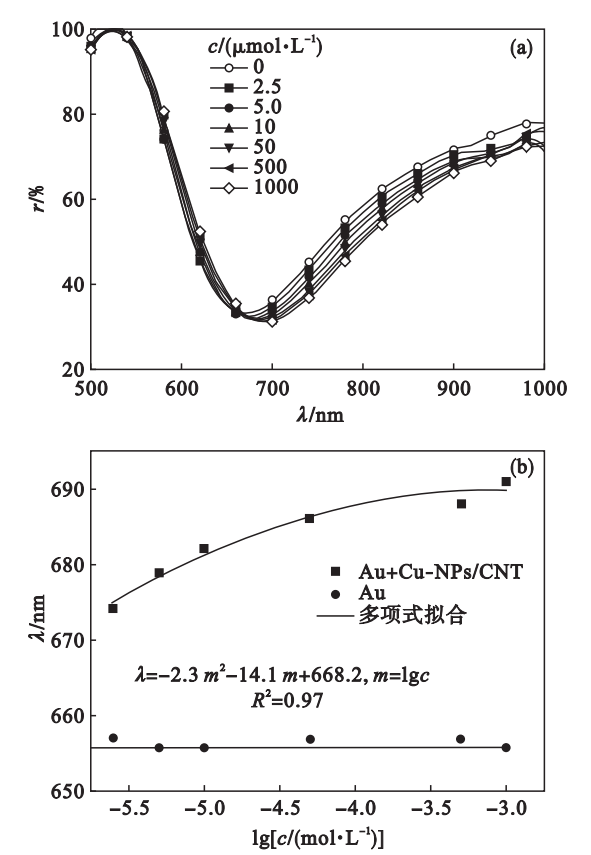


图 4 硝酸根测量实验图谱
Fig. 4 Experimental spectrum of nitrate concentration measurement

首先,制备一批参数相同的反射式探头,然后将其一起放置于 JS-1600 小型离子束溅射仪中,一次性制备镀有金膜的探头,保证各个探头的特性差异尽可能地小.然后,改变浸渍提拉镀膜的浸渍时间,用浸渍时间不同的探头分别测试实验中配置的硝酸钠溶液,读出其最低浓度与最高浓度之间的 SPR 波谱漂移量,据此得到最优的镀膜时间.实验中每次提拉后需要在 90 ℃ 条件下对探头进行退火处理.首先进行单次浸渍提拉,浸渍时间从 5 min 逐次延长至 30 min,结果如图 5a 所示:当浸渍时间为 20 min 时,传感器的谐振波长漂移量最大,为 25 nm.随后进行多次提拉实验,保持每次浸渍时间都为 20 min,考虑实验的耗时,提拉次数最大选为 3 次,实验结果如图 5b 所示:当每次浸渍时间相同时,增加提拉次数可以使传感器具有更高的灵敏度,谐振波长漂移量更大.当浸渍时间为 20 min、提拉次数为 3 次时,实验图谱如图 5c 所示,该传感器的谐振波长漂移量为 37 nm.

实验结果发现,当浸渍时间为 20 min、提拉次数为 3 次时,所制备的传感探头(探头 2)在浓度测量区间内最大波谷漂移量为 37 nm,相对于 2.1 节所述探头(探头 1)最大漂移量 21 nm 有所提高.图 6a 给出此时传感器的灵敏度曲线,其中硝酸根浓度与谐振波长的关系可以表示为

$$\lambda_2 = -2.89m^2 - 14.70m + 678.72. \quad (1)$$

式中 m 为硝酸根浓度的对数, $m = \lg c$. 为了得到更好的线性关系,取低浓度区间的数据点进行线性拟合,结果如图 6b 所示,这时硝酸根浓度与谐振波长的关系为

$$\lambda_2 = 14.14m + 750.16. \quad (2)$$

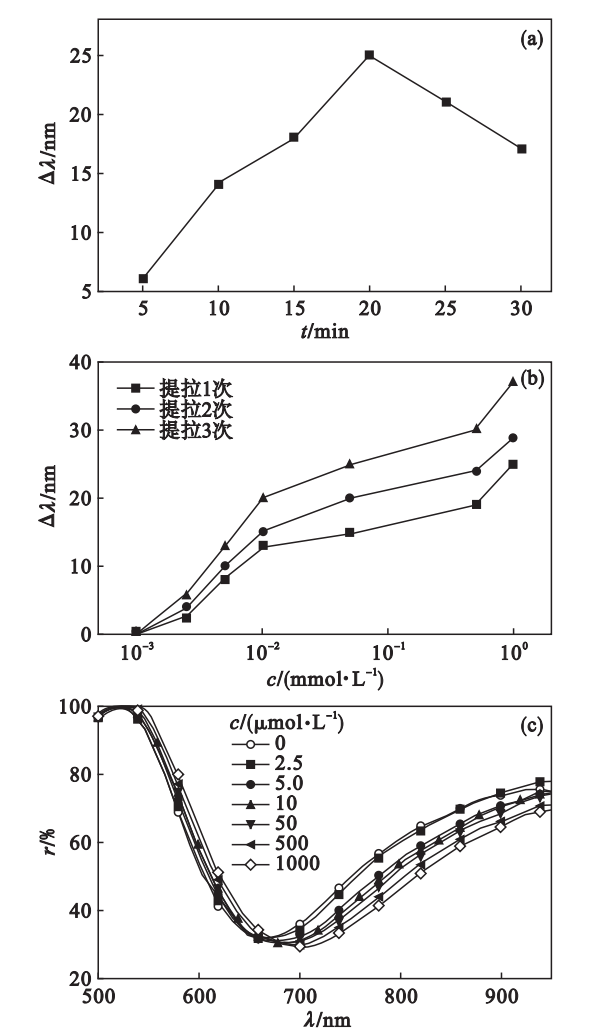


图 5 探头优化图谱

Fig. 5 Experimental spectrum of probe optimization

为了测试传感器在长时间测量下的稳定性,对传感器进行了稳定性测量实验.待测液体选择纯水,每隔 10 min 记录一次测试图谱,总共记录了 10 组数据,其稳定性测试结果如图 7a 所示.得到了不同时间下的谐振波长图谱,如图 7b 所示,发现其漂移量在 1 nm 以内,测试结果表明系统有很好的稳定性.

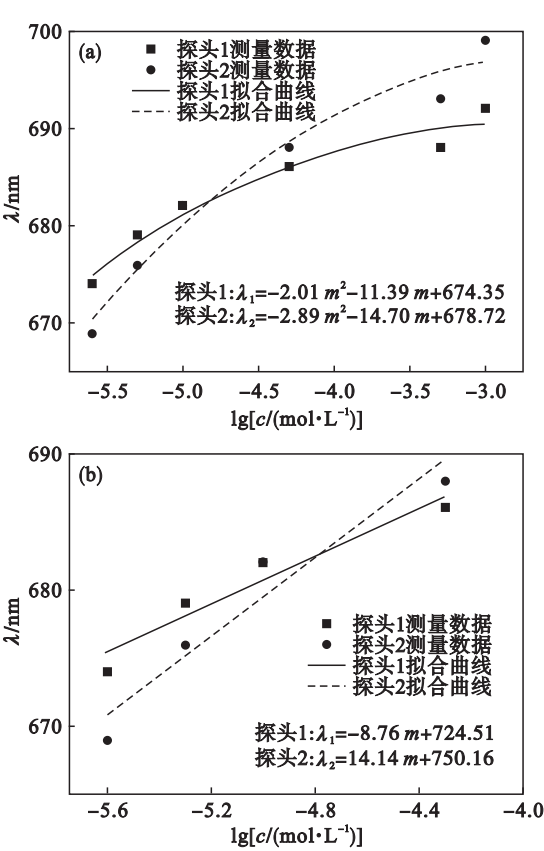


图 6 硝酸根浓度测量灵敏度曲线

Fig. 6 Sensitivity curve of nitrate concentration measurement

(a) —二次拟合; (b) —线性拟合.

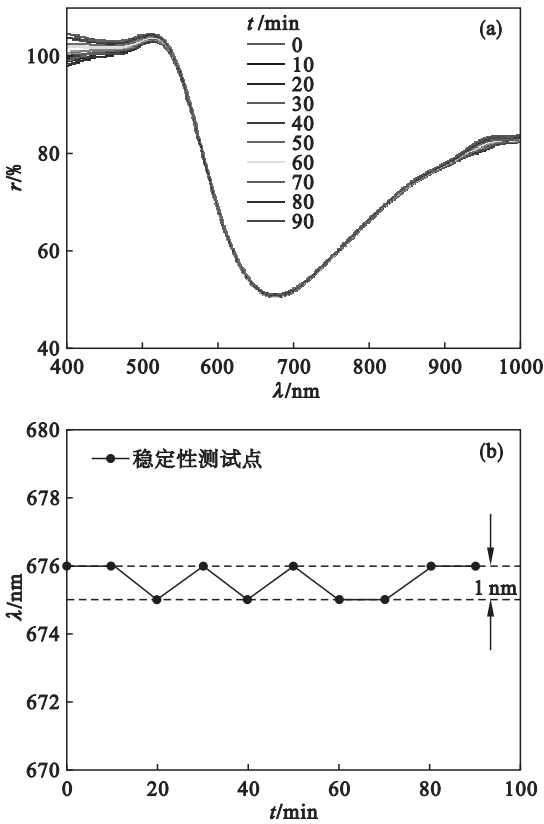


图 7 探头稳定性测试实验

Fig. 7 Experiment of probe stability measurement

3 结 论

- 1) 本文提出一种反射式光纤 SPR 传感器,用以测量硝酸根浓度. 传感器探头采用单模光纤和多模光纤熔接而成,利用离子溅射仪将其镀上金膜以产生 SPR 效应.
- 2) 使用 Cu-NPs/CNT 作为敏感材料涂敷在单模光纤外的金膜区域来实现硝酸根浓度测量.
- 3) 对制备好的传感器进行性能测试,发现该传感器在低浓度区间具有线性测量灵敏度,达到了 $14.14\text{ nm/lg}[c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})]$,而且该传感器具有良好的稳定性.
- 4) 这种反射式的光纤 SPR 硝酸根浓度传感器将在生物医学、环境监测等许多领域具有广泛的应用前景.

参考文献：

[1] Wakida F T, Lerner D N. Non-agricultural sources of groundwater nitrate; a review and case study [J]. *Water Research*, 2005, 39(1) : 3 – 16.

[2] Arenas-Sánchez A, Rico A, Vighi M. Effects of water scarcity and chemical pollution in aquatic ecosystems; state of the art [J]. *The Science of the Total Environment*, 2016, 572 : 390 – 403.

[3] Sevda S, Sreekishnan T R, Pous N, et al. Bioelectroremediation of perchlorate and nitrate contaminated

water; a review [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 255 : 331 – 339.

[4] 帕丽. 浅述硝酸盐对人体健康的危害 [J]. 计量与测试技术, 2009, 36(12) : 71 – 72.

(Pa Li. Elementary introduction about nitrate' s harm to people' s health [J]. *Metrology & Measurement Technique*, 2009, 36(12) : 71 – 72.)

[5] Horioka Y, Kurata S, Ito K. Simultaneous and selective determination of nitrite, nitrate and phosphate ions in seawater by ion chromatography [J]. *Bunseki Kagaku*, 2014, 63(8) : 657 – 663.

[6] Nóbrega L N N, Magalhães L O, Fonseca A. A urethane-acrylate microflow-analyzer with an integrated cadmium column [J]. *Microchemical Journal*, 2013, 110 : 553 – 557.

[7] Manea F, Remes A, Radovan C, et al. Simultaneous electrochemical determination of nitrate and nitrite in aqueous solution using Ag-doped zeolite-expanded graphite-epoxy electrode [J]. *Talanta*, 2010, 83(1) : 66 – 71.

[8] Wolfbeis O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(12) : 4269 – 4283.

[9] Yong W. Novel optical fiber SPR temperature sensor based on MMF-PCF-MMF structure and gold-PDMS film [J]. *Optics Express*, 2018, 26(2) : 1910 – 1917.

[10] Manivannan S, Saranya A M, Renganathan B, et al. Single-walled carbon nanotubes wrapped poly-methyl methacrylate fiber optic sensor for ammonia, ethanol and methanol vapors at room temperature [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 171/172 : 634 – 638.

[11] Lin K C, Lin Y C, Chen S M. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on multi-walled carbon nanotubes decorated with nickel and copper nanoparticles [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 96 : 164 – 172.

(上接第 1074 页)

[4] Sengupta M, Habte A, Gueymard C, et al. Best practices handbook for the collection and use of solar resource data for solar energy applications [R]. Golden, CO: National Renewable Energy Lab(NREL), 2017.

[5] Jiang L, Hua Y, Ma C, et al. SunChase; energy-efficient route planning for solar-powered EVs [C] // 2017 IEEE 37th International Conference on Distributed Computing Systems (ICDCS). New York : IEEE, 2017 : 383 – 393.

[6] Whitley D. A genetic algorithm tutorial [J]. *Statistics and Computing*, 1994, 4(2) : 65 – 85.

[7] Falkenauer E. Genetic algorithms and grouping problems

[M]. New York : Wiley, 1998.

[8] Grnwald P D, Myung I J, Pitt M A. Advances in minimum description length: theory and applications (neural information processing) [M]. Cambridge : The MIT Press, 2005.

[9] Lee J G, Han J, Li X. Trajectory outlier detection; a partition-and-detect framework [C] // 2008 IEEE 24th International Conference on Data Engineering (ICDE). New York : IEEE, 2008 : 140 – 149.

[10] Lee J G, Han J, Whang K Y. Trajectory clustering; a partition-and-group framework [C] // Proceedings of The 2007 ACM SIGMOD International Conference on Management of Data. Beijing : ACM, 2007 : 593 – 604.