

溶解态深海硫化物的原位测量方法研究

刘宁武¹, 王洪亮², 何天博¹, 赵月霞², 丁忠军², 李劲松^{1*}

¹安徽大学物理与材料科学学院, 安徽 合肥 230601;

²国家深海基地管理中心, 山东 青岛 266237

摘要 深海海域蕴藏着丰富的矿产、能源和生物资源, 具有潜在的巨大经济价值。深海溶解态矿物质是海底热液活动及演化的重要示踪剂。以深海海水中的硫离子为研究对象, 以迷你型高功率发光二极管(LED)作为激发光源, 采用全光纤传输方式的设计理念, 结合基于朗伯-比尔定律的全光谱检测方法和化学显色法, 对深海离子矿物质的检测方法开展研究。在数据处理上, 采用自行建立的自适应性 Savitzky-Golay 滤波算法使光谱信噪比提高 3~7 倍。结果表明: 在 1 s 时间分辨率和 20 mm 的有效光程下, 系统的检测灵敏度可达 0.1 $\mu\text{mol/L}$ 以下, 且在 0~32 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内具有良好的线性响应特性(相关度 $R^2 > 0.99$)。

关键词 光谱学; 吸收光谱; 深海矿物质; 原位测量; 离子化合物

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0911011

An *In Situ* Measurement Method for Detecting Dissolved Deep-Sea Sulfur Ion Concentration

Liu Ningwu¹, Wang Hongliang², He Tianbo¹, Zhao Yuexia², Ding Zhongjun², Li Jinsong¹

¹School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China;

²National Deep Sea Center, Qingdao, Shandong 266237, China

Abstract The deep-sea region has great economic potential due to its rich mineral, energy, and biological resources. Dissolved deep-sea minerals are important markers that reflect the activity and evolution of seafloor hydrothermal fluids. Herein, a novel *in situ* measurement method is proposed to estimate deep-sea sulfur ion concentration. The all-optical fiber transmission mode is adopted as a design concept, with a high-power mini light-emitting diode (LED) used as the excitation light source. The chemical display method, which is based on the Lambert-Beer law, is combined with the full spectrum detection method to measure the concentrations of deep-sea ionic minerals. The self-established adaptive Savitzky-Golay filtering algorithm is employed to achieve a threefold to sevenfold improvement in the spectral signal-to-noise ratio for data processing. The results reveal that the proposed system can achieve a detection sensitivity below 0.1 $\mu\text{mol/L}$ under the conditions of 1 s time resolution and a 20 mm effective optical path. Furthermore, a good linear response characteristic [relativity (R^2) > 0.99] is obtained in the 0-32 $\mu\text{mol/L}$ concentration range.

Key words spectroscopy; absorption spectroscopy; deep-sea mineral; *in situ* measurement; ionic compound

OCIS codes 300.6360; 280.3420; 300.6270

1 引 言

随着全球经济活动的加速和工业化进程的突飞猛进, 陆地矿产资源已不能满足飞速发展的社会需

求, 资源紧缺已成为世界各国关注的的问题之一。占地球面积高达 70.8% 的海洋是蕴育地球生命的摇篮, 蕴藏着丰富的生物资源和矿物资源, 具有潜在的巨大经济价值。但迄今为止, 人类对它的探索与

收稿日期: 2018-03-26; 修回日期: 2018-04-20; 录用日期: 2018-04-25

基金项目: 科技部国家重点研发计划(2016YFC0302202)、国家自然科学基金(61705002, 61675005, 61440010)、安徽省自然科学基金(1508085MF118)、安徽省科技攻关项目(1501041136)、安徽省留学回国人员科技活动资金(J05015143)、安徽大学人才引进基金(J01006031)

* E-mail: jingsong_li@ahu.edu.cn

研究仍较欠缺。因此,海洋是 21 世纪人类可持续发展的新领地。近年来,颇为引人注目的深海矿产资源主要出现在 2000 m 深处的大洋中脊和地层断裂活动带,是一种具有远景意义的海底多金属矿产资源,包括多金属结核、富钴结壳、海底热液喷口等。其中,溶解态硫化物是海底热液活动及其演化的一种重要示踪剂^[1],亦是喷口微生物化学合成的主要能量来源之一。通过形成可溶性铁硫化物分子簇,可以降低微生物可利用的游离态 H_2S/HS^- 。铁、硫的浓度和化学形态直接影响并控制着热液口的生态系统^[2]。因此,测定深海热液喷口中铁、硫化物等的浓度,对于评估热液活动的环境,探寻极端环境系统的演变和生命起源,具有重要意义。

美国、法国等发达国家已研制出 Scanner、Fe-Osmo 和 ALCHIMIST、CHEMINI 等传感器,并先后通过搭载“阿尔文”号、“鹦鹉螺”号载人潜水器和“VICTOR 6000”ROV (remote operated vehicle),实现了不同深度处深海区和热液喷口区溶解态铁、硫化物等物质的原位测量^[3-6]。日本亦研制出 GAMOS、GAMOS-IV,并先后搭载“深海 2000”载人潜水器和“Dolphin 3K”ROV,实现了深海热液羽状流区溶解态锰的原位测量^[7-8]。与国外发达国家相比,我国在该领域的研究工作起步较晚。近年来,厦门大学和国家深海基地管理中心等高等研究院所,相继开展了海水溶解态物质检测方法方面的研究^[9-10]。但在原位测量传感器的研究方面,除了浙江大学报道了一种可原位测量 4000 m 深海溶解态 Fe(II)的传感器外^[11],其他可见的相关报道甚少。潘安阳等^[12]发表了深海溶解态锰和铁原位分析技术现状的综述性报道,并强调了我国发展深海原位分析技术的重要性。在以上的相关报道中,普遍以一种或两种物质为研究对象,因而在潜水器作业性价比方面存在一定的局限性。

目前,在海水溶解态离子化合物的测量方法中,我国仍以基于调查船的取样-实验室分析法为主。该方法对船时具有极强的依赖性,获取数据所需时间长、数据量少,难以实现小空间尺度下高密度采样和长时间序列观测;样品需要经过“采集、转移、运输、分析”等过程,样品易被污染,而且分析结果易受环境因素(如温度和压力等)影响而发生化学形态和含量的改变^[13-14]。在深海原位传感技术中,电化学传感器因成本方面的优势而被用于热液喷口的研究,然而热液喷口的高温、强腐蚀性环境引起的化学电极的漂移特性严重影响了其原位测量结果的可靠

性^[15]。鉴于深海环境的苛刻性及潜水器对可搭载传感器的高指标要求,本实验室和蛟龙号潜水器管理单位联合开展了深海多参数(铁、锰和硫)原位同时测量传感器的相关研究。由于海水成分极其复杂,海水中的硫化物主要以氢硫根离子(HS^-)的形式存在,其强吸收波段主要位于紫外光谱区(214~300 nm)^[16-17]。而该波段通常存在其他多种离子的吸收干扰,如硝酸根离子、亚硝酸根离子、氯离子等^[5-7]。利用具有特异性的显色剂将海水中的硫化物转换为其他物质,是国际上精确测量海水中硫化物的一种有效方法^[18-20]。

综上所述,本文首先以深海海水中溶解态的硫离子为研究对象,以迷你型高功率发光二极管(LED)作为激发光源,采用全光纤传输方式的设计理念,结合基于朗伯-比尔定律的全光谱检测法和化学显色法,对深海溶解态硫离子进行了原位检测。本文的研究工作可为我国研发拥有自主知识产权、可搭载于载人潜水器的深海溶解态化学原位传感器,奠定一定的理论和技术支撑,为我国深海科学研究提供可靠的作业工具和数据支撑。

2 实 验

在实验中,选用 LED 光源波长范围位于干扰较小的可见光波段,中心波长为 595 nm,半峰半宽(HWHM)为 80 nm,最高功率可达 500 mW。将 LED 发光芯片(1 mm×1 mm)焊接在自行设计的金属芯印刷电路板上,利用导热性能较好的环氧树脂进行散热,保证 LED 工作时具有良好的热稳定性(数小时的连续测量评估结果显示其稳定性可达 2%)。利用大芯径和高数值孔径(NA)的光纤实现 LED 高效率耦合输出,降低光纤耦合损耗,增加光纤末端的输出功率。为了满足搭载深潜器的要求,采用自行设计的“十字形”直通式流通池,光路和流体水路采用垂直设计,流通池的有效光程约为 9.9 mm。待分析液体样品通过多通道蠕动泵进入流通池内(BS100-1A+DG-2B 型)。最后,采用低噪声微型光谱仪(Flame-UV-VIS)实现光电信号的模拟数字(AD)转换,可有效减小传感器的整体体积和质量。实验装置如图 1 所示。

LED 光源的控制、数据采集和信号分析等皆通过基于 LabVIEW 软件自行编写的上位机软件控制界面完成。本实验中所有的光学器件、电子学器件和机械部件皆采用标准 SM905 型接头输出或输入,以实现整个光电系统的柔性设计。

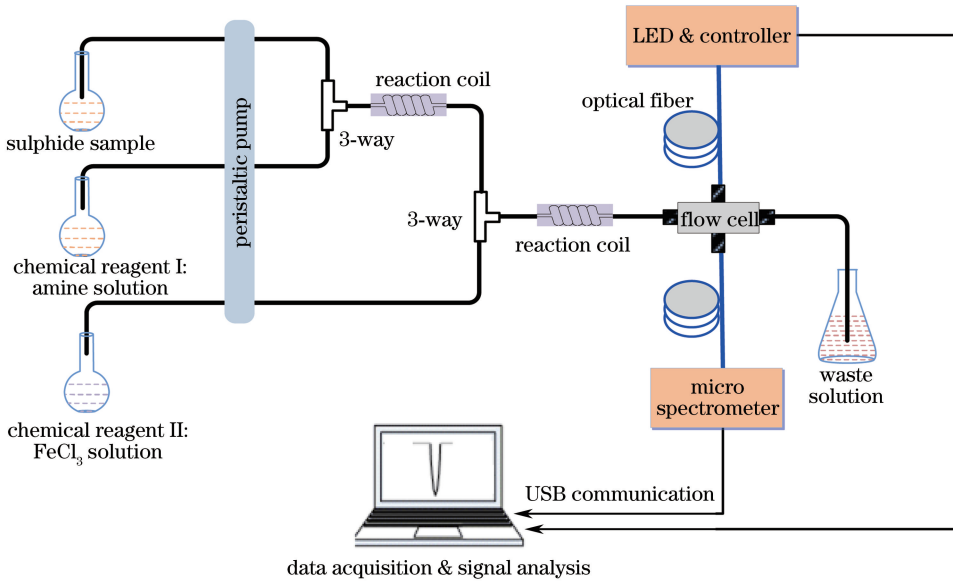


图 1 实验装置系统结构示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental system setup

由于在酸性和三价铁离子存在的条件下,海水中的硫离子会与 N,N-二甲基对苯二胺二盐酸盐(胺)发生化学反应生成亚甲基蓝。为此,本研究选用胺溶液和 FeCl₃ 溶液作为特异性显色剂,以实现基于亚甲基蓝吸收光度法测定海水中的硫化物。实验用水为蒸馏水(去离子水,电阻率为 18.2 MΩ·cm),由 Millipore 超纯水系统(美国)制备。实验用化学试剂皆为分析纯,利用 0.6 mol/L 盐酸液分别配制出 2 mmol/L 胺液和 FeCl₃ 液。实验中通过蠕动泵的驱动实现硫化钠(Na₂S)溶液样品和其他化学试剂的进样,如图 1 中液体采样流程示意图所示。待测样品首先与反应试剂 I(胺溶液)在第一个三通中汇合,并在第一个反应盘管中充分混合发生反应,之后与试剂 II(FeCl₃ 溶液)混合并发生显色反应,最后经由流通池排出至废液袋回收。

3 实验结果与分析

鉴于 LED 光源发光功率与工作电流的强依赖性,首先研究所选 LED 光源的发光功率特性。图 2 给出了封装后 LED 的发光功率响应曲线,结果显示:在 200 mA 以内,该 LED 光源发光功率与驱动电流之间具有良好的线性响应特性,如图 2 中插图所示,线性相关度 $R^2 = 0.998$;当驱动电流大于 200 mA 后,呈现出非线性响应特性。尽管 LED 具有高发散性,封装后光源的功率损耗较高,但其有效发射功率仍满足实验要求。

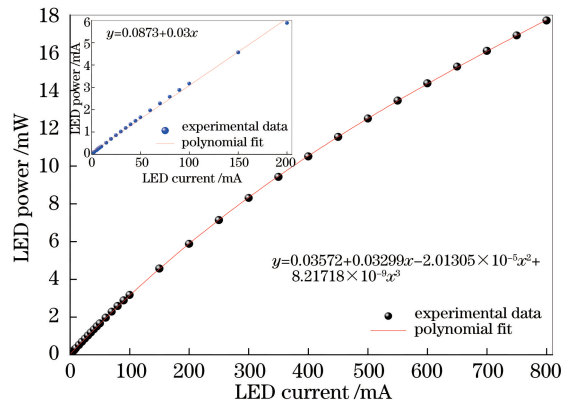


图 2 LED 发光功率与驱动电流之间的关系曲线

Fig. 2 Relationship between the light-emitting diode (LED) output power and the driving current

利用以上配制的溶液样品对系统性能开展详细的实验研究。在实验中,LED 光源工作电流设定为 2 mA,光谱仪积分时间为 30 ms,蠕动泵转速为 19 r/min。信号采集过程中采用多次信号平均的方法提供光谱信噪比(SNR),最终保存 1 s 平均的光谱信号用于后续的分析处理。图 3(a)所示为 595 nm LED 在不同浓度溶液下的原始吸收光谱信号。在数据处理方面,将原始蒸馏水的吸收信号记为背景信号 I_0 ,将添加显色剂和不同浓度硫离子时的检测信号记为 I ,那么依据朗伯-比尔定律可以计算出不同浓度溶液的吸光度信号,如图 3(b)所示。为了进一步提高光谱的信噪比,采用基于 Savitzky-Golay(S-G)滤波算法的数字信号处理技术^[2]对归

一化后的吸收光谱进行降噪处理。S-G 滤波算法的重要特性在于只需考虑两个滤波参数(即多项式拟合阶数和滤波窗大小),与目前广泛使用的小波变换算法(滤波参数包括小波母函数类型、阈值策略、阈值大小和分解尺度等)相比^[21-22],在滤波参数的最优化方面具有显著优势,更易快速实现信号的最佳化滤波处理。如图 3(c)所示,滤波后的信号质量得到明显改

善。通过对比滤波前后的信号噪声可知,本实验中的光谱信号信噪比提高了 3~7 倍。此外,图 3(b)、(c)显示:硫离子的吸收光谱范围主要位于 600~700 nm,且最强的吸收波长主要位于 660 nm 附近;而实验中选择的显色剂对应的吸收光谱范围主要位于 500~600 nm。可见,实验选择的显色剂不会对硫离子的检测结果产生显著的吸收干扰效应。

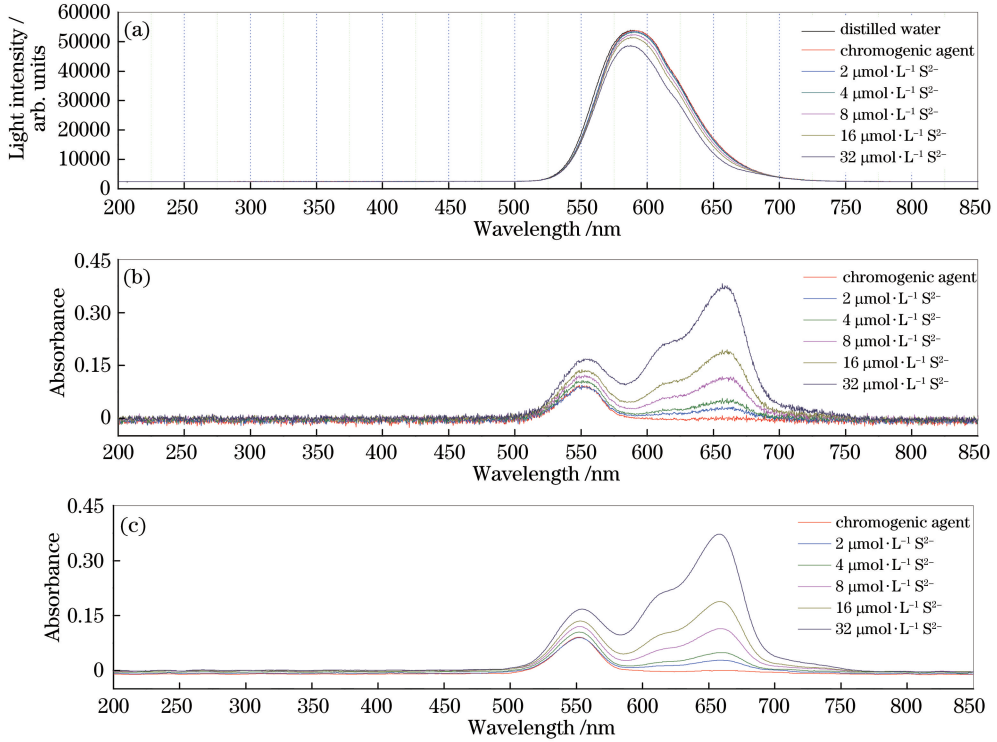


图 3 (a)不同硫离子浓度下的原始吸收光谱;(b)数字滤波前的吸收光谱;(c)数字滤波后的吸收光谱
Fig. 3 (a) Original absorption spectra at different sulfur ion concentrations; (b) normalized absorption spectra before digital filtering; (c) normalized absorption spectra after digital filtering

以浓度为 $2 \mu\text{mol/L}$ 的样品信号为例,取 $200 \sim 450 \text{ nm}$ 之间无吸收的基线统计出滤波前后的系统噪声分别为 $4.66 \times 10^{-3} (1\sigma)$ 和 $9.37 \times 10^{-4} (1\sigma)$,对应 660 nm 处硫离子吸收光谱信号吸光度为 0.028 ,计算出滤波前后的信噪比分别为 6.0 和 29.9 ,由此计算出系统检测限分别约为 $0.33 \mu\text{mol/L}$ 和 $0.07 \mu\text{mol/L}$ 。此外,为了建立实验系统的校正曲线,图 4 给出了滤波前后 660 nm 处硫离子吸光度与样品浓度之间的响应曲线,结果显示:所建立的实验系统在 $0 \sim 32 \mu\text{mol/L}$ 浓度范围内具有良好的线性响应特性,通过线性拟合得出相关度 $R^2 > 0.99$ 。在实际应用中,基于该校正曲线即可反演出未知浓度样品的浓度信息。

为了满足搭载潜水器实现深海原位测量的要求,以及提高潜水器海试的利用率,该实验系统已拓

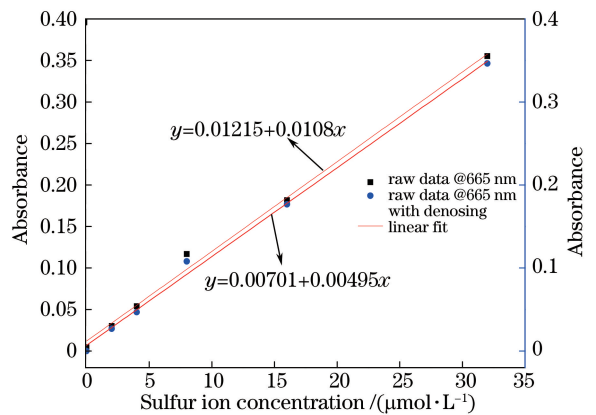


图 4 S-G 滤波前后 665 nm 波长处硫离子吸光度与样品浓度之间的关系
Fig. 4 Sulfur ion absorbance as a function of sample concentration at 665 nm before and after applying the Savitzky-Golay (S-G) filter

展到深海海水中其他离子(如铁离子和锰离子)的测量,表 1 给出了每种离子对应的激发光源中心波长和相应的显色方法,其中 PAN 为化学试剂 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚。图 5 给出了自行建立的可同时测量 4 种不同离子的多参数传感器集成化 3D 结构示意图。系统整体设计成圆柱形结构,并通过耐压舱密封封装,直径为 180 mm,高为 220 mm,光电系统整体质量约为 3 kg,最大功耗<5 W。该系统将通过搭载我国自主集成研发的“蛟龙号”载人潜水

器^[23]开展海试原位测量实验。

表 1 不同离子及其对应的显色方法和激发波长
Table 1 Summary of the chromogenic method and excitation wavelengths for different ions

Ion	Chromogenic method	Measuring wavelength /nm
Fe ²⁺	Ferene	594
Fe ³⁺	Ferene	594
Mn ²⁺	PAN	560
HS ⁻	Methylene blue	660

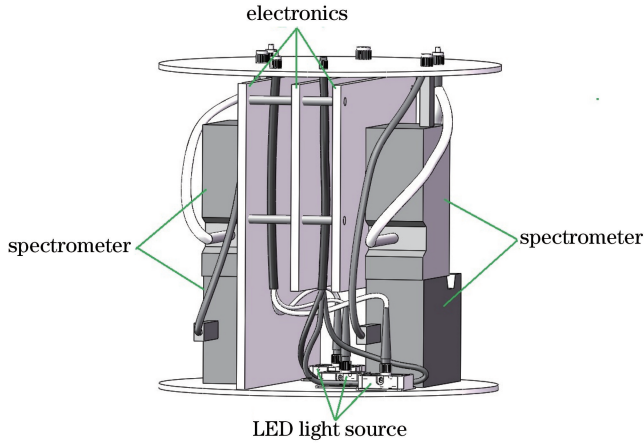


图 5 多参数原位测量传感器 3D 结构示意图

Fig. 5 3D schematic of the multi-parameter *in situ* measurement sensor

4 结 论

基于深海溶解态矿物质在海洋科学研究中的重要意义,及研发适用于载人潜水器的深海多参数原位探测系统的迫切需求,本研究以深海海水中的硫离子为研究对象,采用微型 LED 作为激发光源,基于全光纤传输方式的设计理念,结合全光谱检测方法和化学显色法开展了深海离子矿物质检测方法的研究。在信号处理方面,采用自行建立的自适应性 Savitzky-Golay 滤波算法使光谱的信噪比提高了 3~7 倍。初步实验结果表明:在 1 s 时间分辨率和 20 mm 的有效光程下,系统检测灵敏度可达 0.1 μmol/L 以下,且在 0~32 μmol/L 浓度范围内具有良好的线性响应特性。接下来,拟通过最佳化选择 LED 光源中的波长、增加流通池有效光程、优化数字滤波参数和显色条件等方式进一步提高系统的性能,并计划搭载我国自主集成研发的“蛟龙号”载人潜水器开展相关海试实验,对系统的可靠性和稳定性进行深入评估和改进。

参 考 文 献

[1] Tivey M. Generation of seafloor hydrothermal vent

fluids and associated mineral deposits [J]. Oceanography, 2007, 20(1): 50-65.

[2] Luther G W, Rozan T F, Taillefert M, *et al.* Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology [J]. Nature, 2001, 410(6830): 813-816.

[3] Johnson K S, Beehler C L, Sakamoto-Arnold C M, *et al.* *In situ* measurements of chemical distributions in a deep-sea hydrothermal vent field [J]. Science, 1986, 231(4742): 1139-1141.

[4] Meyer D, Prien R D, Dellwig O, *et al.* A multi-pumping flow system for *in situ* measurements of dissolved manganese in aquatic systems [J]. Sensors (Basel), 2016, 16(12): 122027.

[5] Chapin T P, Jannasch H W, Johnson K S. *In situ* osmotic analyzer for the year-long continuous determination of Fe in hydrothermal systems [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 463(2): 265-274.

[6] Vuillemin R, le Roux D, Dorval P, *et al.* CHEMINI: a new *in situ* CHEMical MINIaturized analyzer [J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2009, 56(8): 1391-1399.

[7] Okamura K, Kimoto H, Saeki K, *et al.* Development of a deep-sea *in situ* Mn analyzer and its application for hydrothermal plume observation [J].

- Marine Chemistry, 2001, 76(1/2): 17-26.
- [8] Okamura K, Hatanaka H, Kimoto H, *et al.* Development of an *in situ* manganese analyzer using micro-diaphragm pumps and its application to time-series observations in a hydrothermal field at the Suiyo seamount[J]. *Geochemical Journal*, 2004, 38(6): 635-642.
- [9] Ma J, Yuan D X, Lin K N, *et al.* Applications of flow techniques in seawater analysis: a review[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2016, 10: 1-10.
- [10] Wang H L, Liu B H, Ding Z J, *et al.* Ferene method flow injection analysis as optimized *in situ* analysis of dissolved iron in marine waters[J]. *Marine Sciences*, 2016, 40(5): 82-87.
王洪亮, 刘保华, 丁忠军, 等. 流动注射 Ferene 分光光度法测定海水中溶解态铁的方法优化[J]. *海洋科学*, 2016, 40(5): 82-87.
- [11] Jin B, Chen Z W, Zhu S Q. Development of an *in situ* analyzer for iron in deep sea environment[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 694-697: 1187-1191.
- [12] Pan A Y, Yang Q H, Zhou H Y, *et al.* Development of *in situ* analyzing technologies of dissolved manganese and iron in deep-sea seawater[J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(4): 420-428.
潘安阳, 杨群慧, 周怀阳, 等. 深海溶解态锰和铁的原位分析技术研究进展[J]. *地球科学进展*, 2013, 28(4): 420-428.
- [13] Moore T S, Mullaugh K M, Holyoke R R, *et al.* Marine chemical technology and sensors for marine waters: potentials and limits[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2009, 1: 91-115.
- [14] Prien R D. The future of chemical *in situ* sensors[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3): 422-432.
- [15] Tan C Y. Development of *in situ* calibrators for long term chemical measurement in hydrothermal fluid environments[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
谭春阳. 基于流控技术的深海热液化学长期测量原位自校正平台研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [16] Guenther E A, Johnson K S, Coale K H. Direct ultraviolet spectrophotometric determination of total sulfide and iodide in natural waters[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(14): 3481-3487.
- [17] Collos Y, Mornet F, Sciandra A, *et al.* An optical method for the rapid measurement of micromolar concentrations of nitrate in marine phytoplankton cultures[J]. *Journal of Applied Phycology*, 1999, 11(2): 179-184.
- [18] Johnson K S, Coletti L J. *In situ* ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2002, 49(7): 1291-1305.
- [19] Sarradin P M, Bris N L, Caprais J C, *et al.* Laboratory adaptation of the methylene blue method to flow injection analysis: towards *in situ* sulfide analysis in hydrothermal seawater[J]. *Analytical Communications*, 1999, 36(4): 157-160.
- [20] Li J S, Deng H, Li P F, *et al.* Real-time infrared gas detection based on an adaptive Savitzky-Golay algorithm[J]. *Applied Physics B*, 2015, 120(2): 207-216.
- [21] Zhou C, Liu N W, He T B, *et al.* Application of wavelet threshold denoising technique in expired gas analysis based on laser spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(11): 1111003.
周超, 刘宁武, 何天博, 等. 小波阈值去噪技术在呼出气体激光光谱诊断中的应用研究[J]. *中国激光*, 2017, 44(11): 1111003.
- [22] Duan Y L, Su R G, Shi X Y, *et al.* Differentiation of phytoplankton populations by *in vivo* fluorescence based on high-frequency component of wavelet[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2012, 39(7): 0715003.
段亚丽, 苏荣国, 石晓勇, 等. 基于小波高频分量的浮游植物活体荧光识别技术研究[J]. *中国激光*, 2012, 39(7): 0715003.
- [23] Liu B H, Ding Z J, Shi X P, *et al.* Progress of the application and research of manned submersibles used in deep sea scientific investigations[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2015, 37(10): 1-10.
刘保华, 丁忠军, 史先鹏, 等. 载人潜水器在深海科学考察中的应用研究进展[J]. *海洋学报*, 2015, 37(10): 1-10.