

高铁酸钾处理环境水中有机物的三维荧光光谱研究^{*}

陈江韩, 雷永乾, 周巧丽

(中国广州分析测试中心//广东省测试分析研究所//广东省化学危害应急检测技术重点实验室//广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 研究了高铁酸钾处理环境水中溶解性有机物的三维荧光光谱。研究结果揭示了用高铁酸钾处理有机质过程中几种主要溶解性有机质的荧光变化规律, 及其影响因素。环境水的 pH 值对有机质的荧光强度和位置有较大影响。在溶解性有机物降解去除过程中, 存在快速衰减和慢速衰减两个过程。三维荧光光谱法可作为一种简单、快速的方法用于环境水中不同类型荧光物质变化的实时监测。

关键词: 三维荧光; 高铁酸钾; 溶解性有机物

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2016)03-0131-04

Analysis of DOM decomposition in environmental water treated by potassium ferrate using three-dimension exaction and emission matrix fluorescence spectroscopy

CHEN Jianghan, LEI Yongqian, ZHOU Qiaoli

(China National Analytical Center, Guangzhou//Guangdong Institute of Analysis//Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals//Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, Guangzhou 510070, China)

Abstract: The three-dimension exaction and emission matrix fluorescence spectroscopy (3D EEM) was used to investigate the decomposition of DOM in environmental water treated by potassium ferrate. The results showed the changed regular of fluorescence of several organic matters during the treatment process, and the pH value performed an important role on the fluorescent intensity and position. The intensity of fluorescence experienced a quick-decay process and a slow-decay process. Such 3D EEM method can be used as a simple and quick method for the online monitor of variety fluorescent matters.

Key words: three-dimension exaction and emission matrix fluorescence; potassium ferrate; dissolved organic matter

荧光光谱检测技术灵敏度高、选择性好、不破坏样品等特点, 被广泛应用。目前普通荧光光谱是指激发和发射光谱, 其发射光谱是激发光谱的函数, 属于二维荧光光谱。通过记录物质激发波长, 发射波长对应强度的二维阵列函数即可获得三维荧光光谱^[1], 所以三维荧光光谱能够获得激发波长

和发射波长同时改变情况下的荧光强度变化情况。相比二维荧光光谱, 三维荧光光谱具有信息量大, 展现出的物质荧光特征信息更完整; 具有指纹特性^[2], 可完成多组分体系中对特定物质的定性、定量分析^[3], 其在多组分分析和物质识别中具有

* 收稿日期: 2016-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21307120); 广东省科技计划资助项目(2015A020218001, 粤财教(2013)168号)

作者简介: 陈江韩(1966年生), 男; 研究方向: 光谱仪器研发与光谱分析; E-mail: chenjianghan@fenxi.com.cn

重要的应用^[4-5]。已经广泛应用在工业水处理、环境、农药化工品、药品分析等各类荧光物质的定性分析检测^[6-9]。

目前三维荧光光谱在环境方面的一个重要应用是对水中溶解性有机物 (DOM) 的研究, 通过三维荧光光谱结合各类数学算法可以对水中几种荧光有机物的含量分布进行分析^[10]。王书航等^[11]通过三维荧光-平行因子分析技术对湖水中的主要 DOM 成分及其分布进行了研究。杨毅等^[12]将三维荧光光谱技术用于城市污水处理过程中 DOM 的监测, 根据各处理阶段出水荧光物质及变化规律, 考察了各处理阶段的主要物质变化规律及影响因素。目前有关水中有机质降解过程中的机理研究报道较少, 在水处理过程中通过待处理物质的三维荧光光谱的研究可以很好地评价水处理剂的去除效果。这对开发新型高效的水处理剂有很好的促进作用。

高铁酸钾是一种新型水处理剂, 其性质类似于高锰酸钾, 具有更强的氧化特性^[13]。在水处理过程中高铁酸钾既可以降解水中的有机污染物, 又可杀灭处理体系中的病菌。高铁酸钾处理后产生的三价铁的絮凝作用可进一步提高有机质的降解去除效率, 目前其在水处理过程中的应用日益受到重视。本文通过高铁酸钾对环境水样中的有机质降解去除, 用三维荧光光谱法研究该过程中的规律, 揭示其内部反应机制, 为水中有机质去除过程提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

三维荧光光谱仪 (Horiba Aqualog), 环境水样采自广州河涌水, 为使实验过程中的水样更接近于真实水样, 采用简单过滤即用漏斗加医用棉去除漂浮物。用 HNO₃ 和 NaOH 调节溶液 pH 值。高铁酸钾 (AR, 天津威一化工科技有限公司), NaOH (AR, 广州化学试剂厂), HNO₃ (优级纯, 广州化学试剂厂)。

1.2 实验方法

取 20 mL 水样测定 pH 值, 通过 NaOH 和 HNO₃ 溶液分别调节水样 pH 值为 3、5、8、10。在水样中加入 6 mg 高铁酸钾, 搅拌均匀进行三维荧光动力学测试。在相同反应条件下, 选择荧光光谱主峰位置进行荧光动力学扫描, 记录不同时间段的荧光主峰强度变化。在测量时三维荧光激发波长扫描范围 240~600 nm, 扫描步长 3 nm, 发射波长范围 220~610 nm, 采用 CCD 感光检测, 曝光时间 0.2 s。荧光光谱图通过系统自动扣除背景干扰获得。

2 结果与讨论

如图 1 为采集到的环境水样品的三维荧光光谱图图中的荧光峰位置主要 3 个区域, (λ_{ex}/nm) / (λ_{em}/nm): 260~310/300~360, 310~360/380~450, 240~270/380~470。根据环境水中溶解性有机质的荧光分布区域规律, (λ_{ex}/nm) / (λ_{em}/nm): 260~310/300~360 区域主要为类蛋白荧光物质, (λ_{ex}/nm) / (λ_{em}/nm): 310~360/380~450 区域主要为可见区类富里酸荧光物质, (λ_{ex}/nm) / (λ_{em}/nm): 240~270/380~470 区域为紫外区类可见富里酸荧光物质^[14-17]。从所采集的城区水样的三维荧光光谱图可以看出, 水样中基本为类蛋白类和类富里酸类荧光物质。其中类蛋白荧光物质最强, 其可能与水样中的微生物含量高有关, 此外两种类富里酸荧光物质的含量也较高。如图 1 (a) 所示, 环境水样中类蛋白质荧光物质的峰位置为 (λ_{ex}/nm) / (λ_{em}/nm): 282/330。通过三维荧光监测高铁酸钾加入后其荧光物质变化规律, 可以看出这三类物质的荧光强度迅速降低。高铁酸钾加入后类腐殖酸物质部分荧光消失, 仅有类蛋白类和类富里酸类荧光峰, 且这两者的荧光强度也是大幅度衰减。监测主要荧光物质类蛋白类在 (λ_{ex}/nm) / (λ_{em}/nm): 282/330 处的荧光强度变化如图 1 (d) 所示。高铁酸钾加入 20 min 之后荧光已基本消失, 但从其荧光衰减变化的动力学曲线上可以发现, 此类荧光物质的衰减经历了二个变化过程, 即第一阶段快速衰减, 第二阶段缓慢衰减。通过对荧光强度衰减过程的拟合得到荧光强度 y 与衰减时间 x 的关系, 即:

$$y = 560.57 \exp(-x/0.796) + 308.42 - 4.4x, \\ R^2 = 0.999 \quad (1)$$

此式可看做一个一级衰减反应 $C = C_0 \exp(-k_1 t)$ 和一个零级反应 $C = C_0 - k_0 t$ 的叠加。在其荧光衰减过程中, 第一阶段的快速衰减主要是荧光物质的快速氧化分解, 此反应动力学复合一级反应过程。第二阶段的缓慢衰减主要是后续反应产物的絮凝沉降, 此过程符合零级反应动力学。通过反应完样品静置可观察到有固体沉积物生成, 水样相比未处理前澄清。对比反应前后 (20 min) 的三维荧光光谱图 1 (a) 和 (c) 可知, 高铁酸钾可以很好地除去环境水样溶解性有机物中类蛋白类和类富里酸物质, 同时也可很好地去除其它类有机质。

在研究对环境水中有机物的去除过程中发现, 溶液的 pH 值对去除过程有重要影响, 当调节水样

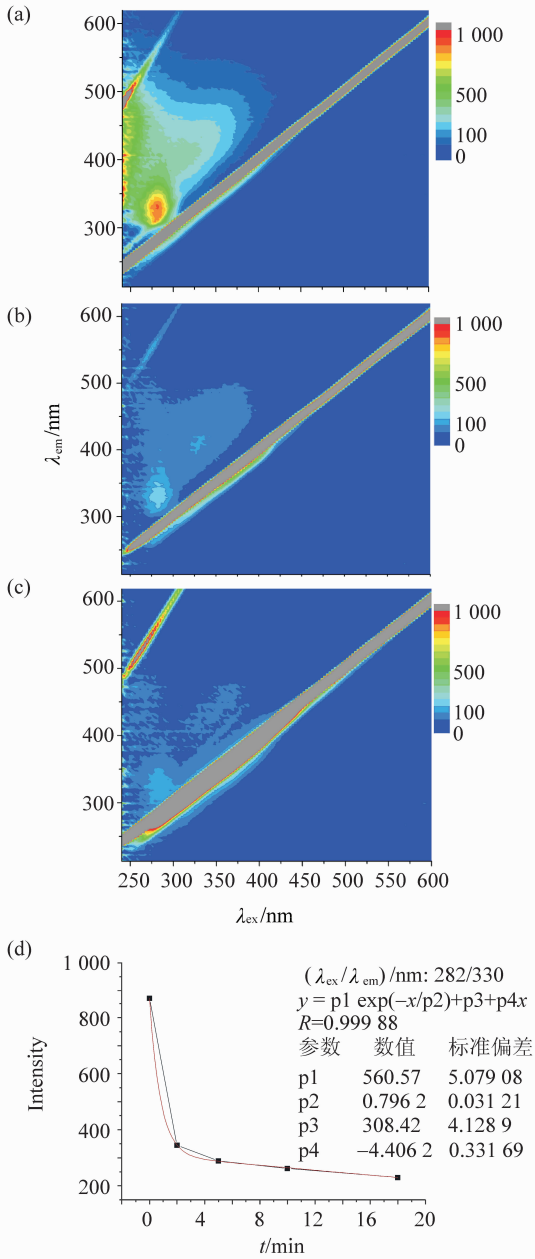


图 1 水样品的三维荧光光谱图随时间的变化

Fig. 1 3D EEM spectra of environmental water sample with time

(a) 原水; (b) 加入高铁酸钾 2 min;

(c) 加入高铁酸钾 20 min; (d) 荧光强度随时间变化曲线

pH 值为 3 和 10 时, 其三维荧光光谱随时间改变情况如图 2 所示。图 2 (a) 为 pH 值为 3 时水样的三维荧光光谱图, 图 2 (b) 为 pH 值为 10 时的三维荧光光谱图。对比二者可以看出在酸性条件下荧光强度变弱, 尤其是类蛋白类荧光发生明显的减弱, 紫外区类富里酸类荧光强度明显减弱, 可见光区类富里酸类荧光没有明显变化。类蛋白类与类腐殖酸类物质荧光峰位置发生偏移, 其激发峰位置由 282 nm 蓝移至 276 nm 处, 导致此现象的原因可能是溶解性有机

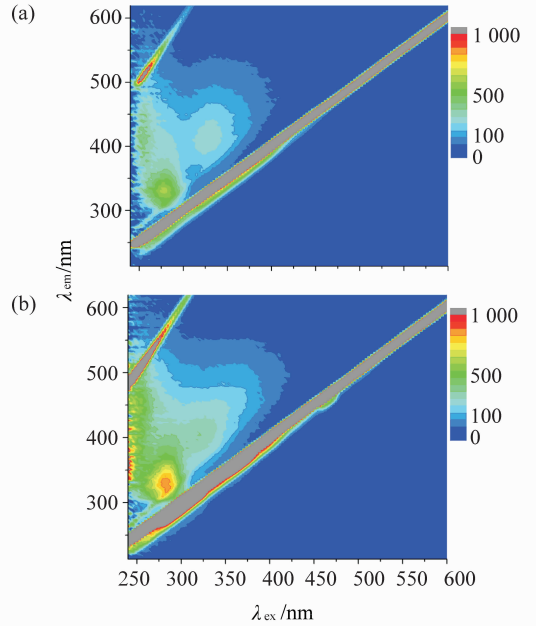


图 2 水样的三维荧光光谱图

Fig. 2 3D EEM spectra of environmental sample with different pH value

(a) pH 值为 3; (b) pH 值为 10

物中类蛋白类物质中色氨酸的荧光变化导致^[18]。对比图 1 (a) 与图 2 (b) 可知, 碱性条件下其荧光位置、强度与原水样均无明显改变。说明在碱性条件下, 水中的类蛋白质、类富里酸类物质的荧光不受影响。

图 3 为不同 pH 值 (3、5、7、8 和 10) 条件下的降解过程中荧光强度随时间变化曲线。由图可知, 不同水样 pH 值条件下, 高铁酸钾降解环境水样中的溶解性有机物的过程基本一致。但若对比荧光衰减的比率则在原水为中性条件下 (pH 值为 7), 20 min 水样荧光强度衰减至 10%; 而在强酸条件下 (pH 值为 3), 其荧光强度衰减到 45%。但最终结果显示不同 pH 值条件下的荧光强度相差不大, 这也说明在以三维荧光方法来监测各类过程工业阶段水样时, pH 值对荧光强度有着重要影响。

从其荧光光谱强度衰减图上可以看出, 不管是酸性还是碱性, 在高铁酸钾降解过程中, 水中溶解性有机物的荧光强度经历了一个快速衰减和慢速衰减的过程。初始阶段可能的原因主要是高铁酸钾的强氧化性导致大部分荧光物质迅速氧化分解, 随后反应产生 Fe^{3+} 具有一定的絮凝作用, 在此作用下环境水中的溶解性有机物依次被沉降去除。实验发现在不同 pH 值水样中加入高铁酸钾一段时间后, 环境水样均变得澄清透明, 且有红褐色胶体沉降物

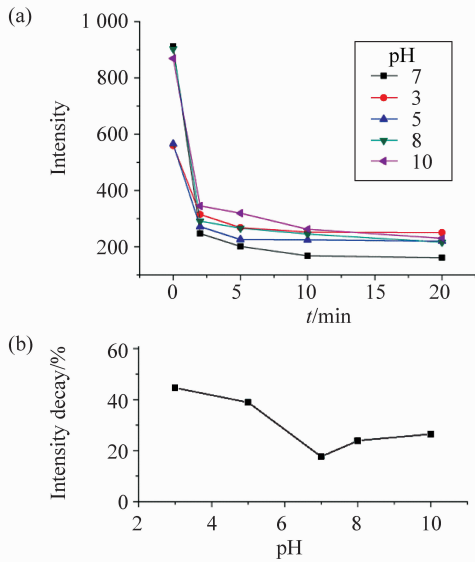


图 3 (a)不同溶液 pH 值时荧光强度随时间变化曲线;
(b) 最终的荧光衰减率与 pH 值关系

Fig. 3 (a) Curves of fluoresces intensity vs time
with different pH value;
(b) the intensity decay with different pH value

产生。而最终对比酸性和碱性水样的三维荧光光谱图可发现,水样中的大部分类蛋白类和类富里酸类物质均已完全去除,最终只有少量微弱的类蛋白质类荧光峰。

3 结 论

高铁酸钾是一种很好的高效水处理剂,对水中的复杂有机物具有很好的氧化去除作用,尤其对类富里酸和类蛋白类溶解性有机物有很好的去除效果。溶液的 pH 值对溶解性有机物的荧光强度有很大影响。相比中性及碱性,在酸性条件下类蛋白类物质的荧光强度可衰减 40% 左右。在高铁酸钾降解水中溶解性有机物的过程中存在快速的一级衰减反应过程和零级混凝沉淀反应过程。三维荧光方法可以用于其他具有荧光性有机物降解过程中,阶段产物的分析和判定。

参考文献:

[1] HENDERSON R K, BAKER A, MURPHY K R, et al. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review [J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 863 - 881.

[2] BRIDGEMAN J, BIEROZA M, BAKER A. The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2011, 10(3):

277 - 290.

[3] 王欢博, 张玉钧, 肖雪, 等. 三种酚类化合物的三维荧光光谱特性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(5): 1271 - 1274.

[4] ZHOU Z Z, GUO L D, SHILLER A M, et al. Characterization of oil components from the deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico using fluorescence EEM and PARAFAC techniques [J]. *Marine Chem*, 2013, 148: 10 - 21.

[5] 王玉田, 张艳林, 王金玉. 基于三维荧光光谱特征分析的油种鉴别技术的研究 [J]. *光子学报*, 2010, 39(7): 1330 - 1333.

[6] JONSSON S, PERSSON Y, FRANKKI S, et al. Comparison of fenton's reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2006, 6(4): 208 - 214.

[7] 严赞, 朱亮, 吕梅乐, 等. 三维荧光光谱技术在水环境修复和废水处理中的应用 [J]. *生态环境学报*, 2012, 21(9): 1647 - 1654.

[8] 蔡玉乐, 尹春玲, 胡乐乾, 等. 多维数据方法联用三维荧光对果蔬中的氨基甲酸酯类农药残留的检测 [J]. *河南工业大学学报*, 2013, 34(1): 52 - 57.

[9] 牟新利, 高鹏, 付川, 等. 三维荧光中药指纹图谱研究 [J]. *光谱实验室*, 2010, 27(1): 180 - 183.

[10] 陈诗雨, 李燕, 李爱民. 溶解性有机物研究中三维荧光光谱分析的应用 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(5): 64 - 68.

[11] 王书航, 王雯雯, 姜霞, 等. 基于三维荧光光谱-平行因子分析技术的蠡湖 CDOM 分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(2): 517 - 524.

[12] 杨毅, 杨霞霞. 城市污水处理过程中 DOM 的三维荧光光谱及紫外谱图特性 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12): 5672 - 5676.

[13] 陈雨喆, 何强, 虞丹尼, 等. 高铁酸钾降解苯并芘的荧光光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(7): 1842 - 1845.

[14] PEIRIS R H, BUDMAN H, MORESOLI C, et al. Identification of humic acid-like and fulvic acid-like natural organic matter in river water using fluorescence spectroscopy [J]. *Water Science and Technology*, 2011, 63(10): 2427 - 2433.

[15] WEI Q S, YAN C Z, LIU J S, et al. Multistep, micro-volume resin fractionation combined with 3D fluorescence spectroscopy for improved DOM characterization and water quality monitoring [J]. *Environ Monit Assess*, 2013, 185: 3233 - 3241.

[16] LEENHEER J A, CROUE J P. Characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environ Sci Technology*, 2003, 37(1): 19A - 26A.

[17] 欧阳二明, 张锡辉, 王伟. 城市水体有机污染物类型的三维荧光光谱分析法 [J]. *水资源保护*, 2007, 23(3): 56 - 59.

[18] REYNOLDS D M. Rapid and direct determination of tryptophan in water using synchronous fluorescence spectroscopy [J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3055 - 3060.