

基于光纤 SPR 光谱分析的污水降解过程监测研究

张晓丽¹, 梁大开^{1*}, 曾捷¹, 赵志远¹, 曾建民²

1. 南京航空航天大学智能材料与结构重点实验室, 江苏 南京 210016
2. 广西大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西 南宁 530004

摘要 讨论了光纤表面等离子体波传感器的工作原理, 并对其用于监测以甲基橙为代表的污水降解过程的可行性进行了探讨。用光纤 SPR 传感器监测了 50 mL 初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙原溶液在降解过程中浓度的变化, 对降解过程中光纤 SPR 传感器的光谱进行了详细的分析; 同时采用紫外-分光光度计对降解过程中溶液浓度的变化进行了监测, 并对 2 种方法所测的数据进行了分析对比。结果表明, 光纤 SPR 同常规方法的测量结果一致, 随着降解时间的增加, 甲基橙溶液的吸光度和浓度逐渐减小, 光纤 SPR 传感器的共振波长逐渐发生蓝移, 同初始标定的甲基橙原溶液共振光谱比较, 说明甲基橙逐渐被降解, 且在 2 h 内降解率达到 73%, 说明用光纤 SPR 传感器监测污水降解过程是完全可行的。研究结果不仅为污水降解过程提供了一种新的监测方法, 同时促进了我国 SPR 传感技术与环保监测研究结合, 为光纤 SPR 技术走向实用, 并最终实现产业化积累了经验。

关键词 SPR 光谱分析; 表面等离子体波; 光纤传感器; 污水降解监测

中图分类号: O433, X131.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)02-0532-05

引言

目前我国印染废水浓度提高速度快, 不少企业的废水处理工艺未达到要求, 造成废水排放达标困难或达标不稳定^[1]。因此, 必须在污水排放之前, 对其降解过程进行实时监测。传统的监测方法主要有原子吸收分光光度法、电化学方法等^[2]。但近年来, 随着水工程事业的发展, 人们对水质监测及分析的准确性、快速性、实时性的要求愈来愈高, 使得传统监测方法缺点日益突出。当今发展起来的生物传感器具有快速、实时、可以连续监测等优点^[3], 适应现代环境分析监测的需要, 在今后的环境分析监测领域将会大放异彩。

以表面等离子体波共振 (surface plasma resonance, SPR) 效应作为传感原理的光学传感器是一种典型的生物传感器, 它对环境液体介质折射率的变化非常敏感, 被广泛应用于诸如基因突变检测、生物分子反应动力学测定以及工业废水废气监控等^[4-6] 领域, 是一种极具发展前途的生物传感器。在前人研究的基础上, 本文提出了用光纤 SPR 传感器监测以甲基橙为代表的有机染料废水降解过程的新型环境监测

方法。与传统的环境监测方法相比, 光纤 SPR 传感器具有抗电磁干扰能力强、测量机构简单、传感部分体积小, 适合远程遥测、易于实现实时监测等显著优点^[7-9]。用 SPR 传感器监测污水降解过程在国内还未见此方面的文章, Valtencir 等用基于 SPR 效应的生物传感器监测污水中邻苯二酚的降解^[10], 但它并不是以光纤作为基体。本文的研究不仅可以为污水降解过程提供一种新的监测方法, 而且还可以促进我国 SPR 传感技术与环保监测研究相结合, 为光纤 SPR 技术走向实用, 并最终实现产业化打下良好的基础。

1 监测原理

根据 1876 年 Wiff 提出的染料发色团说^[11], 染料颜色是由双键引起的, 这些含有双键的原子团叫发色团, 发色团必须连接在具有特殊结构的碳氢化合物上才能形成发色体。分析甲基橙的分子结构可知, 偶氮基 (—N=N—) 是发色团, 偶氮基与苯环形成的共轭结构是主要的发色体。在降解过程中, —N=N— 键易于吸收紫外光而首先产生电子跃迁, 生成激发态电子, 从而活化分子的局部结构, 并使与偶氮基

收稿日期: 2009-01-29, 修订日期: 2009-05-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(60907038), 江苏省自然科学基金项目(BK2008388, BK2009370), 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室开放基金项目和南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金项目(200901001, 200901002)资助

作者简介: 张晓丽, 女, 1979 年生, 南京航空航天大学航空宇航学院博士研究生 e-mail: zxli_nuaa@nuaa.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: liangdk@nuaa.edu.cn

相连的碳原子变得不稳定, 进而促进 N—C 键的首先断裂。随着降解的进行, 甲基橙的生色基团、共轭体系、苯环和分子结构均被破坏, 甲基橙分子被彻底降解。

而光纤 SPR 传感器对所测液体的折射率变化非常敏感, 它利用入射光在纤芯与金属 2 种具有不同介电性质的分界面发生全反射时产生的倏逝波激发金属表面的自由电子, 在金属与介质表面产生表面等离子体波 (surface plasma wave, SPW)。若 SPW 波和入射光在水平方向的波矢相等时, 即

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\lambda)\epsilon_2(\lambda)}{\epsilon_1(\lambda) + \epsilon_2(\lambda)}} k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_{0(\lambda)}} \sin\theta_{spr} \quad (1)$$

则发生表面等离子体共振效应。

当发生表面等离子体波共振时, 根据 Maxwell 方程和边界条件, 可获得 4 层光纤结构的 Krestchmann 模型 (如图 1) 的光强反射率 R 为^[12,13]

$$r_{0123} = \frac{r_{01} + r_{123} e^{ik_z d_1}}{1 + r_{01} r_{123} e^{ik_z d_1}} \quad (2)$$

$$r_{123} = \frac{r_{02} + r_{23} e^{ik_z d_2}}{1 + r_{12} r_{23} e^{ik_z d_2}} \quad (3)$$

$$r_{mn} = (k_{zm}/\epsilon_m - k_{zn}/\epsilon_n) + (k_{zm}/\epsilon_m + k_{zn}/\epsilon_n) \quad (4)$$

$$k_{zm(n)} = k_0 \sqrt{\epsilon_{m(n)} - \epsilon_0 \sin^2 \theta_{spr}} \quad (5)$$

式中 $m, n = 0, 1, 2, 3$, r_{123} 为介质 1~3 层的反射系数, d_1 为调制层铬的厚度, d_2 为金属层金膜厚度, r_{mn} 为相邻 2 层膜界面上的反射系数, $k_{zm(n)}$ 为光波在介质 $m(n)$ 中 z 方向的波矢, $\epsilon_{m(n)}$ 为纤芯/金属层/环境介质 3 种介质在不同入射光波长下所对应的介电常数, k_0 为光波在真空中的波矢, c 为光速, ω 为光波频率。

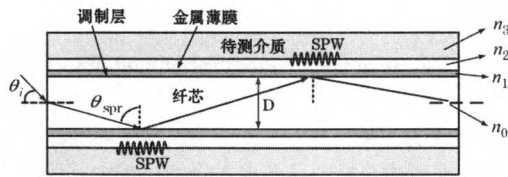


Fig. 1 Four layers optical fiber Kretschmann model

通常光线在光纤 SPR 传感器的传感区域会发生多次全反射, 由于对同一光线在每个点的反射系数相同, 假定反射次数为 N , 则设光线以图 1 所示共振角 θ_{spr} 射进传感长度为 L 、直径为 D 的纤芯中发生衰减全反射的次数可表达为

$$N(L, D, \theta_{spr}) = \left[\frac{2L}{D \tan \theta_{spr}} \right] \quad (6)$$

则在整个传感器中光线总的反射率为 $R = R^{N(L, D, \theta_{spr})}$ 。

当光纤 SPR 探头结构固定时, 则

$$R = f(\epsilon_3(\lambda_{spr})) \quad (7)$$

因此, 发生表面等离子共振时的光波长即共振波长 λ_{spr} 与液体介质的折射率 ($\epsilon = n^2$) 存在确定的对应关系。

对以甲基橙为代表的有机染料废水在氧化降解动力学规律研究方面多以脱色率、COD 去除率等为表征量, 在降解过程中, 溶液的脱色率或降解率表征为^[14]

$$((c_0 - c_t)/c_0) \times 100\% \quad (8)$$

式中 c_0 为甲基橙溶液的初始浓度, c_t 为时间 t 时甲基橙溶液的浓度。

有机物溶液的折射率与浓度存在着一定的对应关系, 随着甲基橙逐步被降解, 甲基橙溶液的浓度随之发生变化, 其折射率也随之变化, 因此用光纤 SPR 传感器来监测以甲基橙为代表的环境污水降解过程理论上是可行的。

2 实验装置

染料工业废水处理的难点在于脱色和难降解有机物的处理^[15]。自 2001 年美国科学家利用电化学阳极氧化的方法在纯钛表面制备了 TiO_2 纳米管阵列后, 基于 TiO_2 纳米管阵列光催化降解有机染料废水的方法引起了人们极大的关注^[16]。本文紧跟国内外先进技术, 采用此方法降解以甲基橙为代表的染料废水, 并用光纤 SPR 传感器对其降解过程进行监测, 整个实验装置如图 2 所示。宽带光源 (美国海洋光学公司) 发出的光经 Y 型光纤耦合器 (南京春辉科技实业有限公司) 耦合进光纤 SPR 传感器, 同紫外光催化降解后的甲基橙溶液发生表面等离子共振, 共振后光线经光纤探头端面反射后经 Y 型耦合器的另一端进入光谱分析仪 (美国海洋光学公司), 并经计算机处理程序进行分析。

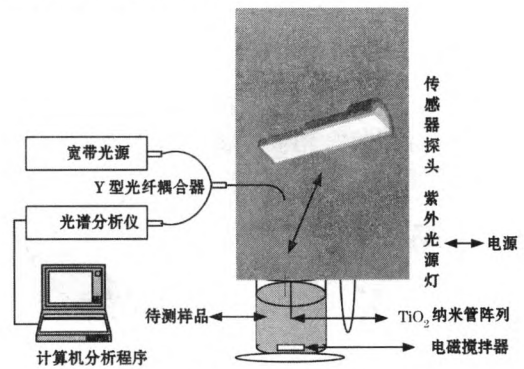


Fig. 2 Experimental apparatus

3 实验结果

3.1 甲基橙原溶液的标定

在监测以甲基橙溶液降解过程前, 首先测定了所用光纤 SPR 传感器针对不同浓度的甲基橙溶液所对应的共振波长。标定中所配制的溶液浓度与共振波长如图 3 所示。所测共振

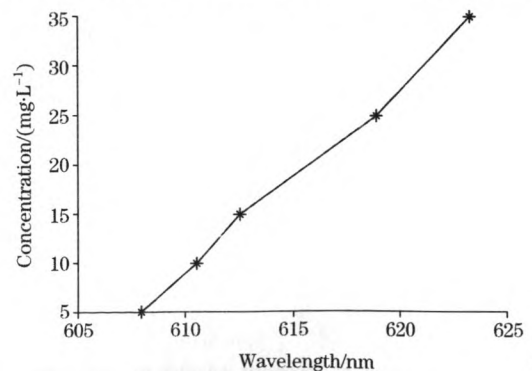


Fig. 3 Curve of resonant wavelength and concentration

光谱如图4所示。由图中可以看出,随着浓度的逐渐升高,共振波长逐渐发生红移,说明甲基橙溶液浓度的变化会导致SPR共振光谱发生变化。

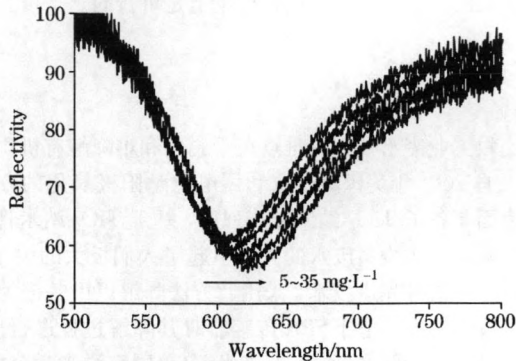


Fig. 4 Resonant spectrum of standardization solution

3.2 降解过程监测结果分析

试验中对 50 mL 初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液在室温下进行降解,降解时间为 2 h,每隔 30 min 取样一次进行测试,其光谱图和共振波长随时间变化分别如图 5 和图 6 所示,图 5 中箭头所指表示时间从 0~120 min 的共振光谱随降解的进行而偏移的方向。由图中可以看出,随着降解时间的增加,共振波长逐渐发生蓝移,同图 3 分析比较,说明随着光催化时间的增加,溶液的浓度逐渐降低,溶液中的甲基橙逐渐被降解。

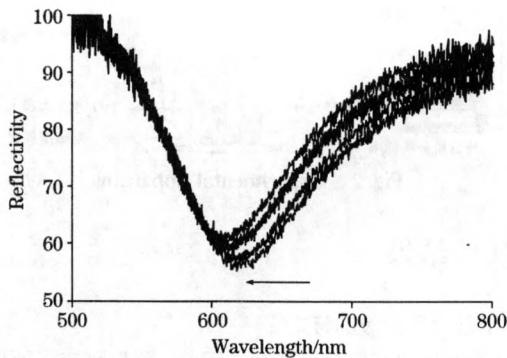


Fig. 5 Spectrum of 0-120 minutes methyl orange degradation

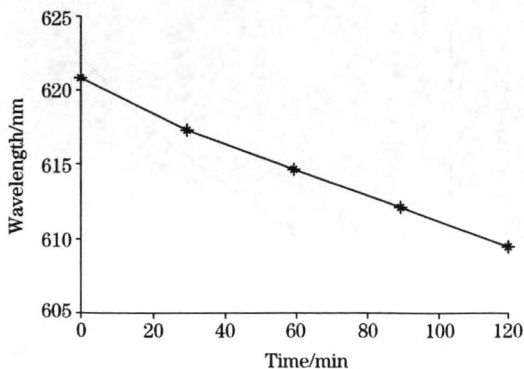


Fig. 6 Curve of resonant wavelength and time

3.3 常规监测方法

为了对光纤 SPR 传感器与常规监测结果进行对比,首先配置 0, 10, 20, 30, 40, 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液,用 UV-9200 型紫外-分光光度计对其吸光度进行测定,得出浓度同吸光度的标准曲线如图 7 所示,曲线的拟合度为 99.9%。根据朗伯-比尔定律,在一定浓度范围内,溶液的吸光度与其浓度成线性关系,即 $A = K'c^{[17]}$ 。因此,可以通过提前标定的吸光度来计算降解过程中不同时刻甲基橙溶液的浓度。采用紫外-分光光度计对降解过程的取样溶液吸光度进行测量,通过所标定的吸光度曲线计算其浓度,得出降解不同时刻对应的吸光度及浓度如表 1 所示。

Table 1 Time, absorbance and concentration

时间/min	0	30	60	90	120
吸光度	2.221	1.677	1.329	0.947	0.594
浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	29.5	22.2	17.8	13.1	8.2

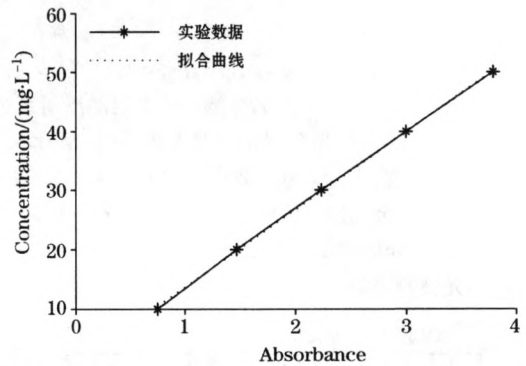


Fig. 7 Norm curve of concentration and absorbance

3.4 2种监测方法的比较

根据前面所述有机染料废水在降解过程中其脱色率同浓度的关系式可得出用 2 种方法所得降解过程中溶液的脱色率同浓度的关系如图 8 所示。从图中可以看出,用光纤 SPR 传感器得到的脱色率同常规用吸光度方法得到的结果一致。

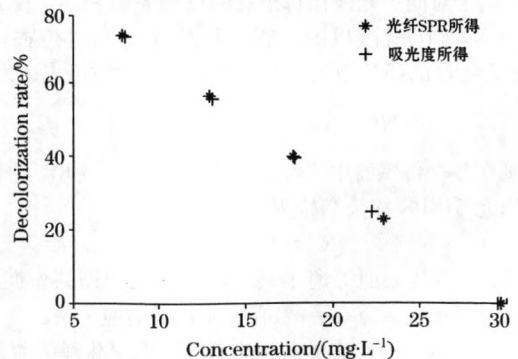


Fig. 8 Relationship of concentration and decolorization rate

在降解过程中,用 2 种方法所得的脱色率与时间、浓度与时间的关系曲线分别如图 9 和图 10 所示。从图中可以看出,用光纤 SPR 传感器监测以甲基橙为代表的污水降解所

取得的效果同常规吸光度方法接近一致, 同样说明用光纤 SPR 监测环境污水降解是可行的。

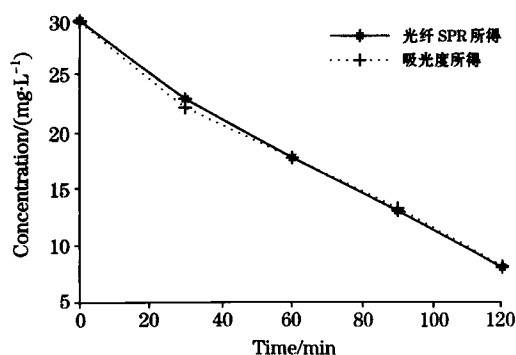


Fig. 9 Curve of concentration and time

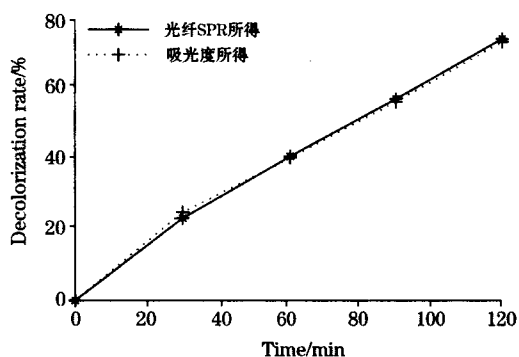


Fig. 10 Curve of decolorization rate and time

TiO₂ 纳米管阵列光催化降解有机染料废水主要是靠其产生的羟基来氧化分解相邻的有机物^[18, 19], 刚开始降解时甲基橙溶液的浓度较大, 和羟基结合的速度较快, 降解速度较快。整个光催化阶段, 羟基的数目基本稳定不变, 因此, 随着溶液浓度的降低, 两者结合的几率变小, 降解速度逐渐变缓, 脱色率及浓度变化量减小。从图 10 中可以看出, 在 60 min 时甲基橙的脱色率变化比较大, 达到 40%, 而在后 1 h, 变化量比较小, 光催化 2 h 后, 脱色率达到 73% 左右。

4 结束语

在研究污水降解过程中某个时间的降解程度、动力学规律时, 通常采用紫外-分光光度计对降解过程取样进行吸光度测量, 通过吸光度来计算其浓度, 这样导致对降解过程不能实现在线监测, 同时, 若溶液浓度过大, 则需要对浓度进行一定的稀释使其达到朗伯-比尔定律要求的范围, 这样会造成一定的误差, 且给测量带来了不便, 而光纤 SPR 传感器对液体的折射率非常敏感, 液体的折射率与浓度存在一定的对应关系, 以甲基橙为代表的印染废水在降解过程中由于化学分子的不断变化导致其折射率变化, 从而使共振波长有规律的发生显著的变化, 因此可以通过测量光纤 SPR 传感器中共振光谱的变化来测量污水降解的程度。此方法可以实现对污水处理的实时、在线监测, 大大提高了监测的效率。本文的研究不仅为光纤 SPR 传感器开辟了新的应用空间, 同时为废水监测提供了新的方法, 促进了环境监测的进一步发展。

参 考 文 献

- [1] YUAN Xun, LIU Yu-ying, ZHUO Shu-ping(袁 勋, 柳玉英, 褚淑萍). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2007, 65(17): 1814.
- [2] State Environment Protection Administration Editorial Committee(国家环保总局编委会编). The Water and Wastewater Monitoring Method(水和废水监测分析方法). Beijing: China Environmental Science Press(北京: 中国环境科学出版社), 2002. 13.
- [3] WEI Xiao-lan, MO Zhi-hong(韦晓兰, 莫志宏). Progress in Biochemistry and Biophysics(生物化学与生物物理进展), 2004, 31(9): 855.
- [4] Mitsualki Watanabe, Kotaro Kajikawa. Sensors and Actuaors B, 2003, 89: 126.
- [5] Kotaro Kajikawa, Keita Mitsui. SPIE, 2004, 5593: 494.
- [6] Jorgenson R C. Sensors and Actuaors B, 2001, 73(4): 236.
- [7] ZENG Jie, LIANG Da-kai, ZENG Zhen-wu(曾 捷, 梁大开, 曾振武). Acta Optica Sinica(光学学报), 2007, 27(3): 404.
- [8] Homola J, Lu H B, Yee S S. Electron. Lett., 1999, 35(13): 1105.
- [9] WU Lei, HUANG Ming-hui, ZHAO Jian-long(吴 蕾, 黄明辉, 赵建龙). Progress in Biochemistry and Biophysics(生物化学与生物物理进展), 2005, 32(12): 1130.
- [10] Valtencir Zucolotto, Andressa P A Pinto, et al. Biosensors and Bioelectronics, 2006, 21(7): 1320.
- [11] LI Hong(李 红). Dyestuffs and Coloration(染料与染色), 2007, 44(6): 43.
- [12] Chiu Minghung, Shih Chihhsien, Chi Minghsin. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 123(2): 1120.
- [13] Wang Shinnfwu, Chiu Minghung, Hsu Jincherng, et al. Optics Communications, 2005, 253(4-6): 283.
- [14] LIU Zuo-hua, LIU Ren-long, MOU Tian-ming(刘作华, 刘仁龙, 牟天明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(8): 1900.
- [15] WANG Dong-li(王东立). Hebei Chemical Engineering and Industry(河北化工), 2007, 30(6): 77.
- [16] XIAO Xiu-feng, LI Ming-ou, LIU Rong-fang(肖秀峰, 李明欧, 刘榕芳). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程), 2008, 37(7): 1245.
- [17] SHEN Hua-li, XU Chong-feng, HUANG Zhen-yu(申华莉, 许崇峰, 黄珍玉). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2003, 31(6): 755.
- [18] Wang H, Yip C T, Cheung K Y. Applied Physics Letters, 2006, 89(2): 23508.

[19] Nikitenko S I, Venault L, Moisy Ph. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11(3-4): 139.

Monitoring the Sewage Degradation by Analyzing Optic Fiber SPR Spectrum Character

ZHANG Xiao-li¹, LIANG Da-kai^{1*}, ZENG Jie¹, ZHAO Zhi-yuan¹, ZENG Jian-min²

1. The Aeronautical Science Key Laboratory for Smart Material and Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China
2. Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, Guangxi University, Nanning 530004, China

Abstract The working principle of the optic fiber SPR sensor was discussed in the present paper at first. The feasibility of using it to monitor the degradation process of the environmental sewage represented by the methyl orange was studied. Finally, the optic fiber SPR sensor was adopted to monitor the change in degradation concentration represented by the original methyl orange solution on the base of 50 mL initial concentration $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; and the optic fiber SPR spectrum character of degradation process was analyzed in detail. Meanwhile the UV spectrophotometer was used to measure the change in concentration in the course of the degradation. The measurement data were analyzed and compared at large. The research work indicates that both the methods have consistent results, as the degradation time increases, the absorbance and concentration of the environmental sewage represented by the methyl orange solution decrease by and by, and the resonant wavelength of the optic fiber SPR sensor blue shifts step by step, as compared to the original standardization methyl orange solution resonant spectrum. It was shown that the methyl orange solution was degraded, and the rate of degradation was up to about 73 percent within two hours. The comparative results illustrate that it is feasible to use the optic fiber SPR sensor to monitor the environmental sewage degradation. The research result not only provides a new monitoring method for the degradation process of the environmental sewage, but also promotes the technique of the SPR sensor combined to the environment monitor by a long way.

Keywords SPR spectrum analysis; Surface plasma wave; Optic fiber sensor; Sewage degradation monitoring

(Received Jan. 29, 2009; accepted May 2, 2009)

* Corresponding author