

doi: 10.3788/gzxb20174601.0112001

基于光波导技术的水中六价铬离子痕量检测

肖平平, 邓满兰, 胡红武, 刘维政

(宜春学院 物理科学与工程技术学院 电子信息工程系, 江西 宜春 336000)

摘 要:提出了一种基于对称金属包覆波导结构的光学传感器,利用该结构所激发的对导波层折射率虚部极其灵敏的超高阶导模为探针,结合二苯碳酰二肼与六价铬离子的特异性显色原理,对饮水中六价铬离子痕量进行探测.理论与实验结果表明,该分析方法的检测极限是 $1\mu\text{g/L}$,达到了现行国际标准.该方法是一种需样少、耗时短、实时性好、稳定性高和价格低廉的在线检测方法.

关键词:导波光学;吸收探测;六价铬离子;二苯碳酰二肼;灵敏度;水污染

中图分类号:O439

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)01-0112001-6

Detection of Trace Amounts of Hexavalent Chromium ion in Water Based on Optical Waveguide Analysis Technology

XIAO Ping-ping, DENG Man-lan, HU Hong-wu, LIU Wei-zheng

(College of Physics Science and Engineering Technology, Yichun University, Yichun, Jiangxi 336000, China)

Abstract: An optical sensor based on symmetrical metal cladding optical waveguide was proposed. Utilizing the ultra high order guided modes motivated by this sensor which are ultra sensitive to the imaginary part of the refractive index of the guide wave layer as probe, and combining with the specific color rendering principle of diphenylcarbazide and hexavalent chromium ion, the trace amounts of hexavalent chromium ion in water were detected. The theoretical and experimental results show that, the limit of detection is $1\mu\text{g/L}$ which is same as the international standard. This new method has a lot of advantages, such as lower specimen, shorter time, good real-time, high stabilization, lower cost and so on.

Key words: Guidewave optics; Absorption detection; Hexachromium Cr (VI); Diphenylcarbazide; Sensitivity; Water contamination

OCIS Codes: 120.4630; 230.7370; 280.0280; 330.1880

0 引言

铬广泛存在于自然界,来源是岩石风化并常为三价(Cr^{3+})化合物,三价铬离子对人体伤害不大.铬的化合物广泛用于金属加工、电镀、制革等领域,如电化学工业中的铬酸,印染工业中的铬酸铅以及冷却循环系统中的重铬酸钠等.工业废水中的铬离子大多呈六价(Cr^{6+}),是剧毒性重金属离子之一,很容易通过消化道、呼吸道、皮肤及粘膜侵体内而被人体吸收,从而引起一系列的健康问题.我国规定生活饮用水中(Cr^{6+})的浓度应低于 $50\mu\text{g/L}$ (GB 5749 - 85),而现行的国际标准为 $1\mu\text{g/L}$. 欧盟自 2008 年起就已执行了有害物质禁用 (Restriction of Hazardous Substances, ROHS) 计划.我国虽已推行了 ROHS 计划,但许多企业为了自身的利益,仍在向江、河、湖、海以及居民区周边排放含有 (Cr^{6+}) 的工业废水和废气,造成水土中的 (Cr^{6+}) 含量严重超标.因此, (Cr^{6+}) 的检测尤为重要.

基金项目:国家自然科学基金 (Nos. 11664043, 61168002)、江西省自然科学基金 (No. 20132BAB201048)、江西省教育厅科技落地项目 (No. KJLD14089) 和宜春市产学研合作项目 (No. YCSKJJ2014001) 资助

第一作者:肖平平 (1972-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为导波光学、集成光学、光纤通信及其应用. Email: xpp7967@163.com

收稿日期: 2016-06-06; **录用日期:** 2016-09-06

目前检测 Cr^{6+} 的常用方法主要有电热原子吸收法 (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, EAAS)^[1]、高效液相色谱法 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)^[2]、同位素稀释质谱法 (Isotope Dilution Mass Spectrometry, ID-MS)^[3]、电感耦合等离子体质谱法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)^[4], 但这些方法存在着价格贵、操作复杂、设备体积庞大等问题. 利用二苯碳酰二肼显色的紫外-可见分光光度法 (Ultraviolet Visible Spectrophotometry, UV-VIS)^[5] 是测量饮用水中 Cr^{6+} 的经典分析方法, 原理简单, 操作较为方便, 得到了广泛应用, 但是这种方法需要体积大、价格贵重的紫外-可见分光光度计, 而且消光系数 (折射率虚部) 探测灵敏度相当有限, 因此对超低浓度铬离子的检测尚有一定困难.

近年来, 研究者提出一种利用表面等离子共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR)^[6] 检测水中金属离子的光学技术, 这种技术原理清晰, 具有检测实时、无需标记、耗样量少等优点, 已广泛用于铬、铜、铅和汞等重金属离子的探测. 后来进一步发展了局域表面等离子共振和复合金属界面表面等离子共振等检测技术. 通过对表面等离子共振传感器的灵敏度研究, 发现表面等离子波传输于金属与介质之间的界面上, 金属吸收可见和近红外波段的光, 衰减全反射曲线共振吸收峰的半宽度 (Half Maximum and Half Width, FWHM)、表面等离子波的耦合角和有效折射率较大, 然而半宽度和有效折射率大将严重影响 SPR 传感器的探测灵敏度. 为改变这种情况, 研究者提出几种新的倏逝波传感技术, 如 Okamoto 和 M. Zourob 等提出了泄漏光波导 (Leaky Waveguide, LW)^[7-8], R. Horvath 等提出了反对称波导 (Reverse Symmetry Waveguide, RSW)^[9-10], C. J. Huang 等提出的长程表面等离子波 (Surface Plasmon Resonance, LSPR)^[11-12], 这些技术对灵敏度有了一定程度的提高, 与 SPR 传感技术类似, 其共同特点都是将样品置于光场的倏逝区域, 结构上略有改进, 但原理基本相同. 理论表明, 这类传感器的灵敏度与共振模的有效折射率成反比、并与待测样品所处区域占有的光功率份额成正比, 其灵敏度总是远远小于 1. 考虑到这种传感器原理上的不足, 最近多孔硅波导^[13]和空芯波导^[14]等传感技术被提出, 目的是置样品于高功率密度的光场振荡区域中. 但多孔硅和空心波导中样品空间极为有限, 波导的上下覆盖层必须制备复杂的反射结构, 才能使低折射率的溶液样品成为波导的芯层. 这些复杂的制备工艺是多孔硅波导和空芯波导传感技术无法获得广泛应用的主要原因.

针对以上方法的不足, 本文提出一种基于对称金属包覆波导结构的光学传感器^[15-16], 利用这种结构在小角度入射条件下所激发的超高阶导模在对样品折射率虚部极其灵敏的特性, 并结合二苯碳酰二肼 (Diphenylcarbazide, DCP) 与六价铬离子的特异性显色来探测六价铬离子的含量.

1 工作原理

1.1 传感器结构

本文提出的对称金属包覆波导结构光学传感器的结构示意图如图 1. 该光学传感器从上到下依次包含: 大顶角的高折射率玻璃三棱镜, 用真空溅射技术镀在棱镜底面的金膜 (厚度约为 20~30 nm), 真空溅射而成的二氧化硅保护膜 (厚度约为 200 nm), 波导的导波层 (即为液相样品的样品腔), 真空溅射在衬底玻璃上的厚金膜和衬底玻璃. 两层金膜间为一块刚性的玻璃垫圈 (厚度可以为 500~1 000 μm 均可). 上述结构本质上就是包括耦合系统的对称金属包覆波导. 它不同于传统意义上的一般介质波导, 在这种结构中, 导波层 (液相样品) 两侧的覆盖层和衬底是由贵金属薄膜构成, 而贵金属在近红外和可见光波段的复介电常数中实部相对于虚部为一较大的负数, 而液相样品的折射率为大于 1 的正数, 贵金属的折射率在可见光和近红外区域为小于 1 的正数, 可完全满足波导结构中导波层折射率 (大于 1 的正数) 大于覆盖层和衬底折射率 (小于 1 的正数) 的条件, 图 1 中的高折射率大顶角棱镜纯属一耦合部件, 衬底玻璃也只是下层厚金属薄膜的衬底材料. 因

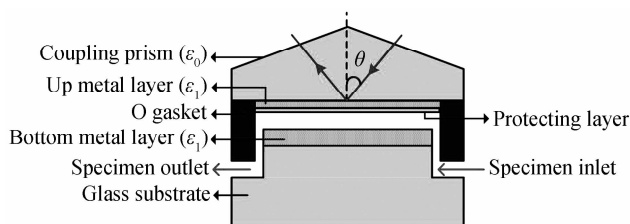


图 1 光波导传感器的结构示意图

Fig. 1 Configuration of optical sensor based on optical waveguide

此,这种对称金属包覆波导结构光学传感器相比传统一般介质波导,大大地拓展了待测样品的折射率范围.

1.2 传感原理

在如图 1 的结构中,我们将入射激光的入射角 θ 从 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围作角度扫描,用光电探测器探测反射光信号便可得到一系列衰减全反射吸收峰,如图 2. 前期理论研究表明,这种棱镜耦合系统的三层平面光波导衰减全反射吸收峰最小值表达式为^[17]

$$R_{\min} \propto \left(1 - \frac{4\text{Im}(\Delta\beta^L)}{[\sqrt{\text{Im}(\beta^0)} + \text{Im}(\Delta\beta^L) / \sqrt{\text{Im}(\beta^0)}]^2} \right) \quad (1)$$

式中, R_{\min} , $\text{Im}(\beta^0)$ 和 $\text{Im}(\Delta\beta^L)$ 分别表示本征损耗和辐射损耗,本征损耗只与波导本身材料的吸收相关,而辐射损耗基本上取决于耦合层即上层金膜的厚度. 当控制好相关参数使 $\text{Im}(\beta^0)$ 等于 $\text{Im}(\Delta\beta^L)$ 时,可吸收峰最小值 $R_{\min} = 0$. 若这时改变导波层即样品腔中样品的浓度,也就是改变了样品的颜色,即改变了样品溶液的消光系数,导致波导本征损耗增加,而耦合层金膜厚度已经固定不变了,也就是波导辐射损耗不变,结果导致吸收峰最小值 R_{\min} 就随之增加,因此可以通过监测吸收峰最小值 R_{\min} 的变化来探测样品溶液浓度的变化.

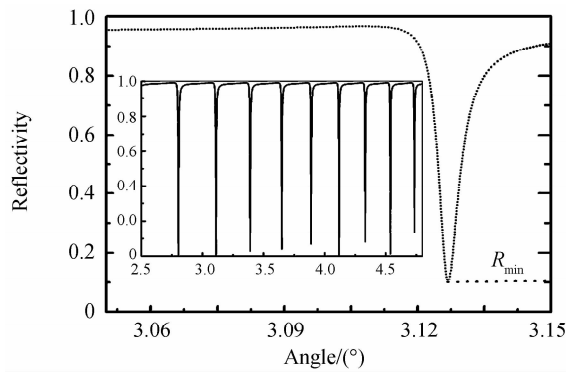


图 2 衰减全反射吸收峰
Fig. 2 Curves of attenuation total reflection

1.3 灵敏度分析

利用式(2),数值分析计算了表面等离子共振结构传感器(SPR)、反对称波导结构传感器(RSW)和双面对称金属包覆波导(Double Metal Cladding Waveguide, DMCW)结构传感器三种结构的衰减吸收峰最小值随测试样品折射率虚部的变化情况,分析结果如图 3. 曲线的斜率即为基于这种吸收探测方法的灵敏度,从数值计算的结果可以看出,本文提出的双面对称金属包覆平面光波导结构传感器的灵敏度在低浓度区域的灵敏度是反对称波导结构传感器的 6 倍,是表面等离子共振结构传感器的 64 倍.

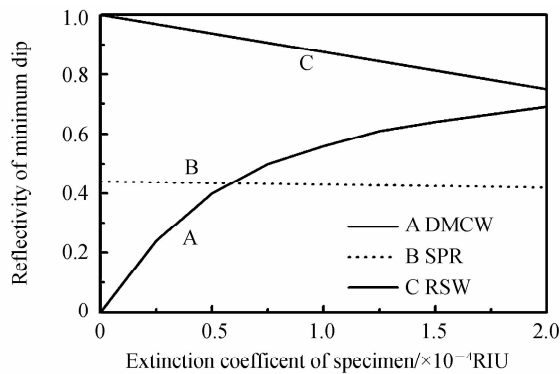


图 3 数值计算吸收峰最小值与样品消光系数间的关系

Fig. 3 Relationship between the minimum absorption peak and the extinction coefficient of sample by numerical calculation

2 样品处理

用分析天平称取重铬酸钾(Potassium Dichromate;化学式为 $K_2Cr_2O_7$,分子量 294.2)0.282 9 g,将其溶于去离子水中,按常规方法配制成 0.1 mg/mL 的六价铬离子溶液^[18],使用时稀释成 4.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准工作液.

用分析天平称取二苯碳酰二肼($C_{13}H_{14}N_4O$) 0.3 g 置于 50 mL 的烧杯中,加入少量丙酮溶解,转移到 100 mL 的容量瓶中,并用丙酮稀释至刻度,配制 0.3%二苯碳酰二肼丙酮溶液作为显色剂,存放在摄氏温度 4℃ 的冰箱中备用。

将硫酸($\rho=1.84$ g/mL)缓缓加入到同体积水中混匀配置成 1:1 的硫酸溶液待用;将磷酸($\rho=1.69$ g/mL)缓缓加入到同体积水配置成 1:1 的磷酸溶液。

在 50ml 容量瓶中移取 4.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准铬(VI)储备液 2.50 mL、0.5 mL 1:1 的硫酸、0.5 mL 1:1 的磷酸、5.00 mL 二苯碳酰二肼溶液,用二次去离子水稀释定容至刻度,摇匀,放置 15 min 左右.并依次用其稀释成表 1 的 5 种不同浓度规格的六价铬离子标准贮备液。

表 1 各种浓度规格的六价铬离子标准样品液

Number of specimen	0	1	2	3	4	5
Concentration $\mu\text{g}/\text{L}$	0	10	20	30	40	50

3 实验测量

实验测量装置原理图如图 4,具体包括光路、电路和样品管路三大系统.激光光源是中国科学院上海光学与精密机械研究所($\lambda=532$ nm, MW-SL-532)生产的,输出最大光功率为 30 mW;光电探测器使用德国 Alphas 公司生产的 InGaAs Photodiode,型号为:UPD-35-UVI,响应波长范围为 350~1 700 nm;信号处理用的电信号放大器和数模转换电路以及步进马达驱动电路为自制;样品注入是通过一个振动很小的蠕动泵来完成的.在角度扫描过程中,当入射角改变 θ 时,反射角也改变 θ ,这样反射光线和入射光线的夹角将改变 2θ .设计了这样一种叫 $\theta/2\theta$ 的角度匹配仪,该仪器由计算机软件控制一步进马达来驱动,整套装置由内转台和外转台两部分组成,外转台的转动角速度是内转台转动角速度的两倍,即内转台转动 θ 角时,外转台就转动 2θ ,据此可以保证置于内转台上的样品和置于外上的光电探测器始终同步,将光电探测器采集到的反射光信号输入到计算机中的模数转换卡中,待计算处理后便可在计算机屏幕上输出入射角与对应反射率之间的关系曲线,称之为衰减全反射曲线(Attenuated Total Reflection, ATR).

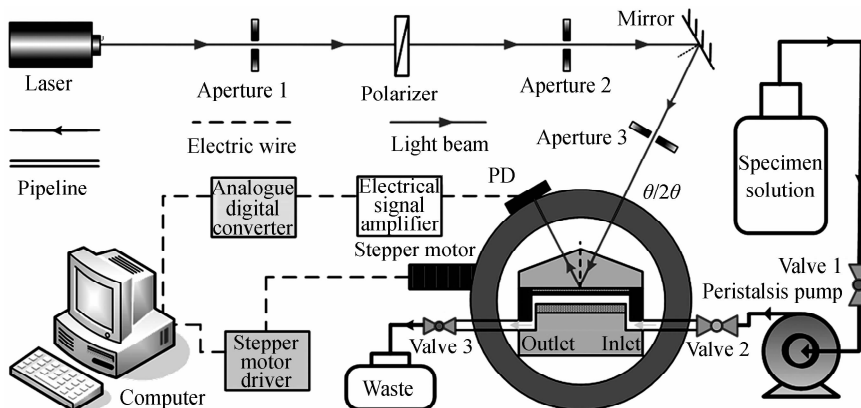


图 4 实验测量原理装置

Fig. 4 The Schematic diagram of experimental setup

为了提高实验精度,实验必需选用一条半宽度小且最小值小的衰减吸收峰作为工作峰,为了找到这一合适的吸收峰,必须先要进行角度扫描,得到一系列的衰减全反射吸收峰,从这一系列衰减吸收峰中来挑选这条半宽度小且最小值接近 0 的衰减吸收峰作为实验的工作曲线。

具体将偏振态为 TM 偏振且准直好的激光从高折射率耦合棱镜一腰入射到其底面,作入射角 θ 从小到大的扫描,同时用光电探测器探测它的反射光并将信号经过光电转换后送入计算机处理在显示屏上输出一系列衰减吸收峰,从这一系列衰减吸收峰中选取其中某一理想衰减吸收峰如图 2. 把扫描角度区域就设定在这条工作峰的开始和结束位置,并多次正反来回扫描,观察它们的重复性,如果来回扫描的曲线几乎重合在一起就说明传感器芯片和激光器都处于很稳定的工作状态。

用扰动很小的蠕动泵将预先配置并显色的 1 号样品缓缓泵入样品腔中,特别注意样品输入管一定要固定好,待 1 号样品充满整个样品池后关闭蠕动泵,静止 15 min 左右待样品腔中气泡全部排出以及显色稳定后便在上述设定好的角度区域重新扫描吸收峰,记录实验数据。

排出 1 号样品并用去离子水反复冲洗干净样品池后,重复 1 号的过程将 2 号样品注入到传感器的样品腔中,静止同样的时间待样品腔中气泡全部排出后方能开始吸收峰的扫描. 测量完一种样品都是用同样的方法处理样品腔和注入新的样品,直至 5 种不同溶度样品全部测量完毕后,最后将随机选取的江西明月山天然食品有限公司生产的 500 ml 瓶装江特矿泉水经显色后注入传感器样品腔进行实际样品测量,5 种不同样品和实际样品的扫描吸收峰如图 5。

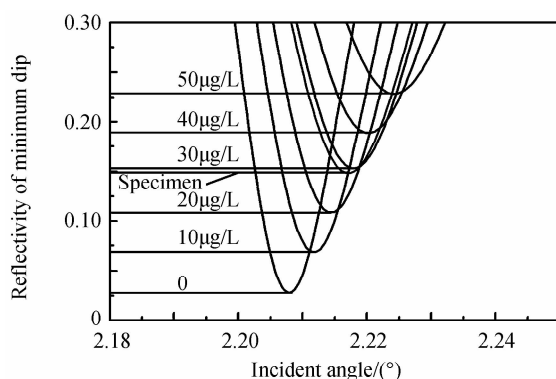


图 5 不同浓度样品的 ATR 吸收峰

Fig. 5 Experimental measurements of ATR curve at different applied concentration

在图 5 中读取不同样品浓度对应衰减吸收峰的最小值 R_{\min} 值,以浓度为横坐标, R_{\min} 为纵坐标作出 R_{\min} 随待测样品六价铬离子浓度的变化曲线如图 6. 从实验图线上看出每 $10 \mu\text{g/L}$ 的六价铬离子浓度变化将引起 R_{\min} 的变化为 0.04. 计算机中 R_{\min} 的分辨率应该在 0.004,考虑到实验过程中的各种噪声影响,保守预计这种波导探测方法的灵敏度应该在 $1 \mu\text{g/L}$ 左右. 实验曲线等样品浓度变化将产生几乎等间隔的 R_{\min} 的变化,表明传感器的工作线性度是非常好的,这对实验测量结果的精度提供了一个非常好的硬件系统. 同时表明,这瓶江西明月山天然食品有限公司生产的 500ml 瓶装江特矿泉水样品中六价铬离子含量远远小于国家规定饮用水铬离子的含量标准。

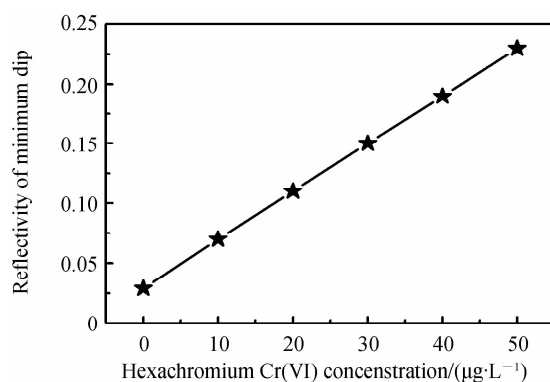


图 6 R_{\min} 随样品浓度变化的关系曲线

Fig. 6 The variation of R_{\min} related to different applied concentration

4 分析讨论

从实验曲线 5 很容易发现,当样品为纯水时 R_{\min} 并不为 0,这主要是考虑 $\text{Im}(\Delta\beta^0) = \text{Im}(\Delta\beta^L)$ 是在样品腔中没有液相物质,即里面为空气介质情况时有 $R_{\min} \approx 0$. 而当充如纯水后 $\text{Im}(\beta^0)$ 与 $\text{Im}(\Delta\beta^L)$ 不等,但这不会影响测量结果. 实验结果显示样品浓度改变时,不仅 R_{\min} 随之改改变,而且吸收峰在水平方向也发生了一定的移动,主要原因为样品浓度改变,同时改变了样品折射率的实部和虚部,样品的虚部变化引起 R_{\min} 变化,样品的实部变化引起衰减吸收峰水平方向移动,但水平方向的移动不会造成 R_{\min} 的改变,因此水平方向的移

动对实验结果不会产生影响。

从测量结果来看,与理论期待的结果存在一定的偏差,仔细分析估计其原因为:

- 1) 波导传感器的耦合金属薄层厚度均匀度以及实际厚度与测量出来的厚度值存在一定的误差;
- 2) 传感器结构中刚性的玻璃垫圈两面不是绝对平行;
- 3) 实验中使用的激光光源发散度(即发散角)超出理论要求范围。

4) 温度这一环境因素的影响,尽管是实验中已经采取了将样品腔置于一个 0.02℃/h 的恒温箱中,但恒温箱精度还不高。

5 结论

本文理论上分析了包括 SPR 在内的几种传统光学检测方法灵敏度难以进一步提高的原因,提出了一用振荡场光波导并结合二苯碳酰二肼和六价铬离子的特异性显色来探测六价铬离子低浓度含量。理论与实验表明:该方法对饮用水中的六价铬离子含量的探测精度可以达到 1 $\mu\text{g/L}$,可达现行国际标准,比目前传统的分光光度法的灵敏度高出 1 个量级以上。预计这种光波导分析方法可在我国环境保护和食品安全领域发挥积极作用。

参考文献

- [1] MANZOORI J L, SALEEMI A. Determination of chromium in serum and lake water by electrothermal atomic absorption spectrometry using vanadium and molybdenum modifier[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1994, **12**(9): 337-339.
- [2] POWELL M J, BOOMER D W, WIEDERIN D R. Determination of chromium species in environmental samples using high-pressure liquid chromatography direct injection nebulization and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, **67**(14): 2474-2478.
- [3] HUO D W, KINGSTON H M. Correction of species transformations in the analysis of Cr(VI) in solid environmental samples using speciated isotope dilution mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, **72**(20): 5047-5054.
- [4] KRISHNA M V B, CHANDRASEKARAN K, RAO S V, *et al.* Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in waters using immobilized moss and determination by ICP-MS and FAAS[J]. *Talanta*, 2005, **65**(1):135-143.
- [5] GOMEZ V, CALLAO M P. Chromium determination and speciation since 2000[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2006, **25**(10): 1006-1015.
- [6] HAN Z Q, QI L, SHEN G Y, *et al.* Determination of chromium(VI) by surface plasmon field-enhanced resonance light scattering[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79**(15): 5862-5868.
- [7] OKAMOTO T, YAMAMOTO M, YAMAGUCHI I. Optical waveguide absorption sensor using a single coupling prism [J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2000, **17**(10): 1880-1886.
- [8] ZOUROB M, MOHR S. An integrated optical leaky waveguide sensor with electrically induced concentration system for the detection of bacteria[J]. *Lab on Chip*, 2005, **5**(10):1360-1365.
- [9] HORVATH R, PEDERSEN H C. Demonstration of reverse symmetry waveguide sensing in aqueous solutions[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(12): 2166-2168.
- [10] HORVATH R, LINDVOLD L R, LARSEN N B. Reverse-symmetry waveguides: theory and fabrication[J]. *Applied Physics B*, 2002, **74**(4): 383-393.
- [11] HUANG C J, DOSTALEK J, SESSITSCH A. Long-range surface plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy biosensor for ultrasensitive detection of *E. coli* O157:H7[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, **83**(3): 674-677.
- [12] WANG Y, DOSTÁLEK J, KNOLL W. Long range surface plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy for the detection of aflatoxin M1 in milk[J]. *Biosensor and Bioelectron*, 2009, **24**(7): 2264-2267.
- [13] RONG G, NAJMAIE A, SIPE J E. Nanoscale porous silicon waveguide for label-free DNA sensing[J]. *Biosens. Bioelectron*, 2008, **23**(10): 1572-1576.
- [14] XIAO Ping-ping, WANG Xian-ping, SUN Jing-jing, *et al.* Biosensor based on hollow-core metal-cladding waveguide [J]. *Sensors and Actuators A*, 2012, **183**(8): 22-27.
- [15] SCHMIDT H, HAWKINS A R. Optofluidic waveguides: I. Concepts and implementations [J]. *Microfluid Nanofluid*, 2008, **4**(1):3-16.
- [16] YUAN W, XIAO P, CAO Z. Microsecond-scale switching time of magnetic fluids due to the optical trapping effect in waveguide structure[J]. *Microfluid Nanofluid*, 2011, **11**(6): 781-785.
- [17] CAO Zhuang-qi. Waveguide optics[M]. Beijing: Science Press, 2007: 100-1001.
曹庄琪. 导波光学[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 100-101.
- [18] WANG Rong, YUAN Dong, FU Da-you, *et al.* Determination of Cr(VI) and Cr(III) in milk[J]. *Food Science*, 2006, **27**(12): 681-683.
王蓉, 袁东, 付大友. 牛奶中铬含量分析[J]. 食品科学, 2006, **27**(12): 681-683.

Foundation item: The National Natural Science foundation of China (Nos. 11664043, 61168002), the Provincial Natural Science Foundation of Jiangxi (No. 20132BAB201048), the Science and Technology Landing Project of Jiangxi Province Education Department (No. KJLD14089), the Science & Technology Project of Science & Technology of Yichun Science and Technology Bureau (No. JXYC2013-KGA01)