

基于表面等离子体共振的海水中铜离子原位检测研究

丁忠军 邱士闻 李洪宇 李德威

Research on in-situ detection of copper ions in seawater based on surface plasmon resonance

DING Zhongjun, QIU Shiwen, LI Hongyu, LI Dewei

引用本文:

丁忠军, 邱士闻, 李洪宇, 等. 基于表面等离子体共振的海水中铜离子原位检测研究[J]. 应用光学, 2025, 46(6): 1361–1368. DOI: 10.5768/JAO202546.0601002

DING Zhongjun, QIU Shiwen, LI Hongyu, et al. Research on in-situ detection of copper ions in seawater based on surface plasmon resonance[J]. Journal of Applied Optics, 2025, 46(6): 1361–1368. DOI: 10.5768/JAO202546.0601002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.5768/JAO202546.0601002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

螺旋形塑料光纤表面等离子体共振折射率传感器

Plasmon resonance refractive index sensor of spiral-shaped plastic optical fiber surface

应用光学. 2023, 44(1): 226–233 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0108002>

基于PDMS薄膜的等离子体光栅仿真分析

Simulation analysis of plasma grating based on PDMS thin films

应用光学. 2021, 42(2): 371–376 <https://doi.org/10.5768/JAO202142.0208002>

等离子体光学加工关键技术研究现状

Research status of key technologies in plasma optics fabrication

应用光学. 2022, 43(3): 359–374 <https://doi.org/10.5768/JAO202243.0309001>

一种检测弱磁场的光纤传感器的研究与仿真

Research and simulation of fiber sensor for weak magnetic field detection

应用光学. 2024, 45(4): 873–878 <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0408002>

数字图像相关方法检测铜/铝复层材料应变研究

Strain detection of copper/aluminum clad material based on digital image correlation method

应用光学. 2023, 44(3): 586–594 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0303003>

45° 光纤微反射镜聚焦离子束加工及多轴位移检测研究

Research on focused ion beam processing of 45 optical communication fiber mirror and multi-axis displacement detection

应用光学. 2021, 42(3): 557–564 <https://doi.org/10.5768/JAO202142.0308001>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

文章编号: 1002-2082 (2025) 06-1361-08

引用格式: 丁忠军, 邱士闻, 李洪宇, 等. 基于表面等离子体共振的海水中铜离子原位检测研究 [J]. 应用光学, 2025, 46(6): 1361-1368.

DING Zhongjun, QIU Shiwen, LI Hongyu, et al. Research on in-situ detection of copper ions in seawater based on surface plasmon resonance[J]. Journal of Applied Optics, 2025, 46(6): 1361-1368.



在线阅读

基于表面等离子体共振的海水中 铜离子原位检测研究

丁忠军^{1,2}, 邱士闻^{1,2}, 李洪宇¹, 李德威^{1,2}

(1. 山东科技大学 海洋科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 国家深海基地管理中心, 山东 青岛 266237)

摘 要: 铜离子 (Cu^{2+}) 作为海洋中的关键微量金属元素, 其体积质量变化对反映海洋生态环境和勘探深海矿产资源具有重要意义。为实现对海水中 Cu^{2+} 的高效、高特异性监测, 构建了一种基于表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, SPR) 技术的铜离子传感器。该传感器通过壳聚糖分子对金膜表面进行修饰, 提高了对 Cu^{2+} 的选择性识别能力, 同时, 结合线性 CCD 阵列实现了 SPR 信号的高分辨率检测。实验结果表明, 该传感系统在复杂海水环境中表现出优异的灵敏度、选择性及稳定性, 能够实现 Cu^{2+} 的快速、原位及在线监测。该技术不仅为海洋 Cu^{2+} 的常规监测提供了有效手段, 也为深海富铜结壳、热液矿床等矿产资源的分布勘探提供了重要技术支撑。

关键词: 表面等离子体共振; 铜离子; 壳聚糖; 原位探测; 深海矿产资源

中图分类号: TN29; P716.42

文献标志码: A

DOI: 10.5768/JAO202546.0601002

Research on in-situ detection of copper ions in seawater based on surface plasmon resonance

DING Zhongjun^{1,2}, QIU Shiwen^{1,2}, LI Hongyu¹, LI Dewei^{1,2}

(1. School of Ocean Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. National Deep Sea Center, Qingdao 266237, China)

Abstract: Copper ion (Cu^{2+}) is a key trace metal in the ocean, and its mass concentration variation not only reflects the environmental status of marine ecosystems but also serves as an important geochemical indicator for deep-sea mineral exploration. To achieve efficient and selective detection of Cu^{2+} in seawater, a Cu^{2+} sensor based on surface plasmon resonance (SPR) technology was developed in this study. The sensor utilized a chitosan-modified gold film to enhance the selective binding of Cu^{2+} , and incorporated a linear CCD array for high-resolution acquisition of SPR signals. Experimental results demonstrated that the system exhibits excellent sensitivity, selectivity, and stability in complex seawater environment, enabling rapid, in-situ, and real-time detection of Cu^{2+} . This technique not only provides a novel approach for routine monitoring of Cu^{2+} in marine environment, but also offers an effective tool for the in-situ exploration of deep-sea mineral resources such as copper-rich crusts and hydrothermal deposits.

Key words: surface plasmon resonance; copper ion; chitosan; in-situ detection; deep-sea mineral resources

收稿日期: 2025-07-30; 修回日期: 2025-10-03

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC2802100); 山东省重点研发计划 (2020JMRH0101); 青岛市自然科学基金 (24-4-4-zrij-127-jch)

第一作者: 丁忠军, E-mail: dzj@ndsc.org.cn

通信作者: 邱士闻, E-mail: sdustqsw@163.com

引言

海洋面积约占据了地球面积的 71%, 包含着地球上 99% 的可生存空间, 但仅有不到 10% 的海洋资源被开发。海水资源的开发和使用对人类社会发展和解决目前陆上自然资源枯竭等问题有着巨大作用。目前, 90% 的海洋化学参数仍局限于基础物理参数 (conductivity temperature depth, CTD) 采集, 重要金属离子、溶解气体及有机物的定量分析仍需依赖耗时 14 到 21 天的样品运输与实验室质谱检测, 对海底资源动态评估与生态环境预警能力制约严重。

传统海洋矿产资源 (如多金属结核、富钴结壳、多金属硫化物等) 的成分分析通常依赖载人潜水器或水下机器人采样, 并在实验室进行后续检测, 此过程不仅成本高昂, 且样品处理繁琐, 难以实现原位、实时监测。表面等离子体共振 (surface plasmon resonance, SPR) 技术因具备对界面折射率微小变化 (灵敏度可达 10^{-7} 量级) 响应的能力, 检测限可低至 nmol/L 甚至 pmol/L, 且具有无需标记, 可原位、定量与微量检测等优势, 正逐步展现出其在海洋探测领域中的巨大应用潜力。

目前, SPR 技术在海洋探测领域的应用主要集中于环境参数监测 (如盐度、温度、溶解气体等) 与海洋生物检测 (如藻类毒素、微生物及生物标志物) 等方向。国外在 SPR 传感器海洋应用方面的研究起步较早。1992 年, TSENG SM 等^[1]采用光纤型 SPR 传感器通过测量折射率实现溶液盐度检测; GENTLEMAN D J 等^[2]研制的新型 SPR 传感器, 通过在传感区域镀 2 nm 铬膜与 50 nm 金膜, 将盐度检测灵敏度提升至新量级, 但未考虑温度对测量的潜在影响; CAMPBELL K 等^[3]研发的微流控装置含 16 个检测通道, 可同时检测 4 种藻类毒素 (ng/mL 级体积质量范围); MCNAMEE S E 等^[4]进一步用该装置检测了欧洲海域海水样本中的毒素; 2024 年, 美国首次展示了一种基于 SPR 传感器的水下自主移动采样分析系统, 用于测量蓝藻微囊藻毒素 (pMC)^[5]。近年, 国内学者也逐渐开始关注 SPR 技术在海洋领域的应用, YU Q 等^[6]利用单克隆抗体抑制检测法, 在蛤蜊提取物中检测多莫酸, 其检测下限低至 0.1 ng/mL; ZHAO Y 等^[7]通过在 SPR 传感器金膜不同部位涂覆两种感光材料, 形成 3 个敏感区域, 该反射式光纤型 SPR 传感器首次实现了海水温度、盐度、压力 3 个参数的同时测量。

针对现有海洋矿产资源探测方法存在无法原位探测、样本处理复杂和检测成本高等问题, 本研究将壳聚糖分子层固定于 SPR 传感器的金膜表面, 构建具有 Cu^{2+} 识别能力的功能化传感界面, 分别进行等离子水和海水介质下不同体积质量 Cu^{2+} 的实验对比分析, 建立 SPR 信号偏移量与 Cu^{2+} 体积质量的定量关系模型。本研究致力于开发一种适用于海洋环境的 Cu^{2+} 检测技术, 提出了一种基于 SPR 技术的探测海水中 Cu^{2+} 的新方法, 对于多金属结核、富钴结壳、多金属硫化物等海洋矿产资源探测有重要意义。

1 理论依据

1.1 表面等离子波理论

表面等离子波 (surface plasmon wave, SPW) 又译为表面等离子激元或表面电磁波, 是一种沿金属和介质界面传播的表面电磁波。当入射光以特定角度入射时, 其水平方向的波矢量 (transverse magnetic, TM) 与金属/介质界面的表面等离子波矢量相匹配, 自由电子吸收此波长光波的能量, 从而激发 SPR 现象。

空间传播的光与 SPW 发生耦合需要特定配置方式。20 世纪 70 年代, OTTO A^[8] 和 KRETSCHMANN E^[9] 的研究工作引起了 SPR 技术研究的热潮。Otto 型和 Kretschmann 型都是利用全内反射形成的倏逝波。Otto 型金属和反射表面存在几十纳米的介质间隙, 如图 1(a) 所示, 入射光在高折射率的棱镜与金属膜的界面处入射, 满足特定的入射角和波长条件时会激发金属薄膜的表面等离子波。Otto 型配置需要较高的入射角和精确的光学对准, 在实际应用中较为复杂。如图 1(b) 所示, Kretschmann 型通过在棱镜底部沉积一层薄薄的金属膜来激发 SPR 效应, 是应用最广泛的配置形式。在两种倏逝波耦合方式中, 激发 SPR 的必须为 P 偏振光, 当光线倾斜地照射在介质表面时, 会构成一个由入射光线与界面法线所形成的入射平面。入射光波的电场可分解为两个相互正交的分量: 一类位于入射平面内, 称为横磁波 (transverse magnetic, TM), 亦称为 P 偏振光; 另一类垂直于入射平面, 与界面平行的分量则为横电波 (transverse electric, TE), 即 S 偏振光。对于 P 偏振光, 其电场振动方向始终处于入射平面内, 但并非完全垂直于界面。当 P 偏振光以一定角度入射至金属-介质

界面时, 其电场在界面法线方向上具有非零分量, 该分量能够在界面处激发表面电荷振荡, 并形成倏逝波场, 从而激发局域于界面的表面等离子体波。此外, 如图 1(c)所示, 当光照射到粗糙的金属表面同样能够与 SPW 发生耦合。

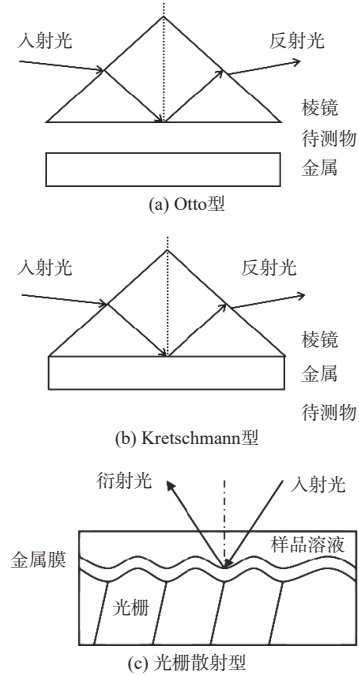


图 1 三种 SPR 传感器的模型图

Fig. 1 Models of three types of SPR sensors

电磁波发生共振的条件是 2 个波的频率和波矢相同。入射光和表面等离子体波都属于电磁波, 当光线从一个介质进入另一个介质时, 其频率保持不变, 因此产生的倏逝波的频率与入射光的频率相同。这种倏逝波能够在界面处激发出表面等离子体波。如图 2 所示, 当倏逝波与表面等离子体波在水平方向(即 x 轴方向, 与表面平行)的波矢实现匹配时, 二者之间将产生共振现象^[10]。

入射光的波矢为

$$k = \frac{\omega}{v_0} \quad (1)$$

$$v_0 = \frac{c}{n_0} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_0}} \quad (2)$$

$$k_x = k \sin \theta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_0} \sin \theta \quad (3)$$

式中: c 为真空中的光速; ω 为入射光的角频率; v_0 为电磁波在介质中的相速度; k_x 为波矢在 x 方向的分量; n_0 为介质折射率; ε_0 为介质的介电常数; θ 为入射光的入射角度。

利用 Maxwell 方程及其边界条件, 可以推导出

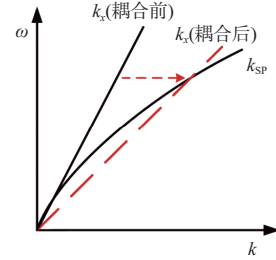


图 2 耦合前后光波波矢与表面等离子体波矢的关系^[10]

Fig. 2 The relationship between the optical wave vectors and surface plasmon polariton wave vectors before and after coupling

表面等离子体波在 x 轴方向(即与表面平行的方向)的波矢 k_{sp} 为

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

式中: ε_1 为金属的介电常数; ε_2 为样品的介电常数。

$$k_x = k_{sp} \quad (5)$$

$$\sin \theta_{spr} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_0 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}} \quad (6)$$

由式(6)可知, 共振角 θ_{spr} 是介质、金属以及样品介电常数的函数, 当介质和金属薄膜的材质确定时, 共振角仅与样品的介电常数相关。

在共振状态下, 入射光会与表面等离子体发生能量交换, 表面等离子体会吸收入射光的一部分能量。这种能量吸收会干扰界面处的光反射条件, 导致反射光的强度减弱, 并出现显著的衰减现象, 使反射光的强度降至最低点, 此时的反射率达到最低值。此外, 反射率会随着入射角的变化而变化, 当反射率降至最低点时对应的入射角被称为共振角。

1.2 SPR 传感器的检测方式

SPR 传感器的调制方法分为角度调制、波长调制、强度调制和相位调制, 本文采用角度调制法进行海洋 Cu^{2+} 体积质量检测。其原理为, 固定入射光波长, 通过改变入射角寻找反射光强度最小的共振角, 该共振角会随环境电介质折射率变化而偏移, 进而实现对 Cu^{2+} 体积质量的间接测量。

相较于其他 3 种调制方式, 角度调制系统结构相对简洁, 实验所采用的转台精度可达到 $10'$, 能够满足高精度角度调控需求, 可实现对共振角细微变化的精准捕捉。角度调制方式的共振信号也更加直观易检测, 结合线阵 CCD 等器件可实时记录反射光强度随角度的变化规律, 便于快速获取共振角信息, 契合 Cu^{2+} 体积质量检测的实时性需

求。角度调制系统无需复杂的光路校准即可稳定工作,有利于降低实验误差并提升检测重复性。

1.3 壳聚糖吸附机理

壳聚糖(chitosan, CTS)结构如图3所示,是甲壳素脱乙酰基后的产物,分子中带有大量活性基团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$)。当壳聚糖溶解于乙酸中时,葡萄糖胺的氨基($-\text{NH}_2$)会被质子化为 $-\text{NH}_3^+$ 。这种阳离子聚电解质容易与其他阴离子基团产生静电相互作用。在酸性环境中,大多数多糖通常呈中性或带负电。带正电的壳聚糖分子会与带负电的表面和阴离子系统相互作用,从而改变这些系统的物理化学特性,最终产生其独特的功能特性^[11]。

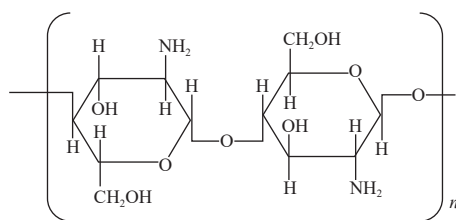


图3 壳聚糖分子结构

Fig. 3 Chitosan molecular structure

金属离子吸附领域的研究多聚焦于吸附性能的评估,包括对吸附容量、吸附效率及循环稳定性等指标的测定,而对吸附机理的深入探究相对较少。

金属离子的吸附过程往往涉及多种协同机制,溶液组成和 pH 值是其关键影响因素:一方面, pH 值会改变吸附材料活性基团的质子化程度,进而影响其与金属离子间的静电作用力;另一方面, pH 值变化会显著改变金属离子的存在形态,如水解、络合等过程,导致吸附机制的转变^[12-13]。

如图4所示,在近中性或弱碱性环境中,胺基中 N 原子的孤对电子可与金属阳离子发生配位键合。DOMARD A 研究^[14]指出,壳聚糖会与 Cu^{2+} 形成单一复合物,在 pH 低于 6.1 时,该复合物的结构接近 $[\text{CuNH}_2(\text{OH})_2]$ 。 Cu^{2+} 的配位圈中 4 个位点被水分子或 C3-羟基所占据。这一特性使得壳聚糖修饰的传感器在海水的弱碱性环境中可特异性结合 Cu^{2+} , 进一步印证了该方法对海洋 Cu^{2+} 检测的适用性。MONTEIRO O A C 等^[15]通过量热法进一步验证了该配位模式,明确 Cu^{2+} 与 3 个氧原子和 1 个氮原子键合,形成平面正方形或正四面体构型。SHAHG-OLI M 等^[13]借助电位滴定与电喷雾质谱技术研究发现, Cu^{2+} 可与壳聚糖四糖单元形成强螯合复合物,揭示了寡糖结构在金属配位中的重要性。

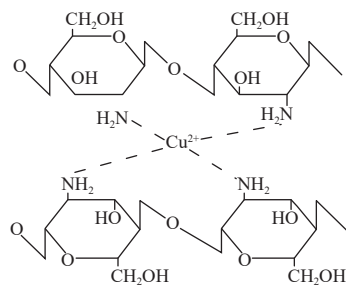


图4 Cu^{2+} 与壳聚糖胺基的螯合

Fig. 4 Chelation of Cu^{2+} with amino groups of chitosan

2 材料与方法

2.1 SPR 系统

图5所示为 SPR 测量的实验装置,该自制装置基于 Kretschmann 构型^[16-17]。本研究所构建的 SPR 传感系统以红光 LED 为光源,其发射中心波长为 $625 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ 。首先,光源发出的光束通过可调光阑和偏振片进行整形与偏振调控,以获得稳定的 TM 偏振光。经调整后的光束垂直入射至 K9 材质的直角棱镜斜面上,在金膜与介质界面处激发表面等离子共振现象。棱镜出射面的反射光经过折射后照射在高分辨率线性 CCD 阵列探测器上, CCD 探测到的光强信号通过 RS485 串行通讯接口传输至计算机终端进行实时采集与处理。系统通过精密步进电机控制旋转平台,实现光入射角度的可调扫描,并将每一帧 CCD 图像中反射光强的变化与当前扫描角度进行对应,以获得反射光强与入射角度之间的关系曲线。最终,计算机软件将采集到的信号与转台角度进行配对处理,生成完整的 SPR 共振角曲线,提取共振角信息并进行数据保存与后续分析。

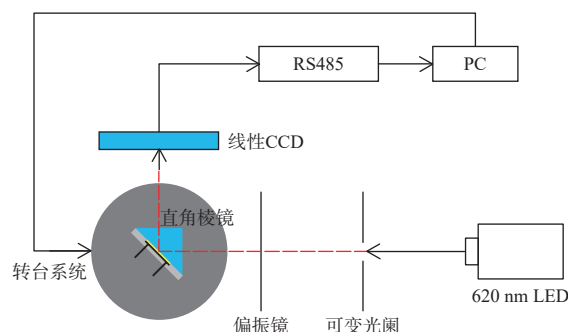


图5 角度调制型表面等离子体共振实验装置

Fig. 5 Experimental setup of angle-modulated SPR

为提高共振角获取的效率与精度,本实验采用“粗扫+细扫”的双阶段扫描策略。首先,在较宽角

度范围内进行初步扫描,以快速确定共振角的大致位置;随后,在初步确定的共振角附近选取较小的扫描区间,并提高角度分辨率,进行细致扫描,从而获得更高精度的共振角值。该方法兼顾了检测速度与数据准确性,确保了 SPR 信号分析的稳定性与可靠性。

2.2 感应薄膜制备

用于在金膜表面制备金属离子识别分子薄膜的铸膜溶液由以下成分组成:1%的乙酸溶液 50 mL,0.4 g 的壳聚糖,50%的戊二醛 0.05 mL。一边搅拌一边将壳聚糖少量多次加入乙酸溶液,直至完全溶解,如图 6 所示。再加入戊二醛溶液。利用旋涂法在基片上制备壳聚糖薄膜,滴胶量 0.2 mL。待壳聚糖溶液吸附在金膜上成膜后,自然风干 24 h^[18]。

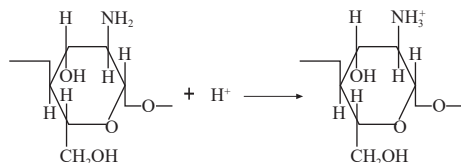


图 6 壳聚糖在酸中溶解

Fig. 6 Chitosan dissolves in acid

2.3 流体模块设计

为实现液体样品的高效引入与传感区域的稳定接触,本研究设计并制备了一个如图 7 所示的小型流体模块。该模块由高弹性乳胶软管、1 mm 和 2 mm 厚聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 板、高强度环氧 AB 胶和注射器组成,具有良好的

密封性、化学惰性和机械稳定性。

具体制备过程如下。首先在 2 mm 厚 PTFE 板上加工与金膜匹配的方形开孔作为传感窗口。将透明环氧胶均匀涂于两块 PTFE 板的黏接面,施加压力排除空气后黏合,在控制温湿度的条件下固化,初固需要 5 min,完全固化需要 24 h。随后,在 1 mm 厚 PTFE 板对应方孔两侧钻孔作为流体进出口,孔径与乳胶软管匹配。孔边涂胶后插入软管一端并调整角度,确保连接牢固、通道顺畅后固化形成密封连接。如图 7 所示,模块制备完成后,可通过注射器注入不同液体,实现样品在 SPR 传感区域的稳定流动,为 Cu^{2+} 离子的实时检测提供可靠平台。

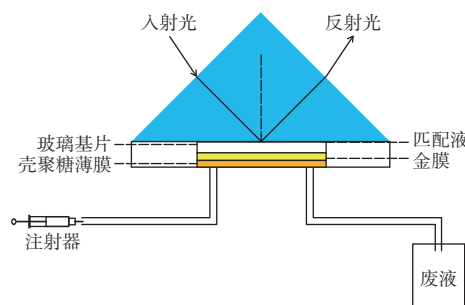


图 7 SPR 棱镜结构示意图

Fig. 7 Schematic diagram of SPR prism structure

2.4 样品溶液制备

实验所需样品溶液的配制如表 1 所示。预处理海水为表层海水,经 0.45 μm 醋酸纤维滤膜减压过滤。

表 1 样品溶液配制

Table 1 Sample solution preparation

溶液类型	试剂及用量	溶剂	定容体积/mL	体积质量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	用途
海水介质 Cu^{2+} 标准溶液	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.392 9 g	预处理海水	100	1 000	Cu^{2+} 储备液
梯度溶液	按比例稀释	同批次预处理海水	100	100、50、20、5	Cu^{2+} 储备液
去离子水介质 Cu^{2+} 标准溶液	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.392 9 g	去离子水	100	1 000	Cu^{2+} 储备液
梯度溶液	按比例稀释	去离子水	100	100、50、20、5	Cu^{2+} 储备液
EDTA 洗脱再生液	EDTA 1.461 2 g, NaOH 适量	去离子水	100	8 533	pH 调节促进溶解

3 结果与讨论

3.1 去离子水实验

首先,向与金/壳聚糖膜接触的流体模块中加入约 2 mL 去离子水。由图 8 所示的去离子水 SPR 曲线可知,其共振角约为 57.25°。

3.2 以去离子水为介质的 Cu^{2+} 标准溶液实验

在实验过程中,将不同体积质量的 Cu^{2+} 标准溶

液注入流体模块,使其充分接触修饰有金/壳聚糖膜的传感界面。为确保界面状态的一致性与检测结果的准确性,在每次样品检测前均注入 10 mL 乙二胺四乙酸 (ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA) 洗脱液对传感界面进行彻底清洗。洗脱过程完成后,再注入待测样品,并静置 10 min,以确保 Cu^{2+} 与传感界面充分结合。随后记录其 SPR 响应曲线。

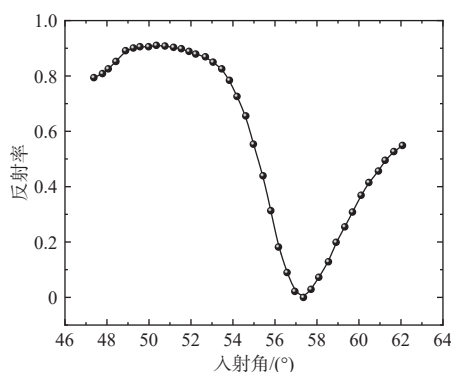


图8 去离子水的 SPR 曲线

Fig. 8 SPR curve of deionized water

分析可获得各体积质量 Cu^{2+} 溶液对应的共振角度。当 Cu^{2+} 体积质量分别为 5 mg/L、20 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L 时, 对应的共振角分别为 57.54°、56.76°、56.47°及 55.96°。如图 9 所示, 随着溶液中 Cu^{2+} 体积质量的升高, 共振角呈现明显左移趋势, 反映了传感器对 Cu^{2+} 体积质量变化的灵敏响应。

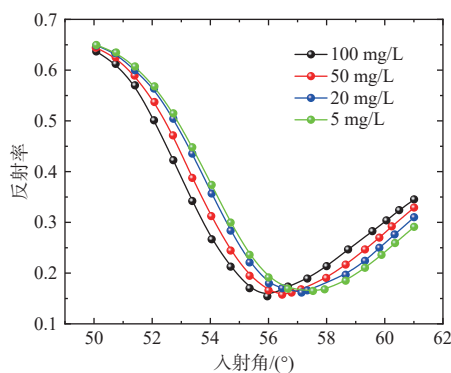


图9 去离子水介质中不同体积质量 Cu^{2+} 产生的 SPR 曲线
Fig. 9 SPR curves of Cu^{2+} at different mass concentrations in deionized water medium

SPR 共振角度的变化量 ($\Delta\theta$) 通过样品溶液的共振角与以去离子水为参考介质所获得的基准共振角之间的差值计算获得。图 10 展示了 $\Delta\theta$ 与 Cu^{2+} 体积质量之间的关系。实验结果表明, 二者呈良好的线性相关性, 其线性拟合方程为

$$\Delta\theta = 0.01187 \times \rho_{\text{Cu}^{2+}} + b \quad (7)$$

式中: b 为溶剂共振角。可得传感器在去离子水介质中的灵敏度为 $0.01187^\circ \cdot (\text{mg/L})^{-1}$ 。线性回归相关系数 $R^2=0.98171$, 表明该 SPR 传感器在检测 Cu^{2+} 体积质量方面具有优异的线性响应性能与检测稳定性。

经壳聚糖修饰的 SPR 传感系统在 Cu^{2+} 检测中表现出优异的选择性与灵敏度。壳聚糖在去离子水中具有一定的溶解性或溶胀特性, 其溶解/溶胀速率随冲洗次数的增加而逐渐降低。然而, 与 Cu^{2+} 形成络合物后的壳聚糖结构稳定性显著增强,

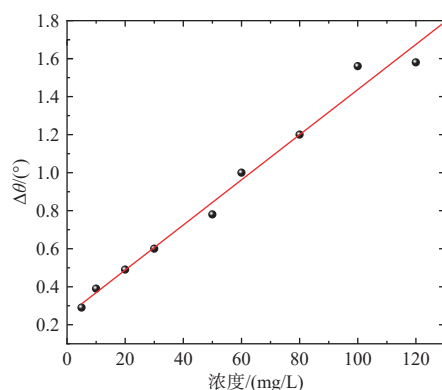


图10 SPR 共振角变化量随去离子水介质中 Cu^{2+} 体积质量的变化
Fig. 10 SPR resonance angle change with Cu^{2+} mass concentration in deionized water medium

在水相中几乎不发生溶解。实验进一步表明, EDTA 溶液对壳聚糖吸附的 Cu^{2+} 具有良好的洗脱能力, 洗脱率可达 98% 以上, 体现了其良好的再生性能^[18]。这一结果表明, 传感器经壳聚糖功能化后经多次循环检测, 仍能保持较高的稳定性和重现性, 具有良好的应用前景。

3.3 以预处理后海水为介质的 Cu^{2+} 标准溶液实验

在实际检测过程中, 首先向流体模块中注入 10 mL EDTA 洗脱液, 充分清洗传感界面, 以确保表面状态的一致性。随后检测经预处理 ($0.45 \mu\text{m}$ 膜过滤) 的海水, 测得其 SPR 共振角为 57.29°。在此基础上, 注入不同体积质量的 Cu^{2+} 标准溶液, 使其与金/壳聚糖修饰膜充分接触。每次样品检测前均重复 EDTA 洗脱步骤, 并在样品注入后静置 10 min, 以确保 Cu^{2+} 充分与传感界面反应, 继而记录 SPR 响应曲线。

实验结果表明, 当 Cu^{2+} 体积质量分别为 5 mg/L、20 mg/L、50 mg/L 和 100 mg/L 时, 对应的共振角分别为 57.09°、56.92°、56.79°和 56.48°。如图 11 所示, 随着 Cu^{2+} 体积质量的升高, 共振角逐渐左移。该趋势与在去离子水介质中所得结果一致。

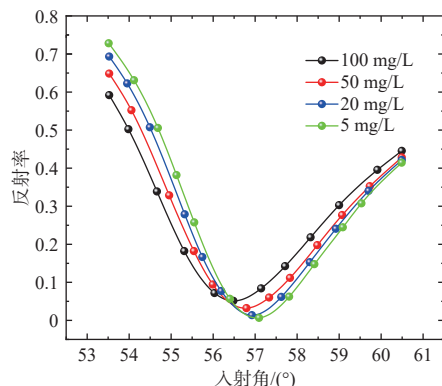


图11 海水介质中不同体积质量 Cu^{2+} 产生的 SPR 曲线
Fig. 11 SPR curves of Cu^{2+} at different mass concentrations in seawater medium

在以预处理海水为参考背景的条件下, SPR 共振角度的变化量($\Delta\theta$)可通过样品溶液的共振角减去海水基准共振角(57.29°)计算获得。图 12 展示了 $\Delta\theta$ 与 Cu^{2+} 体积质量之间的关系。实验结果显示, 两者呈良好的线性相关性, 其线性拟合方程为

$$\Delta\theta = 0.0054 \times \rho_{\text{Cu}^{2+}} + b \quad (8)$$

由上式可知, 传感器在海水介质中的灵敏度 $0.0054^\circ \cdot (\text{mg/L})^{-1}$ 。线性回归相关系数 $R^2=0.96184$, 表明该 SPR 传感系统在复杂海水环境中依然具有较好的线性响应性能和定量检测能力。

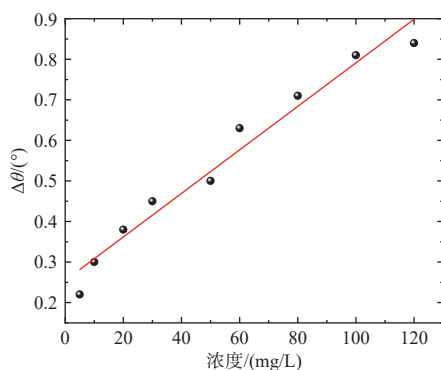


图 12 SPR 共振角变化量随海水介质中 Cu^{2+} 体积质量的变化
Fig. 12 SPR resonance angle change with Cu^{2+} mass concentration in seawater medium

3.4 SPR 传感器对 Cu^{2+} 的选择性研究

为评估改性壳聚糖膜对 Cu^{2+} 的选择性吸附性能, 设计了对比实验。实验以 100 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液为对象, 同时配制相同体积质量的 Mn^{2+} 溶液以及 Cu^{2+} 与 Mn^{2+} 等比例混合溶液, 并与空白对照(无金属离子溶液)进行比较。

首先固定入射角度, 通入去离子水以建立基准信号, 10 min 后依次注入不同测试溶液组, 包括: $0 \text{ mg/L Cu}^{2+} / 100 \text{ mg/L Mn}^{2+}$ 溶液、 $100 \text{ mg/L Cu}^{2+} / 0 \text{ mg/L Mn}^{2+}$ 溶液、 $100 \text{ mg/L Cu}^{2+} / 100 \text{ mg/L Mn}^{2+}$ 混合溶液及去离子水。每种溶液注入时间为 5 min , 并在此期间连续采集表面等离子体共振数据。每组溶液重复测试 10 次, 得到平均共振角及其相对去离子水的角度偏移值。为确保界面重复使用, 每次测试完成后均用 EDTA 溶液进行洗脱再生, 以去除残留金属离子。

实验结果如表 2 及图 13 所示, 可以看到, 100 mg/L Cu^{2+} 溶液与 $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 混合溶液的共振角偏移量接近一致, 而 Mn^{2+} 单独溶液的偏移值与 3.1 节去离子水的实验结果几乎无差别。这说明 Mn^{2+} 并未对 SPR 响应产生显著影响。由此可确认, 改性壳

聚糖膜对 Cu^{2+} 具有良好的特异性结合能力, 而对 Mn^{2+} 缺乏选择性, 其存在不会干扰 Cu^{2+} 的检测。

表 2 不同种类溶液的角度数据

Table 2 Angle data for different types of solutions

Cu^{2+} 体积质量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mn^{2+} 体积质量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	共振角 平均值 $\bar{\theta}/(^\circ)$	共振角 偏移 $\Delta\theta/(^\circ)$
0	0	57.34	-
100	0	55.78	1.56
0	100	57.45	0.11
100	100	55.89	1.45

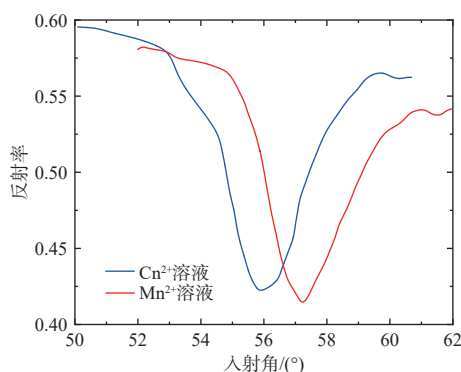


图 13 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 溶液的 SPR 曲线
Fig. 13 SPR curve of Cu^{2+} solution and Mn^{2+} solution

4 结论

本研究构建了一种基于壳聚糖功能膜的表面等离子体共振 (SPR) 传感系统, 结合壳聚糖对 Cu^{2+} 的选择性吸附能力与 SPR 技术的高灵敏检测优势, 不仅实现了 Cu^{2+} 在去离子水中的有效检测, 更验证了其在复杂海水基质中的适用性与稳定性。实验结果显示, 该传感器在预处理海水中对 Cu^{2+} 的检测灵敏度可达 $0.0054^\circ \cdot (\text{mg/L})^{-1}$, 线性相关系数为 $R^2=0.96184$, 展现出良好的体积质量响应关系。该传感器中, 壳聚糖分子中的氨基与 Cu^{2+} 之间的配位结合效应, 赋予膜层优异的选择性吸附能力, 有效抑制了海水中共存离子的干扰。同时, EDTA 洗脱液对 Cu^{2+} 具有高效的络合洗脱作用, 洗脱率超过 98% , 实现了传感界面的快速再生与重复使用, 保障了系统的检测稳定性与可重复性。

传统深海矿产资源勘查方法依赖钻探与样品回收, 相较于此高成本、低效率过程, 该系统可实现对海底矿产资源环境中 Cu^{2+} 体积质量的原位、快速、低成本检测, 大幅提升探测效率与现场应用的可行性。研究结果表明, 壳聚糖功能膜对 Cu^{2+} 具

有良好的选择性识别能力, SPR 传感平台可灵敏响应其吸附行为, 本研究证实了该 SPR 传感器是一种深海铜离子原位检测的有效工具。

尽管本系统在性能上已取得良好表现, 但仍存在传感平台体积偏大、膜层制备工艺不完善等问题。此外, 在深海现场检测中, 海水样品需经过适当的预处理, 例如, 前置 0.45 μm 滤膜除去悬浮颗粒, 添加 EDTA 或竞争离子进行调节以控制基体效应, 以及通过流通池控制样品在敏感膜上的稳定接触, 以保证实验条件与检测需求的匹配。未来研究将致力于系统的小型化与集成化设计, 提升膜层稳定性与加工一致性, 以实现其在载人潜水器等深海平台的实装应用, 服务于深海矿产资源的精准探测及成矿规律研究, 为深海资源可持续发展提供重要技术支撑。

参考文献:

- [1] TSENG S M, CHEN C L. Side-polished fibers[J]. *Applied Optics*, 1992, 31(18): 3438-3447.
- [2] GENTLEMAN D J, BOOKSH K S. Determining salinity using a multimode fiber optic surface plasmon resonance dip-probe[J]. *Talanta*, 2006, 68(3): 504-515.
- [3] CAMPBELL K, MCGRATH T, SJÖLANDER S, et al. Use of a novel micro-fluidic device to create arrays for multiplex analysis of large and small molecular weight compounds by surface plasmon resonance[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(6): 3029-3036.
- [4] MCNAMEE S E, ELLIOTT C T, DELAHAUT P, et al. Multiplex biotoxin surface plasmon resonance method for marine biotoxins in algal and seawater samples[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(10): 6794-6807.
- [5] USSLER III W, DOUCETTE G J, PRESTON C M, et al. Underway measurement of cyanobacterial microcystins using a surface plasmon resonance sensor on an autonomous underwater vehicle[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2024, 22(9): 681-699.
- [6] YU Q M, CHEN S F, TAYLOR A D, et al. Detection of low-molecular-weight domoic acid using surface plasmon resonance sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 107(1): 193-201.
- [7] ZHAO Y, WU Q L, ZHANG Y N. Simultaneous measurement of salinity, temperature and pressure in seawater using optical fiber SPR sensor[J]. *Measurement*, 2019, 148: 106792.
- [8] OTTO A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection[J]. *Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1968, 216(4): 398-410.
- [9] KRETSCHMANN E. The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons[J]. *European Physical Journal A*, 1971, 241: 313-324.
- [10] BHUMKAR D R, POKHARKAR V B. Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: a technical note[J]. *AAPS PharmSciTech*, 2006, 7(2): E50.
- [11] 李海明. 壳聚糖基复合材料制备及铜离子吸附研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
LI Haiming. Research on preparation of chitosan-based composite materials and copper ion adsorption[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [12] RHAZI M, DESBRIÈRES J, TOLAIMATE A, et al. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers[J]. *Polymer*, 2002, 43(4): 1267-1276.
- [13] SHAHGHOLI M, CALLAHAN J H, RAPPOLI B J, et al. Investigation of copper-saccharide complexation reactions using potentiometry and electrospray mass spectrometry[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 1997, 32(10): 1080-1093.
- [14] DOMARD A. pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: application to Cu^{II} -polymer interactions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1987, 9(2): 98-104.
- [15] MONTEIRO O A C, AIROLDI C. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 212(2): 212-219.
- [16] KAUSAITĖ A, RAMANAVIČIENĖ A, MOSTOVOJUS V, et al. Surface plasmon resonance and its application to biomedical research[J]. *Medicina*, 2007, 43(5): 355-365.
- [17] STAHELIN R V. Surface plasmon resonance: a useful technique for cell biologists to characterize biomolecular interactions[J]. *Molecular Biology of the Cell*, 2013, 24(7): 883-886.
- [18] 李立. 基于壳聚糖修饰 SPR 传感器的铜离子检测研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018: 40-49.
LI Li. Detection of Cu ions based on SPR sensor modified by chitosan[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.