

386-390

利用物质反常色散实现浓度选择性测量*

张季熊 周佐平[√] 方渝东

(华南理工大学应用物理系, 广东, 广州, 510641)

0657.91

A

摘要 提出一种有助于提高溶液浓度的选择性测量的新传感方法, 讨论了这种方法的理论依据物质反常色散, 分析了具有吸收谱的物质复折射率随波长变化的关系, 研究了反射率的衰减及衰减全反射现象, 实验表明这种传感方法是可行的.

关键词 反常色散, 浓度测量, 复折射率, 反射率, 溶液

引言

目前的溶液浓度检测方法多为取样检测, 在线的均为无选择性检测. 为了控制生产过程, 监测产品的质量和产量, 提高效益, 如何实现有选择性的在线检测已成为溶液浓度测试方法中的一个重要课题^[1,2]. 本文介绍利用物质在与光相互作用时所出现的反常色散现象, 实现溶液浓度选择性测量的新方法.

14

1 传感方法的理论依据

1.1 物质的色散与吸收

根据光的色散理论, 反常色散区域的出现与物质对光的吸收有关, 其特点如下: (1) 产生反常色散波段的位置与具体的物质有关; (2) 在反常色散区域内, 折射率随着入射波长的增大而变大; (3) 折射率在这个狭窄的波段范围内有明显的变化; (4) 在此区域内会出现吸收峰值. 从以往的研究中得知^[4], 液体浓度与折射率之间存在一定的联系, 据此可以利用物质反常色散现象中所表现出来的折射率变化规律来达到浓度测量的目的.

1.2 反常色散区域中物质折射率的表达式

对光有吸收的物质的折射率可以用复数表示为

$$n = n' + jn'' \quad (1)$$

式(1)中 n' 为折射率, n'' 表示物质的消光系数, n' 和 n'' 的关系可由 Kramers-Kronig 关系式表示^[3]. 如果以能量为自变量, 则

$$n'(e) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{e' n''(e')}{e'^2 - e^2} de' \quad (2)$$

式(2)中 P 代表柯西积分主值, $e = \hbar\omega$ 表示光子能量, n'' 可以用光吸收系数 $a(e)$ 表示为

* 国家自然科学基金和广东省自然科学基金资助项目
本文1995年7月18日收到, 修改稿1995年2月5日收到

$$n''(e) = \frac{hc}{4\pi e} a(e), \quad (3)$$

将式(3)代入式(2),得到

$$n'(e) - 1 = \frac{hc}{2\pi^2} P \int_0^\infty \frac{a(e')}{e'^2 - e^2} de', \quad (4)$$

从式(4)可知,如果吸收光谱已知,原则上说就可以求出折射率和色散关系.假设物质吸收曲线如图1所示,并近似认为物质在吸收带外的吸收系数为常数,即当 $0 < \lambda < \lambda_a$ 时, $a(e') = a_a$; 当 $\lambda_b < \lambda < \infty$ 时, $a(e') = a_b$. λ_a 和 λ_b 分别为吸收带的上限和下限.对(4)式的处理,在吸收带外可直接积分,在吸收带内可采用分段线性插值法,最终求出复折射率的实部为

$$n'(e) = 1.0 + M + N + \sum_{i=0}^{n-1} \frac{hc}{2\pi^2} [A_i \cdot B_i + C_i \cdot D_i], \quad (5)$$

式(5)中

$$M = \frac{Hca_b}{4\pi^2 e} \ln \frac{e - e_b}{e + e_b},$$

$$N = \frac{hca_a}{4\pi^2 e} \ln \frac{e_a - e}{e_a + e},$$

$$A_i = \frac{\alpha_{i+1} - \alpha_i}{e_{i+1} - e_i},$$

$$B_i = \ln \frac{e_{i+1} + e}{e_i + e},$$

$$C_i = [A_i \cdot (e - e_i) + \alpha_i],$$

$$D_i = \int_{e_i}^{e_{i+1}} \frac{de'}{e'^2 - e^2}.$$

例如,在对一种食品色素亮蓝测得吸收曲线后(见图2),将有关值代入自编的求解 $n'(e)$ 和 $n''(e)$ 的程序运算,并给出折射率的实部和虚部随波长的分布(见图3),其结果与预期的曲线形式符合.

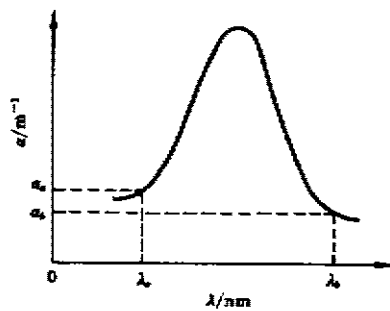


图1 物质的吸收曲线
Fig.1 Absorption spectrum of matter

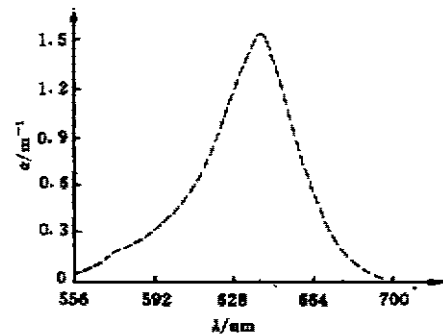


图2 色素亮蓝的吸收光谱曲线
Fig.2 Absorption spectrum
of Brilliant Blue

1.3 有光吸收的物质表面的衰减反射

光线从一种媒质(n_1)射向另一媒质(n_2)时,在界面上会发生反射现象,其系数由菲涅文公式表示,如果第二种媒质为各向同性的吸收媒质,则反射系数不仅与人射角有关,而且还与媒质的折射率(浓度)有关.另外,如果 $n_2 > n_1$,且当入射角 θ_i 大于临界角 θ_c 时,则会出现衰减全反射现象,这时的全反射率小于1.引入一个复数

$$\gamma = \frac{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2'^2}}{n_1 \cos \theta_1} = \gamma_r + j\gamma_i,$$

则偏振在垂直方向的反射率可写成

$$R_{\perp} = \frac{(1 - \gamma_r)^2 + \gamma_i^2}{(1 + \gamma_r)^2 + \gamma_i^2} \approx 1 - \frac{4\gamma_i}{1 + \gamma_r^2},$$

在一次全反射后的衰减可写成

$$1 - R_{\perp} = 4\gamma_i / (1 + \gamma_r^2);$$

同样,可求得偏振在平行方向的一次全反射衰减

$$1 - R_{\parallel} = \frac{4\gamma_i \left(\frac{n_1}{n_2'}\right)^2}{1 + \gamma_r^2 \left(\frac{n_1}{n_2'}\right)^4}.$$

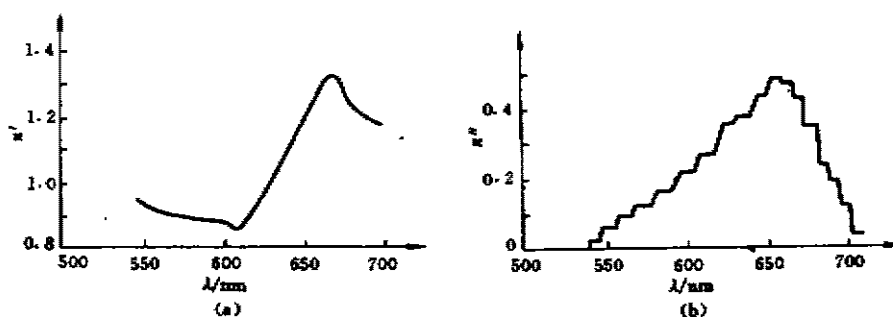


图3 色素亮蓝的复折射率与波长关系
(a)实部 (b)虚部

Fig. 3 Dependence of real and imaginary parts of complex refractive index on wavelength for Brilliant Blue
(a)real part (b)imaginary part

2 测量系统与实验结果

从以上的讨论可见,只要根据待测物质的折射率峰值波长选择光源,利用光在光波导内的反射衰减性质,就可能实现对溶液浓度的测量.为此,我们设计了一个实验装置.该装置由光源、传输部份、光接收三个单元构成,其核心部份是一个双波长液芯光波导传输系统.由光源发出的宽频带光线经特定的滤光片后,选出两种波长的光波(一个为测量波长 λ_1 ,另一个为参比波长 λ_2),分别通过传输系统后,在输出端被光探测器接收和处理,从而实现双波长检测,得出与浓度变化相对应的物理量值.

本实验以色素亮蓝为待测对象.根据上述原理选择 $\lambda_1 = 632\text{nm}$, $\lambda_2 = 571\text{nm}$,在这两个波长处,亮蓝所显示的折射率分别为 n_{11} 和 n_{12} .液芯的选择原则要使其吸收波长远离 λ_1 和 λ_2 ,在这两个波长处的折射率基本不变,可用同一数值 n_2 表示,且 n_2 要大于 n_{11} 和 n_{12} .这样,才能够使光线在波导里的轨迹以全反射或接近全反射的形式传输.另外,为保证测量结果的

稳定可靠,采用了相应措施,尤其是对光源的选择上,以较高精度的稳压电源为光源提供电压,光源本身的工作特性(如频带宽度,稳定性等)较好.

具体的实验方法是在纯净的水中,掺入不同浓度的色素亮蓝,分别用两种波长 λ_1 和 λ_2 入射,记录下在掺入亮蓝前后波导输出端电压改变的绝对值.为消除由于光源中不同波长的强度差别、滤光片的透射率不同以及其它因素对电压绝对值大小的影响,我们采用了两种波长的电压改变的相对值之差作为研究浓度变化的参考量值.经过多次测量,实验数据的处理结果如表 1 所示,浓度与电压改变相对值之差的关系如图 4 所示.表 1 中的 ΔV 表示电压改变绝对值, $\Delta V'$ 表示电压改变相对值, $\Delta V''$ 表示电压改变相对值之差.以上结果的重复性较好,根据较长时间观察,在浓度不变情况下,电压测量波动范围为 $\pm 0.01\text{mV}$,系统浓度测量不确定度小于 5%.对实验数据的分析表明,以测量波长入射光波导后,电压的改变明显大于以参比波长入射后的结果,这说明,以反常色散的原理来构思的这种测量方法是可行的,以光的反射衰减作为手段来研究浓度的变化也是可行的.

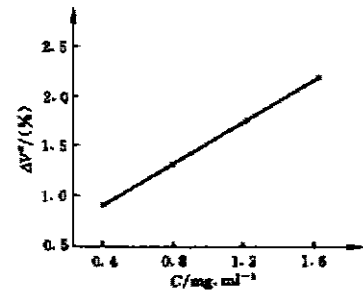


图 4 浓度与电压改变相对差值的关系

Fig. 4 Dependence of density on $\Delta V''$

表 1 色素亮蓝溶液浓度测量结果

Table 1 density measurement of Brilliant Blue solvent

色素亮蓝浓度(mg/ml)		0.4	0.8	1.0	1.2
ΔV (mV)	$\lambda_1=632\text{nm}$	0.023	0.034	0.045	0.052
	$\lambda_2=571\text{nm}$	0.004	0.006	0.008	0.009
$\Delta V'$ (%)	$\lambda_1=632\text{nm}$	2.18	3.22	4.26	4.93
	$\lambda_2=571\text{nm}$	1.25	1.87	2.50	2.81
$\Delta V'' = \Delta V'_1 - \Delta V'_2$ (%)		0.93	1.35	1.76	2.12
$\Delta V''_{\text{干扰}} = \Delta V'_{1\text{干扰}} - \Delta V'_{2\text{干扰}}$ (%)		0.90	1.37	1.74	2.10

本测试方法的一个重要优点是能够进行抗干扰测量,为了检验该方法对悬浮物的抗干扰能力,我们在色素亮蓝水溶液中加入 4.0% 的纯牛奶作为待测溶液,按上面所述的实验方法进行测量,记录下在 λ_1 和 λ_2 两种波长处电压改变的相对值后求得它们的差值如表 1 中的第 5 行所示.由表 1 可见,在加入 4.0% 的牛奶后,虽然引入了一定的干扰,但是由于物质的吸收对波长的选择性,以及使用了双波长检测方法,使得抗干扰能力得到提高,电压改变相对值的差值没有发生太大的变化,仍然能够反映待测物的浓度.

3 结 语

根据理论上的分析和实验的验证,这种新方法具有如下特点:

(1) 将分析测试领域中先进的双波长检测方法与有发展前途的光波导传感方法结合起来,综合了两方面的优点.

(2) 充分利用物质反常色散区域中折射率与测量波长的明显变化关系,对不同的物质选择不同的测量波长,从而为选择性测量奠定基础.

(3) 利用光与物质作用时出现的反射率的衰减现象,以光波导中反射光能量的变化作为研究对象,与一般的双波长方法有所区别.通常的双波长方法是以透射光的变化进行测量,如果溶液浓度稍大,会使光信号衰减很大,因此对接收器的灵敏度有很高要求而使得测量设备繁杂价贵,本实验的测量方法有可能用较简单的设备实现较宽范围的浓度测量.

(4) 本测量方法所具有的较强的抗干扰能力、适合快速测量等特点,对于实现非纯溶液的在线检测具有十分重要的意义.

尽管由于存在多种因素的影响,例如波导的结构,光源的稳定性,光电检测微弱信号的能力等,实验还未达到理想情况,但随着实验装置和实验方法的改进,提高选择能力及灵敏度,这种新的测试方法将具有广阔的应用前景.

参考文献

- 1 Mehat J M. *Applied Optics* 1990;29(5):1924
- 2 周佐平,林 为. *红外与毫米波学报*, 1993;12(6):452~458
- 3 方俊鑫,陆 栋. *固体物理学*(下册),上海,上海科学技术出版社,1980:100
- 4 麦咏贤,周佐平,范仕良. *红外与毫米波学报*, 1995;14(2):151~155

ANOMALOUS DISPERSION OF MATTER USED TO REALIZE THE SELECTIVE DETECTION IN DENSITY*

Zhang Jixion Zhou Zuoping Fang Yudong
(*Applied Physics Department, South China University of Technology,
Guangzhou, Guangdong 510641, China*)

Abstract A new sensing method was presented, which is advantageous for selective detection of liquid density. The anomalous dispersion which is the theoretical basis of the new sensing method was discussed. The dependence of complex refractive index of matter having absorption band on wavelength was analyzed. The attenuation of reflectivity and the attenuated total reflection were studied. Initial experiments show that the sensing method is feasible.

Key words anomalous dispersion, density detection, complex refractive index, reflectivity.

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Natural Science Foundation of Guangdong Province of China