

光纤表面等离子体共振传感检测系统中的数据分析

李大勇 曹振新 吴乐南 朱彩莲

(东南大学无线电工程系信号与信息处理实验室 南京 210096)

摘要 该文给出了光纤表面等离子体共振(SPR)传感检测系统的输出信号模型,采用偏度峰度检验法检验了其噪声为高斯噪声,提出采用均值估计,降低方差。进一步分析了均值估计中存在的噪声也是高斯噪声,采用线性模型进行估计,确定共振波长和峰值强度,结果表明经过两次估计获得的共振波长精度达到了光纤 SPR 系统中光谱仪的波长检测精度,峰值精度达到了光谱仪的光强检测精度。最后,分析了数据处理量和提出了优化方法,使得在微小牺牲检测精度的前提下数据处理工作量降为原有工作量的 2%,特别适用于被测对象变化急剧的情形。

关键词 光纤 SPR 传感器, 噪声分析, 均值估计, 线性估计

中图分类号: TP212.14

文献标识码: A

文章编号: 1009-5896(2006)10-1946-04

Data Analysis in the Optical Fiber Surface Plasmon Resonance Sensing Systems

Li Da-yong Cao Zhen-xin Wu Le-nan Zhu Cai-lian

(Signal and Information Processing Lab, Department of Radio Engineering,

Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract The output signal model of optical fiber Surface Plasmon Resonance (SPR) sensing systems is presented in which the noise is proved as Gaussian distribution by adopting skewness and kurtosis test, so signal averaging method has been used and the stand deviation is decreased. Further, the estimated mean after signal averaging processing still includes some noise which has also been proved as Gaussian noise by using the same test method and linear estimate model is used to determine the resonant wavelength and the light intensity at the wavelength. The results show that both the wavelength and the normalized light intensity detection precisions are approximate to the ones of the used spectrometer. Finally, the optimization method on the data processing is discussed and the data processing work is decreased as 2% of the initial one by used the method, which is particularly adaptable to measure the sensing medium whose refractive index varies with time quickly.

Key words Optical fiber SPR sensor, Noise analysis, Mean estimate, Linear estimate

1 引言

自 90 年代以来, 光纤 SPR(Surface Plasmon Resonance) 传感检测技术的研究已经取得长足进展, 体积小、灵敏度高、响应快、可靠性高, 可以实现远程在线实时监测是它的显著特征, 因此在生命科学、生化、环保、医学等领域已经获得较为广泛的应用^[1-4]。

光纤 SPR 检测传感检测系统中通常使用两种检测模式, 其一是采用窄带激光光源, 使用角度谱检测, 噪声较小, 检测精度较高, 但是该检测模式对实验操作要求非常高, 要求入射光在光纤端口以精确角度耦合到光纤中, 因此这种方式的研究和应用受到了很大限制^[5]; 另一种模式是采用宽带光源, 聚焦之后直接耦合入光纤, 包含了在光纤中可以传播的所有模式, 使用光谱检测, 该模式应用简单, 但是由于多种噪声的存在, 比如 CCD 暗电流噪声、光源的光子噪声等, 使得检测精度有所下降^[6-7]。

事实上, 无论光纤 SPR 传感检测系统还是传统的棱镜 SPR 检测系统, 它们的原始输出数据总是夹杂着各种噪声, 虽然对于基于角度谱扫描的棱镜 SPR 检测系统已经有人对其的数据分析做了一些工作^[8-9], 然而这些工作并不完全适用于基于光谱分析的光纤 SPR 传感检测系统, 因此为了提高该系统的精度, 本文首先采用偏度峰度检验定量分析了噪声类型为高斯噪声, 从而通过对 CCD 中每个像素的检测信号进行时间平均可以获得更为接近真值的信号。其次针对获取的均值信号进一步采用线性模型进行估计, 获得光滑的拟合曲线, 最后确定共振波长。并且给出了具体分析案例。

2 光纤 SPR 传感检测系统

光纤 SPR 传感检测系统如图 1 所示, 采用金膜光纤 SPR 传感器, 金膜厚度 50.1nm, 银层反射镜厚度 600nm, 黏结层铬层厚度为 2.5nm, 探头长度 15mm, 熔石英光纤芯径 600 μ m, 如图 2; 卤钨灯光源, OOI 光谱分析仪(内含 SONY ILX554BCCD), 检测对象为蒸馏水, 室温。

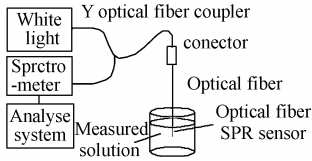


图 1 光纤 SPR 传感检测系统
Fig.1 Optical fiber SPR sensing detection system

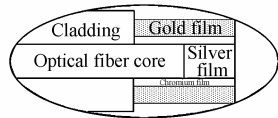


图 2 光纤 SPR 传感器
Fig.2 Optical fiber SPR sensor

实验过程: 首先把 SPR 传感器接入 Y 形光纤主枝, 一个分支端接入光源, 另一个分支端接入光谱仪, 光谱仪接入计算机 30min, 以使 CCD 的暗电流噪声进入平稳态, 记录 CCD 暗电流噪声; 打开光源, 调整光源使得最大光强值达到 CCD 饱和值的 80%, 保持 30min, 以使光源进入平稳态; 然后设置当前光信号为参考信号, 进入相对光强模式, 开始检测。

3 信号模型

根据光纤 SPR 传感检测系统的构成和测试方式可以得到如下信号模型:

$$X(n, \lambda) = \frac{N_{\text{CCD}} + N_{\text{ls}} + S_l}{N_{\text{CCD}} + N_{\text{ls}} + S_r} \quad (1)$$

其中 $X(n, \lambda)$ 为测试数据, $N_{\text{CCD}}(n, \lambda)$ 为 CCD 噪声, $N_{\text{ls}}(n, \lambda)$ 为光源噪声。如果 $\max(N_{\text{CCD}}(n, \lambda) + N_{\text{ls}}(n, \lambda)) \ll \min(S_r(n, \lambda))$, 通常在实验中可以采用适当的光源来满足这一条件。因此, 式(1)可作如下简化:

$$\begin{aligned} X(n, \lambda) &= \frac{N_{\text{CCD}}(n, \lambda) + N_{\text{ls}}(n, \lambda) + S_l(n, \lambda)}{N_{\text{CCD}} + N_{\text{ls}} + S_r} \\ &\cong \frac{N_{\text{CCD}}(n, \lambda) + N_{\text{ls}}(n, \lambda)}{S_r(n, \lambda)} + \frac{S_l(n, \lambda)}{S_r(n, \lambda)} \\ &= S(n, \lambda) + N(n, \lambda) \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $S(n, \lambda)$ 为真实测试信号, $N(n, \lambda)$ 为总体噪声。

下面根据式(2)描述的模型进行噪声分析和信号处理, 由于该模型是一个近似模型, 因此在得到 $S(n, \lambda)$ 的估计量 $\hat{S}(n, \lambda)$ 之后还需要进一步处理。

4 高斯分布检验和平均处理

光纤 SPR 传感检测系统是通过检测共振波长来确定被测对象信息的, 因此在做噪声分析时只需要关心包含共振波长的一小段区域, 这样有利于提高数据的处理速度, 同时也不会影响检测精度。由于被测对象为蒸馏水, 因此在给定检测系统条件下, 共振波长应该在 570nm 附近, 由于噪声的存在, 必须取足够宽的范围进行信号处理, 本文中考虑的检测范围为 555nm 到 595nm, 对应的 CCD 像素位置为 571 到 700。

采用偏度、峰度检验对共振区域附近的测试数据进行高斯分布检验。取 560nm 处的采集数据, 对应 CCD 第 600 个像素, 即 $X(n, m)$, 其中 $1 \leq n \leq 340$, $m = 600$, m 表示波长对应的像素位置, 为来自总体 X 的样本, 数据采样间隔时

间为 5s。

假设: $H_0: X$ 为正态总体, 显著性水平 $\alpha = 0.1$, 样本容量 $N = 340$ 。

样本偏度标准差:

$$\sigma_1(600) = \sqrt{6(n-2)/[(n+1)(n+3)]} = 0.1317$$

样本峰度均值和标准差:

$$\mu_2(600) = 3 - 6/(n+1) = 2.9824$$

$$\sigma_2(600) = \sqrt{\frac{24(n-2)(n-3)}{(n+3)(n+5)(n+1)^2}} = 0.2599$$

偏度: $g_1(600) = B_3/B_2^{3/2} = 0.1100$

峰度: $g_2(600) = B_4/B_2^2 = 2.9373$

其中 B_k 为样本 k 阶中心矩, ($k = 2, 3, 4$)。

$z_{\alpha/4} = 1.96$, 因此拒绝域为

$$|u_1(600)| = |g_1(600)/\sigma_1(600)| \geq 1.96 \quad \text{或}$$

$$|u_2(600)| = |g_2(600) - \mu_2(600)|/\sigma_2(600) \geq 1.96$$

而根据样本计算有: $|u_1(600)| = 0.8353 < 1.96$ 或 $|u_2(600)| = 0.1735 < 1.96$, 因此接受 H_0 , 认为数据是来自正态分布的总体, 其分布直方图如图 3 所示。

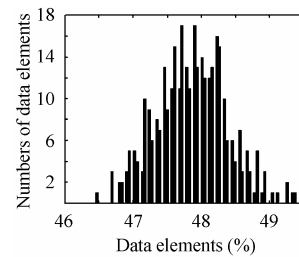


图 3 CCD 第 600 个像素测得的数据直方图

Fig.3 The histogram based on the data from the 600th CCD element

既然是正态分布, 因此可以采用最大似然估计来估计

$X(n, 600)$ 的均值 $\hat{\mu}_{X(600)}$ 与标准差 $\hat{\sigma}_{X(600)}$, 分别有

$$\hat{\mu}_{X(600)} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X(i, 600) = 47.8628$$

$$\hat{\sigma}_{X(600)} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X(i, 600) - \hat{\mu}_{X(600)})^2} = 0.5242$$

因为 CCD 中的所有像素差异不大, 因此可以认为 CCD 所有像素采集的数据都是来自正态分布的总体, 图 4 给出第 571 到 700 个像素的偏度检验统计量 $u_1(m)$ 和峰度检验统计量 $u_2(m)$, 几乎都小于 $z_{\alpha/4}$ 。所以上述假定是合适的。图 5

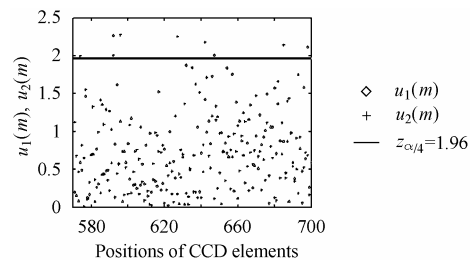


图 4 $u_1(m)$ 和 $u_2(m)$

Fig.4 $u_1(m)$ and $u_2(m)$

给出相应的均值 $\hat{\mu}_{X(m)}$ 和标准差 $\hat{\sigma}_{X(m)}$ 。

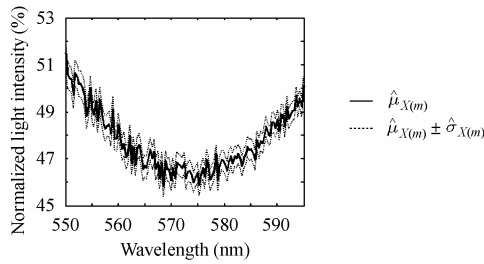


图 5 均值 $\hat{\mu}_{X(m)}$ 和标准差 $\hat{\sigma}_{X(m)}$

Fig.5 Mean value $\hat{\mu}_{X(m)}$ and standard deviation $\hat{\sigma}_{X(m)}$

5 线性模型

尽管对实验数据做了均值处理，整个曲线仍然不是很光滑，所以准确的确定共振波长仍然存在困难，因此需要进行进一步估计。对于图 5 中的均值曲线，在环境温度不变的情况下，如果忽略由于被测对象分子的振动带来的扰动之外，应该是一条光滑的曲线，之所以不光滑，一方面是因为采用的模型是近似模型，另一方面是因为噪声模型是一个统计模型，而非确定模型。因此可以认为理想的检测值是一条光滑曲线，叠加在曲线上的是噪声。同第 3 节对该噪声采用偏度峰度检验，在显著性水平为 0.1 时有偏度为 0.3467，峰度为 0.8275，小于 1.96，因此可视为高斯分布。因此可采用线性模型进行估计。线性模型表达式为

$$Y = H\theta + w \tag{3}$$

其中

$$Y = [\mu_{X(l)} \mu_{X(l+1)} \dots \mu_{X(l+m)}]^T, \theta = [\theta_1 \theta_2 \theta_3 \theta_4]^T,$$

$$H = \begin{bmatrix} 1 & \lambda_l & \lambda_l^2 & \lambda_l^3 \\ 1 & \lambda_{l+1} & \lambda_{l+1}^2 & \lambda_{l+1}^3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \lambda_{l+m-1} & \lambda_{l+m-1}^2 & \lambda_{l+m-1}^3 \end{bmatrix}$$

这里 l 表示考虑的起始像素位置， $l+m$ 表示考虑的终止像素位置， λ_{l+i} 表示对应于第 $l+i$ 个 CCD 像素的波长， $0 \leq i \leq m-1$ ；假定 w 是 WGN 噪声，均值为 0，方差为 σ_w^2 。由图 5 中均值数据，根据式(3)有： $\hat{\theta} = [7342.4 \quad -33.642 \quad 0.050775 \quad -2.4929e-05]^T$ ，即 $x(\lambda) = 7342.4 - 33.642\lambda + 0.050775\lambda^2 - 2.4929e-05\lambda^3$ 。相应的曲线如图 6 所示。根据

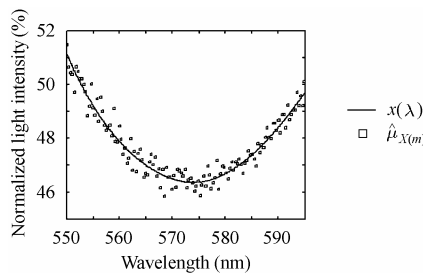


图 6 $x(\lambda)$ 和 $\hat{\mu}_{X(m)}$

Fig.6 $x(\lambda)$ and $\hat{\mu}_{X(m)}$

上述拟合公式获得共振波长为 573.6nm，共振峰值为 46.4%。

采用同样方法对 2004 年 9 月 22 日测试的数据进行处理：测试环境温度 $28 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ；20min 一组，每 3s 采样一次，组件间隔 8min，共 9 组；处理结果如表 1 所示。

表 1 针对 9 组采样数据处理结果

Tab.1 The processing results based on the nine groups data

数据组	共振波长(nm)	共振峰值(%)
1	573.3	46.7
2	573.6	46.4
3	573.3	46.5
4	573.3	46.3
5	572.6	46.6
6	573.3	46.4
7	572.9	46.4
8	573.0	46.6
9	573.0	46.7

表 1 中数据表明，经过均值处理和线性模型估计之后，共振波长的偏差小于 $\pm 0.5 \text{ nm}$ ，峰值偏差小于 0.5%，具有良好的 consistency。而本文中测试系统的波长分辨率为 1nm，光强分辨率为 0.5%，因此说明采用的估计方法是合理和有效的。

6 数据处理中的优化

前面讨论的方法中，没有考虑数据处理的时间问题，虽然在实时检测中数据处理速度至关重要。在光纤 SPR 传感检测系统中，有两个问题涉及数据处理速度：(1)和共振波长相关的 CCD 像素数量；(2)样本数量。

对于第 1 个问题的处理较为简单，首先根据任意一个样本 $X(n,m)$ ， n 为 1 到 N 中的任意整数， $1 < m < 2048$ ，首先搜索最小值，根据检测信号的方差，考虑最小值对应的 CCD 位置向后各扩展 65 个像素，此处为 $571 \leq m \leq 700$ 。经过处理，数据处理工作量仅为原先的 6.35%。

对于样本容量，考查任意一组样本 $X(n,m)$ ， $571 \leq m \leq 700$ ， $1 \leq n \leq 340$ ，表 2 给出了 n 分别为 1, 5, 10, 30, 50, 100, 200 和 340 的情况。表 2 表明样本容量取 100 较为合适。这样精度牺牲较小而运算量又可以进一步减少为原来的 30%。

表 2 针对不同样本容量的数据处理结果

Tab.2 The processing results based on the different sample numbers

样本容量	共振波长(nm)	共振峰值(%)
1	574.0	46.5
5	574.0	46.5
10	574.0	46.5
30	573.9	46.5
50	573.9	46.5
100	573.8	46.5
200	573.7	46.4
340	573.6	46.4

综合两种情况, 运算量可以减小为 2%。当然, 实际应用时还需要根据检测要求来确定样本容量, 如果被测对象变化很快, 则需要降低精度而减少样本数量; 反之可以增加样本数量。

7 结束语

本文给出了光纤 SPR 传感检测系统的输出信号模型, 采用偏度峰度检验了其噪声为高斯噪声, 并且进一步检验了均值信号中存在的噪声也为高斯噪声, 使用均值估计和线性模型估计可以有效的去噪, 并且检测精度达到与所用光谱仪本身相当的精度。最后给出了样本容量和 CCD 点数的优化, 并表明在一定条件下数据处理工作量可以下降到 2%。

参 考 文 献

- [1] Salamon Z. Surface plasmon resonance spectroscopy as a tool for investigating the biochemical and biophysical properties of membrane protein systems I: Theoretical principles. *Biochemical et Biophysical Acta*, 1997, 1331: 117-129.
 - [2] Abdelghnani A, Renault N J. SPR fibre sensor sensitized by fluorosiloxane polymers. *Sensors and Actuators B*, 2001, 74: 117-123.
 - [3] Homola J. Spectral surface plasmon resonance biosensor for detection of staphylococcal enterotoxin B in milk. *International Journal of food Microbiology*, 2002, 75(1-2): 61-69.
 - [4] Akimoto T, Sasaki S, Ikebukuro K, *et al.*. Estimation of sensitivity for refractive index and immunoreaction in a surface plasmon resonance sensor probe. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 417: 125-131.
 - [5] Lin W B, Lacroix M, Chovelon J M, *et al.*. Development of a fiber-optic sensor based on surface plasmon resonance on silver film for monitoring aqueous media. *Sensors and Actuators B*, 2001, 75: 203-209.
 - [6] Jorgenson R C, Yee S S. A fiber optic chemical sensor based on surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators B*, 1993, 12: 213-220.
 - [7] 曹振新, 梁大开, 郭明江. 光纤表面等离子体波传感器中膜厚与共振波长关系的实验研究. *光学学报*, 2003, 23(1): 125-128.
 - [8] Chinowsly T M, Yee S S. Data analysis and calibration for a bulk refractive index compensated surface plasmon resonance affinity sensor. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng*, 2002, 4578: 442-453.
 - [9] Ober R J, Ward E S. The influence of signal noise on the accuracy of kinetic constants measured by surface plasmon resonance experiments. *Analytical Biochemistry*, 1999, 273: 49-59.
- 李大勇: 男, 1971 年生, 博士, 讲师, 研究方向为信号与信息处理。
曹振新: 男, 1976 年生, 博士, 讲师, 研究方向为信号与信息处理。
吴乐南: 男, 1952 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为信号与信息处理。
朱彩莲: 女, 1971 年生, 硕士, 讲师, 研究方向为信号与信息处理。