

# 光纤水质检测技术的研究现状与发展趋势

陈浩 刘月明 邹建宇 夏忠诚 高晓良

中国计量学院光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018

**摘要** 以现有光纤传感技术为基础,论述了不同光学原理下的光纤传感技术在水质检测领域的研究和应用情况,比如水质的氢离子浓度(pH)值、化学需氧量(COD)值、溶解氧和重金属离子污染物等的检测,介绍了基于不同光学原理的光纤水质检测技术在近10年内的研究现状,同时分别阐述了这些不同原理各自用于水质检测的优缺点。最后对光纤水质检测技术的发展趋势进行了分析和预测,为光纤水质检测传感的进一步发展提供一定技术思路。

**关键词** 光通信; 光纤传感; 水质

**中图分类号** TP212

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP52.030006

## Research Status and Development Trends of Fiber Optical Technology for Water Quality Monitoring

Chen Hao Liu Yueming Zou Jianyu Xia Zhongcheng Gao Xiaoliang

College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

**Abstract** Based on the current optical fiber sensing technology, the study and applications of optical fiber sensing technology under different optical principles of water quality monitoring, such as the Hydrogen ion concentration (pH) value, chemical oxygen demand (COD), dissolved oxygen and heavy metal ion contaminants, are presented. The research status of the past 10 years as well as the advantages and disadvantages of fiber optical technology for water quality monitoring based on different principles is described. At last, the development trends of fiber optical technology for water quality are analyzed and forecasted, which provides the technical ideas for the further water quality monitoring.

**Key words** optical communications; optical fiber sensing; water quality

**OCIS codes** 060.2370; 060.2300; 010.7340; 060.2270

### 1 引言

水是极其重要的一个因素,是维持人类生命活动不可缺少的物质,是大多生命机体的重要组成物质之一,是生命代谢活动所必须的物质<sup>[1]</sup>。地球上水的总储量中97%为海水,2.53%为淡水,湖泊、沼泽水占0.29%,河水占0.01%,大气水占0.04%,其他水约为0.13%,其中能被人类直接利用的水资源仅占地球总水量的0.2%左右<sup>[2]</sup>。社会的快速发展,使人类对水资源的需求量不断增加,同时带来的水污染问题也越来越严重,因此水质检测技术显得尤为重要。传统的水质检测主要是利用电化学检测或者实验室化学试剂反应检测水质成分,这些方法不仅会浪费大量人力资源和物质资源,还容易引起二次污染。基于光纤技术的水质检测具有灵敏度高、检测速度快、可实现实时在线监测、分布式<sup>[3-4]</sup>和准分布式<sup>[5]</sup>监测等优点,被广泛用于水质检测传感领域;同时利用光纤水质传感器能够实现多参量无损和无污染监测<sup>[6-8]</sup>,便于微型化和智能化,是一种很有前景的水质检测传感器。

现在关于光纤水质传感器的研究<sup>[9-13]</sup>有很多,涵盖了水质检测的方方面面,比如光纤氢离子浓度(pH)传

收稿日期: 2014-07-29; 收到修改稿日期: 2014-10-11; 网络出版日期: 2015-02-02

基金项目: 浙江省重大科技专项(2010C11068)、浙江省自然科学基金(Y1091078)

作者简介: 陈浩(1990—),男,硕士研究生,主要从事光纤水质监测传感器方面的研究。

E-mail: happyboychenhao@163.com

导师简介: 刘月明(1965—),男,教授,硕士生导师,主要从事光纤传感与微光机电系统等方面的研究。

E-mail: liuym@cjlu.edu.cn(通信联系人)

感器<sup>[14-16]</sup>、光纤溶解氧传感器<sup>[17]</sup>、光纤折射率传感器<sup>[18-19]</sup>、光纤浊度传感器<sup>[20-21]</sup>和光纤重金属离子传感器<sup>[22]</sup>等,不同传感器采用的测量原理不相同。本文将重点介绍基于不同光学原理的光纤水质检测技术研究现状,分析这些原理的优缺点,并对光纤水质检测技术的发展趋势做了展望和预测。

## 2 基于不同原理的光纤水质检测技术

利用光纤进行水质传感检测一直是水质检测领域的研究热点,根据光纤在水质检测中所起的作用不同可将光纤水质传感器分为功能型与非功能型两大类,其中功能型光纤水质传感器直接利用光纤作为敏感单元对被测水质进行测量,也称为传感型光纤水质检测传感器;非功能型光纤水质传感器中光纤只是起到传光作用,并不作为水质检测的敏感单元,而是利用其他非光纤敏感单元进行水质检测,因此这种传感器也被称为传光型光纤水质检测传感器。

### 2.1 基于光纤倏逝波原理

光纤利用光的全反射原理进行光信号传输,根据麦克斯韦方程组分析可知,在光纤纤芯和包层界面处发生全反射时会有一部分光能量进入光纤包层并建立起倏逝波光场,如果以待测物质代替光纤的部分包层,待测物质会吸收倏逝波,使光纤透射能量发生衰减,通过衰减分析可得到被测物质的相关信息<sup>[23-25]</sup>,因此从20世纪70年代开始美国的 Naval Research Laboratory 和 Research International 公司就致力于光纤传感器的研究和应用,图1是一种典型光纤倏逝波传感器结构原理图,传感单元一般通过腐蚀或拉锥方法获得。

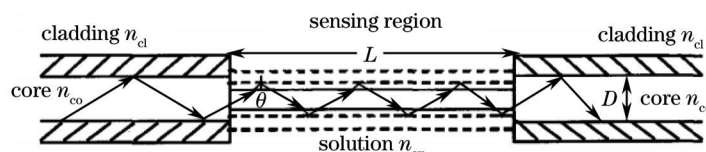


图1 功能型倏逝波光纤传感器原理图

Fig.1 Structure of the intrinsic optic fiber evanescent wave sensor

通过腐蚀或拉锥方法得到的光纤倏逝波传感器,可用于水质折射率、物质浓度<sup>[22]</sup>、色度和化学需氧量(COD)的测量,并且在传感区通过覆盖不同的物质还可以实现水质的pH值检测<sup>[26-29]</sup>和某些离子浓度检测<sup>[30]</sup>,如:Raikai等<sup>[22]</sup>在多模光纤中利用光纤倏逝波原理实现了水中 $\text{Cu}^{2+}$ 质量浓度检测,检测限达到250 mg/L;Zamarreno等<sup>[29]</sup>通过在纤芯表面涂覆聚合物实现了3~6之间的pH值检测,测量精确度达到 $\pm 0.001$  pH单位;王真真等<sup>[30]</sup>利用光纤倏逝波原理,通过测量出射光强实现了水中磷酸根离子质量浓度检测,检测范围为0.04~0.40 mg/L,探测灵敏度为0.53 L/mg,线性相关系数为0.918;黄杰等<sup>[31]</sup>利用光纤腐蚀液制备了纤芯直径为30  $\mu\text{m}$ ,传感区长度为14.2 mm和76.8 mm的功能型光纤倏逝波传感器;为了进一步研究此类传感器特性,同时还制备了传感区长度为37.8 mm,纤芯直径分别为18  $\mu\text{m}$ 和12  $\mu\text{m}$ 的传感器,利用这4组传感器实现了水溶液中亚甲基蓝溶液质量浓度测量,传感器的灵敏度范围分别为0.009681~0.011341 L/ng, 0.014553~0.018774 L/ng, 0.018488~0.025573 L/ng和0.039487~0.099768 L/ng,同时发现传感区纤芯直径越细、越长,传感器灵敏度越高。在原来的研究工作基础上,许宏志等<sup>[32]</sup>利用宽光谱光源和吸光度法进一步研究了此结构特性,同时为了进一步提高传感器灵敏度,提出了一种新型分段结构光纤倏逝波传感器<sup>[33]</sup>,使传感器灵敏度比原来单一传感区得到一定提高,同时发现纤芯直径越小,分段越多,传感器灵敏度提升越多。此类传感器原理简单,测量结果精确,但是经过腐蚀或拉锥的光纤机械强度很差,容易发生断裂,在很大程度上限制了

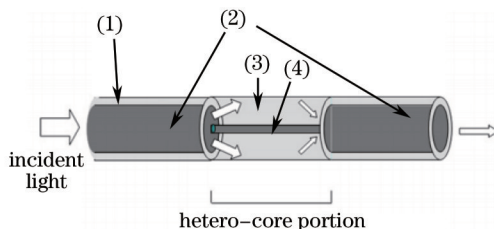


图2 异芯结构原理图。(a) 多模光纤包层;(b) 多模光纤纤芯;(c) 单模光纤包层;(d) 单模光纤纤芯  
Fig.2 Schematic diagram of hetero-core fiber structure. (a) Cladding layer of multi-mode fiber; (b) core of multi-mode fiber; (3) cladding layer of single mode fiber; (4) core of single mode fiber

此类传感器的应用。因此,Atsushi等<sup>[24]</sup>提出了一种异芯结构的光纤pH传感器,该传感器是由多模光纤-单模光纤-多模光纤构成,单模光纤为传感单元,其包层外涂覆有特殊物质,当光信号从多模光纤进入单模光纤时,由于传输模式的改变,会有大量的光信号泄漏到包层中,由于涂敷物质的存在,光信号在不同pH值的溶液中将有不同的损失光谱,通过损失光谱可以分析溶液或水质的pH值,传感单元如图2所示。该传感器可以重复使用12天,测量时间只需30s,可用于pH值的快速检测。

## 2.2 基于干涉原理

干涉是光学中的一种重要现象,利用干涉原理进行物理参量测量,具有灵敏度高、响应速度快的特点,通过分析干涉条纹变化量,就可以得到被测参量物理信息,早在20世纪80年代中期研究人员就开始利用光纤干涉仪用于水质传感研究。但是,利用干涉原理进行水质传感的研究相对较少,早期的研究主要是利用干涉原理进行液位测量。直到21世纪初,人们开始探索利用干涉原理进行水溶液折射率和物质浓度的测量研究。Tian等<sup>[34]</sup>设计制作了一种微流体折射率传感器,该传感器利用Fabry-Perot模型(简称F-P模型)进行传感测量,具有低损耗、机械强度高和全光纤结构的特点,实验得到了1550nm处的折射率灵敏度为1051nm/RIU,其中RIU为折射率单位,灵敏度很高。Wang等<sup>[35]</sup>将光子晶体光纤与单模光纤熔接,在熔接加热过程中,光子晶体光纤和单模光纤的界面处会形成一个椭圆微F-P空气腔,利用该F-P腔实现了折射率和温度同时测量,折射率的分辨率达 $1.2 \times 10^{-5}$ ,温度的测量灵敏度为1.5pm/°C,拓展了水质检测范围,解决了测量过程中的交叉敏感性问题,推动了水质传感器的发展。赵宇等<sup>[36]</sup>利用多模干涉理论,设计了一种单模光纤-无包层多模光纤-单模光纤的折射率传感器,通过实验发现传感器在折射率范围为1.336~1.372内的灵敏度为 $5.4 \times 10^{-5}$ RIU,提升了光纤传感器在低折射率范围内的灵敏度。徐贲等<sup>[37]</sup>则采用单模光纤-细芯单模光纤-单模光纤结构,构成全光纤Mach-Zehnder干涉仪(MZI),同时采用特征峰波长和光谱差分积分法对出射信号进行解调,其中光谱差分积分法得到海水盐度分辨率为 $9.17 \times 10^{-7}$ ,比波长法提高了3个数量级,同时该传感器很好解决了温度与折射率交叉敏感问题。Silveira等<sup>[38]</sup>在前人研究基础上对MZI进行了一定调整,研究了弯曲情况下MZI的折射率和灵敏度特性,发现微弯可以很大程度提高干涉仪折射率灵敏度,并对弯曲度与灵敏度的关系进行了研究,得到了一个最佳弯曲度。同样,为了解决测量过程的交叉敏感问题,Liao等<sup>[39]</sup>设计了一种特殊在线MZI干涉仪,该干涉仪可同时实现折射率和温度测量,传感单元如图3所示,其中FBG为光纤布拉格光栅。

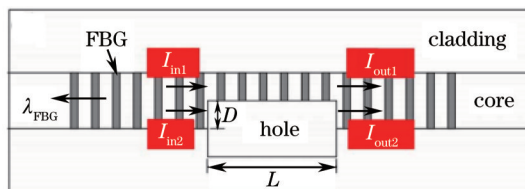


图3 基于MZI嵌入式FBG传感器结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of the sensor based on a MZI embedded in FBG

该结构为利用飞秒激光器在光栅区打出一定深度和长度的腔,通过光栅的光信号和通过充满待测液微腔的光信号在通过相同距离后会产生一定相位差,当这两个光信号再次相遇,就会产生干涉,利用干涉条纹测量水溶液的折射率,利用布拉格光栅本征波长的变化测量温度,不仅解决了测量过程中的交叉敏感性问题,同时比单纯利用飞秒激光在光纤中打出F-P腔结构<sup>[40]</sup>和两个光纤光栅级联构成的干涉仪<sup>[41]</sup>的灵敏度要高很多,测量精度也有很大提高。

通过文献报道发现,基于干涉原理的光纤水质传感器主要是利用F-P腔模型和MZI干涉仪模型,进行水质折射率、物质浓度和温度测量,关于水质其他参数的检测鲜有报道。因此,未来基于干涉原理的光纤水质传感器,应尝试利用其他干涉模型进行水质其他参数测量。

## 2.3 基于布拉格原理

光纤光栅是利用光纤材料的光敏性,在纤芯形成空间相位光栅,根据光栅周期长短可以分为FBG和长周期光纤光栅(LPFG),由于其优良的特点被广泛用于传感领域。光纤光栅用于传感检测时,只要被测环境能引起光纤光栅有效折射率或光栅周期改变,就能改变光纤光栅的布拉格波长,通过分析布拉格波长的变化,就能得到被检测环境相关信息,通常为了增加此类传感器的灵敏度,一般利用腐蚀方法除去光栅栅区的

部分包层,最早Asseh等<sup>[42]</sup>在1998年提出通过腐蚀光纤光栅包层实现水质折射率测量,如图4所示。

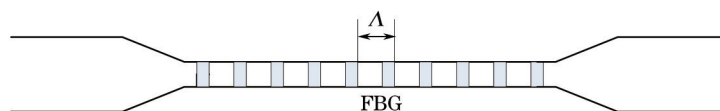


图4 FBG传感器结构图

Fig.4 Structure of FBG sensor

光纤光栅由于良好的抗电磁干扰能力、极高灵敏度和利于实现分布式测量的特点,在水质检测应用方面引起学者们广泛关注。Wei等<sup>[43]</sup>提出一种光纤栅区包层全腐蚀的折射率传感器结构,光栅区的包层被特殊溶液腐蚀掉,这样栅区能够直接和被测溶液接触,从而外界测量环境的微小变化量也很容易引起光栅布拉格波长改变,从而实现被测物质折射率测量,此类传感器虽然灵敏度高、响应速度快,但是不能解决折射率与温度的交叉敏感性问题,很大程度上影响了折射率测量的准确性,不利于物质浓度的精确分析研究。为了解决此类交叉敏感性问题,罗彬彬等<sup>[44]</sup>设计了一种单端腐蚀光纤光栅,很好地解决了折射率与温度交叉敏感性问题,实验得到的折射率灵敏度为6.894 nm/RIU,单端腐蚀FBG的未腐蚀区和腐蚀区的温度灵敏度分别为8.531 pm/°C和8.199 pm/°C。基于此还衍生出了D型光纤光栅传感器、微结构型光纤光栅传感器<sup>[45]</sup>,该微型结构布拉格光纤光栅传感器在折射率为1.33~1.457的范围内的测量灵敏度为0.79 nm/RIU,分辨率达 $1.2 \times 10^{-3}$ ,并且对温度的灵敏度也达到了0.0103 nm/°C,不仅提高了折射率测量的灵敏度,同时极大地丰富了光纤光栅水质传感器的研究,提高了不同物质浓度测量的精度。基于布拉格原理的水质检测传感器的检测精度和灵敏度都相对较高,但是存在制作工艺相对复杂的缺点,并且信号解调技术也极大限制了此类传感器的应用,在涂覆某些特殊物质实现特有物质检测时,涂覆不均匀带来的啁啾现象也制约了此类传感器的应用。

#### 2.4 基于表面等离子体共振原理

表面等离子体共振(SPR)是一种物理光学现象,现在的SPR传感器基本上都是基于克莱切曼结构<sup>[46]</sup>制造的。基于光纤的SPR传感器一般是剥去光纤的某一段外包层,在露出的纤芯周围沉积上一层薄的金属薄膜,当入射光的波矢与表面等离子波矢相匹配,自由电子就会吸收此波长,形成SPR现象<sup>[47]</sup>,外界折射率任何微小改变都会引起共振角或者共振波长等相关光学量改变,1993年由华盛顿大学的Jorgenson和Yee<sup>[48]</sup>提出,图5是用于水质折射率测量的典型光纤SPR折射率传感器结构图。

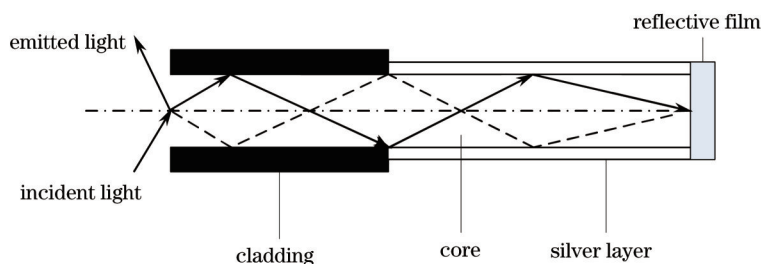


图5 光纤SPR传感器结构图

Fig.5 Structure of optical fiber SPR sensor

除了图5所示的反射型光纤SPR传感器,还出现了在线传输型光纤SPR传感器,此类传感器直接测量透射光波相关信息,具有结构简单易操作的优点,张晓丽等<sup>[49]</sup>就利用光纤SPR光谱技术实现了污水降解过程的动态监测,与传统仪器监测结果具有很好的匹配度。冯李航等<sup>[50]</sup>同样利用光纤SPR技术实现了饮用水的矿化度检测(不同离子浓度检测),拓展了光纤SPR传感器的应用范围。为了实现光纤SPR传感器的小型化,Kazuyoshi等<sup>[51]</sup>在锥形纤芯镀一定厚度的金属膜形成锥形光纤SPR传感器,该传感器比传统结构的光纤SPR传感器更加小型化,测量灵敏度也更高,非常适合水质物质浓度检测。通过在光纤的金属膜上涂镀对某种重金属离子敏感的膜层,可以提高SPR传感器检测的选择性,Lin等<sup>[52]</sup>将AChE共价键合到Au纳米粒子上,使用表面等离子体共振技术检测对氧磷,可以实现水中对氧磷的检测;同时,利用此涂镀方法还实现了其他农药等有害物质检测<sup>[53-55]</sup>。Mauriz等<sup>[56]</sup>设计了一种可同时检测多种农药成分的光纤SPR传感器,该传感器具有很低的检测限(单位为ng/L)和很好的稳定性,传感器可重复使用超过200次。光纤SPR传感器检测灵敏度高,结果准确,可实现实时在线监测,传感单元也可以实现微型化,但是金属的涂镀工艺往往会影

传感器的测量精度,抗外界环境干扰的能力较差。

## 2.5 基于表面增强拉曼散射原理

表面增强拉曼散射(SERS)效应是指在特殊制备的一些金属良导体表面或溶胶中,吸附分子的拉曼散射信号比普通拉曼散射信号大大增强的现象,增强原理可分为物理增强和化学增强,传感结构与SPR光纤传感结构相同。利用SERS手段检测目标分子,必须借助物理或者化学吸附作用使目标分子靠近SERS基底表面,才能实现对目标分子的检测,现已广泛应用于水质成分检测、农药残留物的检测、生物检测分析等,2000年,由Stokes等<sup>[57]</sup>首先设计了单根端面型光纤SERS传感探头,如图6所示。

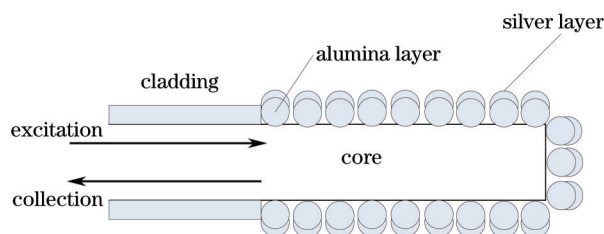


图6 光纤SERS探头

Fig.6 Fiber optical SERS Probe

基于SERS技术的深入研究和不断发展,Shi等<sup>[58]</sup>设计了一种双基底“夹心”结构的光纤表面增强拉曼散射传感单元,利用此传感单元实现了水溶液中若丹明6G分子探测功能,并且此种传感单元比普通单层基底传感单元的灵敏度要高10倍左右,探测下限可达 $10^{-9}$  mol/L。Dai等<sup>[59]</sup>设计了一种锥形纳米探针,同样实现了上述溶液探测功能,使传感探头尺寸达到了纳米量级,可实现远程传感测量。刘春宇等<sup>[60]</sup>利用激光诱导法成功制备了表面增强拉曼散射光纤传感器,利用该光纤传感器实现了水质PH检测功能,在不同PH环境下不仅观察到光谱强度的变化,同时还观察到特征波长谱峰位置的改变,并认为这种谱峰位置的改变是4-Mpy分子在银基底上吸附角度变化导致,该传感器制备时间短、检测速度快且重复使用率高,适合现场检测分析。基于表面增强拉曼散射原理的水质检测研究一直是国内外的研究热点,但是现在的研究都只能在实验室中进行,没能运用到实际环境测量当中,并且涂覆金属与光纤之间的粘附强度一直没有得到很好的解决,使得粗糙单层金属膜不能有效与光纤结合,极大限制了基于表面增强拉曼散射原理的光纤水质传感器应用。

## 2.6 基于比尔-朗伯定律原理

比尔-朗伯定律表征了物质对光吸收的定量关系,即光波被吸收的量正比于光程中产生光吸收的分子数目(物质浓度),此原理中光纤只是起到了传输光信号的作用,是一种非功能型光纤传感器,调制方式为强度调制,由1760年朗伯提出的朗伯定律和1852年比尔提出的比尔定律共同组成。Antonio等<sup>[61]</sup>基于比尔-朗伯定律设计了一种四光束浊度传感器,该传感器采用双光束交替发光,光电探测器同时交替探测,消除了光源和探测器扰动、样品水质中气泡、色度等对浊度测量的影响,具有较高的精确度。Omar等<sup>[21]</sup>分别采用蓝光和红光探测系统,利用比尔-朗伯定律测量透射光的强度,实现了水中总悬浮颗粒的测量,悬浮颗粒质量浓度测量下限达到20 mg/L,并且蓝光和红光系统探测的悬浮物质量浓度与透射光强线性相关性分别为0.9889和0.9912,满足测量要求。吴刚等<sup>[62]</sup>利用平面镜和Y型光纤束探头设计了一种水质浊度测量装置,通过蒙特卡罗模拟法得到了一个最佳测试距离,利用该探头实现了水质浊度和消光系数测量,同时对于不同浊度水质可以通过调节探头选择最佳探测距离,探头在最佳探测距离处的灵敏度提升了10倍左右。余潘等<sup>[63]</sup>利用比尔-朗伯定律提出了三种改进的水质色度测量方法,利用改进的分光光度法可以实现任意水体色度值测量,并且克服了传统目视比色法测量的局限性和缺点,降低了测量成本。比尔-朗伯定律也是紫外与红外光谱物质分析的理论基础,利用该定律可以实现物质的定性和定量分析。Abdalla等<sup>[64]</sup>研究了实时检测饮用水中氰化物含量的相关技术,利用光纤光谱分析仪与美国公司制造的FIALab-3500顺序注射分析仪,在600 nm波长处可测得饮用水中氰化物质量浓度与吸光度的关系,分析后得到两者的线性范围为2~7 mg/L,实验测得的下限为0.16 mg/L,可对多个样品进行检测,采样频率高,完全可以达到水中氰化物的检测要求。Vanloot等<sup>[65]</sup>同样采用顺序注射光谱分析法,在紫外-可见光谱范围内实现了水中 $Fe^{3+}$ 和 $Al^{3+}$ 的实时检测,实验测得 $Fe^{3+}$ 的检测下限为5.6  $\mu g/L$ , $Al^{3+}$ 的检测下限为4.9  $\mu g/L$ ,可以满足水质检测需求。吴国庆等<sup>[66]</sup>将

红外光谱与紫外光谱技术相结合,对光谱进行不同处理后运用偏最小二乘法建立了COD定量分析模型,结果红外光谱技术的建模相关系数为0.9521,紫外光谱建模的相关系数为0.9866,发现紫外光谱比红外光谱的相关性要好,但是准确度不如红外光谱技术好。何金成等<sup>[67]</sup>利用不同尺寸的吸收池,采集800~2500 nm区间的透射光谱,利用偏最小二乘法建立了多参量测量模型,实现了COD、生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)、pH的快速检测,模型的线性相关系数分别为0.763、0.975、0.966,利用此模型基本可以实现特定废水多指标的快速检测。利用比尔-朗伯定律进行水质测量,具有原理简单、检测速度快、准确度高和可实现实时检测的优点,但该定律也具有一定的局限性,只能用于稀溶液的测量,光源波动产生的影响也较大。

### 2.7 基于激光诱导击穿光谱原理

激光诱导击穿光谱法(LIBS或LIPS),20世纪60年代被首次提出。激光聚焦在被测样品上,当激光脉冲的能量密度大于被测物质击穿门槛能量时,就会在局部产生等离子体,并且以光的形式辐射出一部分能量,这种辐射带有明显的元素特征。因此,通过光谱仪记录和分析辐射的光谱信号,实现水溶液中化学元素的定性和定量分析。激光诱导击穿光谱法的水质检测中,光纤只起到了传光作用,是一种非功能型光纤水质传感器。石焕等<sup>[68]</sup>将待测样品富集在圆饼状石墨块上,应用激光诱导击穿光谱实现了水体中不同浓度重金属锌的检测,不仅解决了激光直接作用在水面产生的水滴溅射问题,同时保证了光谱发射强度与样品浓度的线性关系,实现了低浓度时重金属锌的准确测量,他们还利用此方法实现了重金属Ni<sup>[69]</sup>的检测。Matthieu等<sup>[70]</sup>利用飞秒激光的LIBS技术,通过LIBS光谱对5种微生物样本所包含的Ga、Na、Mg、P、K、Fe的成分进行分析,发现不同微生物包含矿物质元素含量是不同的,导致在光谱上形成的光谱峰值强度也不相同,通过这个差异实现了不同微生物样本的检测,具有很好的实用价值。Huang等<sup>[71]</sup>采用LIBS技术测量水溶液中的重金属铬离子,在200~1100 nm光谱范围内,得到6个不同波长的铬离子激发峰,不同波长的激发峰的对应光强也各不相同,利用这种差异绘制了每个波长光强与铬离子浓度的线性图,发现425.43 nm处的线性关系和灵敏度比其他波长都要好,因此选用此波长作为分辨波长,可以实现水溶液中的铬离子质量浓度检测,并且检测下限达到了6 μg/mL。林兆祥等<sup>[72]</sup>利用激光诱导击穿光谱法实现了污水溶液中砷元素的检测,并且实验的定标曲线的线性相关度达0.999,利用该定标曲线可以准确对未知浓度且含砷的溶液进行检测。LIBS技术相比其他检测技术具有检测速度快、灵敏度高、可实现多种元素同时检测的特点,基本上可以实现水溶液中大多数重金属离子浓度检测功能,同时为了解决测量水溶液时液体溅射带来的干扰问题,科研人员也做了大量将液体样本转变成固体样本的研究。LIBS技术对重金属元素的检测灵敏度和精确度比其他方法都要好,检测速度也相对较快,不会造成二次污染,但是仪器设备成本太高,激发信号光强太弱,信噪比低,不适合大规模生产应用。

### 2.8 基于荧光原理

过渡金属的络合物在一定波长光照射下,将激发出某一波长的荧光,光纤荧光传感器就是利用水体中能引起荧光增强或猝灭效应的物质来表征水质,通过Stern-Volmer<sup>[73]</sup>方程分析就可以得到被测物质浓度,20世纪70年代由美国环境保护局的研究室开始废水荧光光谱分析检测和实践应用。黄珊等<sup>[73]</sup>利用油溶性CdSe量子点制作荧光探针用于检测水环境中的农药残留研究,首次成功实现了农药水胺硫磷的快速检测,并且油溶性CdSe量子点的猝灭程度与水胺硫磷的线性度达到了0.9999,检测下限达到了 $1.1 \times 10^{-7}$  mol/L。马飞等<sup>[74]</sup>利用Cu<sup>2+</sup>对2-水杨酰脲丙酸荧光的猝灭作用,建立了快速测定天然水中痕量铜的新方法,选用424 nm作为实验的研究波长,同时研究了pH值、温度和共存离子对测量的影响,得到了最佳测量条件,最终实验模型的线性关系为0.9974,检测下限为0.36 ng/L,利用此方法可以快速实现水中Cu<sup>2+</sup>的测定。周冬秋等<sup>[75]</sup>采用锁相放大技术研制了基于荧光猝灭原理的光纤溶解氧传感器,使用高亮度蓝色发光二极管(LED)激发红色荧光,通过测量荧光与激发光之间的相移来检测水中溶解氧的含量,同时研究了激发光频率和激发信号占空比对所设计传感器影响,为以后光纤溶氧的研究起到了重要的参考作用。基于荧光原理的水质传感器具有较高的测量精度和较强的抗干扰能力,同时具有很好的重复性和稳定性,能够实现长期在线监测,但是络合物的选取和信号的提取非常关键,常常成为制约此类传感器发展的因素。

## 3 光纤水质检测技术的发展趋势

随着生活水平的不断提高,人们对环境保护特别是水质环境的保护与日俱增,特别关心水环境中各种

重要因素的变化情况。水环境的恶化,不仅破坏了生态系统,也进一步加剧了水资源缺乏的矛盾。过去水质参数检测基本上都是通过现场取样,在实验室通过化学分析得到检测结果,这种传统方式已不能满足快速发展社会的需要。

光纤水质传感技术是一个融合了多学科、多技术的新兴研究方向,利用光纤自身的优点可以实现水环境各种重要参数测量,为水环境保护提供重要参考。基于环境监测的发展和需求,光纤水质传感技术研究日新月异,其发展趋势总结如下:

1) 实用化研究:重点研究如何克服现有光纤水质传感器制作工艺复杂、光纤清洗困难和机械强度差等缺点;某些需要镀膜和涂镀特殊物质的光纤传感器,往往由于涂覆材料的缺陷,不能长期重复使用,因此,需研究如何克服此类光纤传感器的缺点,改进敏感材料与光纤的固定方法,从根本上提高光纤水质检测传感器使用寿命,从而促进光纤水质传感器从实验室测试研究到实际测量环境使用;

2) 网络化和智能化:为了能够实现多个位置水质参数同时测量,单一传感探头无法满足这种需要,因此为了实现多点分布式检测,达到一条光纤传感网络对全区域监测,既可以大幅度提高检测效率,又可以节约检测成本,所以二维或多维的分布式光纤传感器网络化将成为光纤水质传感研究的又一重要方向,同时,为了监测复杂多变的环境状况,可充分利用分布式传感和复用技术等形成的光纤传感智能网络,采用无线传输方法与网络进行远距离监测,实现智能遥感实时在线监测;

3) 多参数检测:利用单根或数根光纤构成一个传感探头测量多个参数,能够有效减少测量单元的元件数量,利于光纤向多功能传感方向发展,是未来光纤水质传感器的一个重要研究方向;

4) 集成化和便携化研究:未来应该重点研究如何将光源、光纤传感器件和光信号解调器件等光纤型器件集成化,实现仪器集成化和便携化,实现水质现场水质参数检测;

5) 高精度和高灵敏度研究:应该在现有的光学原理上,研究新的光纤光学水质传感机理,拓展光纤水质传感器的测量范围和应用场合,从而提高光纤水质检测技术的精度和灵敏度,实现水中痕量物质检测。

### 参考文献

- 1 Zheng Lin. Analysis on water environment evaluation[J]. Shanxi Architecture, 2011, 37(26): 216-217.  
郑琳. 水环境的评价概述[J]. 山西建筑, 2011, 37(26): 216-217.
- 2 Liu Baojun, Liao Shengping. The present situation, utilization and protection of water resource[J]. Journal of Southwest Petroleum University, 2007, 29(6): 1-11.  
刘宝珺, 廖声萍. 水资源的现状、利用与保护[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(6): 1-11.
- 3 Liu Jianxia. Research progress of distributed optical fiber sensing and monitoring technology based on  $\Phi$ -OTDR[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(8): 080021.  
刘建霞.  $\Phi$ -OTDR 分布式光纤传感监测技术的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(8): 080021.
- 4 Hang Ping, Xie Yongquan, Liu Yang. Research of all-fiber micro-vibration multiplexing sensors[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(3): 0305004.  
韩屏, 谢涌泉, 刘阳. 分布式全光纤微振动传感器研究[J]. 中国激光, 2014, 41(3): 0305004.
- 5 Zhang Caixia, Zhang Zhenwei, Zheng Wanfu, *et al.*. Study of quasi-distributed optical fiber sensing system based on ultra-weak fiber Bragg gratings[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0405004.  
张彩霞, 张震伟, 郑万福, 等. 超弱反射光栅准分布式光纤传感系统研究[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0405004.
- 6 Guillermo Orellana, David Haigh. New trends in fiber-optic chemical and biological sensors[J]. Current Analytical Chemistry, 2008, 4(4): 273-295.
- 7 Bahareh Gholamzadeh, Hooman Nabovati. Fiber optic sensors[J]. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2008, 2(6): 281-291.
- 8 Liao Yanbiao, Li Min. The development of optical fiber sensor[J]. Sensorworld, 2004, 2: 7-12.  
廖延彪, 黎敏. 光纤传感器的今日与发展[J]. 传感器世界, 2004, 2: 7-12.
- 9 Mahmoud El-Sherif, Lalitkumar Bansal, Jianming Yuan. Fiber optic sensors for detection of toxic and biological threats[J]. Sensors, 2007, 7(12): 3100-3118.
- 10 Anna S Kocincova, Sergey M Borisov, Christian Krause, *et al.*. Fiber-optic microsensors for simultaneous sensing of oxygen and pH, and of oxygen and temperature[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(22): 8486-8493.

- 11 Otto S Wolfbeis. Fiber-optic chemical sensors and biosensors[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(12): 4269–4283.
- 12 Li Guoxiang, Wang Shanshan, Yang Hongjuan, *et al.*. Study of seawater salinity sensor based on embedded microfiber ring resonator[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(5): 050603.  
李国祥, 王姗姗, 杨红娟, 等. 嵌入式微纳光纤环形腔的海水盐度传感研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(5): 050603.
- 13 Yin Chenglong, Gu Jinyi, Zhang Zhuo, *et al.*. Optimization research on refractometric sensor based on microcapillary [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(7): 0728002.  
阴成龙, 顾进益, 张卓, 等. 基于微毛细管折射率传感器的优化研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(7): 0728002.
- 14 Zhangliang Gui, Jinwen Qian, Mingjie Yin, *et al.*. A novel fast response fiber-optic pH sensor based on nanoporous self-assembled multilayer films[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(36): 7754–7760.
- 15 Bastien Schym, Stephanie Pasche, Emmanuel Scolan, *et al.*. Development of a polymer optical fiber pH sensor for on-body monitoring application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 194: 238–248.
- 16 J M Corres, F J Arregui, I R Matias, *et al.*. High sensitivity optical fiber pH sensor using poly (acrylic acid) nanofibers [C]. *Sensors*, 2013 IEEE, 2013. 1–4.
- 17 Zhang Jianbiao, Chen Xing, Huang Jun, *et al.*. Optical fiber oxygen sensor for detecting dissolved oxygen in water[J]. *Journal of Transducer Technology*, 2002, 21(10): 4–7.  
张建标, 陈兴, 黄俊, 等. 一种可用于溶解氧测定的光纤氧传感器[J]. *传感器技术*, 2002, 21(10): 4–7.
- 18 P Nath, H K Singh, P Datta, *et al.*. All-fiber optic sensor for measurement of liquid refractive index[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2008, 148(1): 16–18.
- 19 Su Hui, Huang Xuguang, Wu Yiting. Design and study of fiber refractive index sensor based on intensity modulation[J]. *Acta Photonics Sinica*, 2008, 37(4): 713–716.  
苏辉, 黄旭光, 邬怡婷. 强度调制型光纤折射率传感器的设计与研究[J]. *光子学报*, 2008, 37(4): 713–716.
- 20 A F Omar, M Z MatJafri. Water quality measurement using transmittance and 90° scattering techniques through optical fiber sensor[C]. 6th National Conference on Telecommunication Technologies and 2nd Malaysia Conference on Photonics, 2008. 17–21.
- 21 Ahmad Fairuz Bin Omar, Mohd Zubir Bin MatJafri. Turbidimeter design and analysis: A review on optical fiber sensors for the measurement of water turbidity[J]. *Sensors*, 2009, 9(10): 8311–8335.
- 22 U S Raikar, V K Kulkarni, A S Lalasangi, *et al.*. Evanescent field absorption sensor for detection of copper (II) in water using multimode optical fiber[J]. *Optoelectronics Letters*, 2009, 5(3): 0224–0226.
- 23 V P Benjamin, J Satish, K N Madhusoodanan. Fiber optic sensor for the measurement of concentration of silica in water with dual wavelength probing[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2010, 81(3): 035111.
- 24 Atsushi Seki, Hisakazu Katakura, Toshinor Kai, *et al.*. A hetero-core structured fiber optic pH sensor[J]. *Analytica Chemica Acta*, 2007, 582(1): 154–157.
- 25 Xiong Yan, Zhu Daoqian, Duan Chunfeng, *et al.*. Small-volume fiber-optical evanescent-wave absorption sensor for nitrite determination[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 396(2): 943–948.
- 26 Payman Hashemi, Raziieh Afzari ZArjani. A wide range pH optical sensor with mixture of Neutral Red and Thionin immobilized on an agarose film coated glass slide[J]. *Sensor and Actuator B: Chemical*, 2008, 135(1): 112–115.
- 27 Lovati, P abbi, Luca Ferrari, *et al.*. Construction and evaluation of a disposable pH sensor based on a large core plastic fiber[J]. *Review of Scientific Instrument*, 2011, 82(2): 023106.
- 28 Suozhu Wu, Wenping Chen, Yan Qiu, *et al.*. Fiber optical pH sensor based on mode-filtered light detection[J]. *Sensor and Actuator B: Chemical*, 2010, 144(1): 255–259.
- 29 C R Zamarreno, M Hernaez, I Del Villar, *et al.*. Optical fiber pH sensor based on lossy-mode resonances by means of thin polymeric coating[J]. *Sensor and Actuator B: Chemical*, 2011, 155(1): 290–297.
- 30 Wang Zhenzhen, Zhou Jingtao, Wang Chunxia, *et al.*. Measurement of phosphate anion based on optical fiber evanescent wave sensor[J]. *Journal of Optoelectronics·Laser*, 2011, 22(11): 1683–1687.  
王真真, 周静涛, 王春霞, 等. 基于光纤倏逝波传感器的磷酸根离子检测[J]. *光电子·激光*, 2011, 22(11): 1683–1687.
- 31 Huang Jie, Shen Weimin, Xu Ben, *et al.*. Intrinsic optic fiber evanescent wave chemical sensor[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2010, 27(4): 508–512.  
黄杰, 沈为民, 徐贲, 等. 本征型光纤倏逝波化学传感器的研究[J]. *量子电子学报*, 2010, 27(4): 508–512.
- 32 Xu Hongzhi, Lou Jun, Huang Jie, *et al.*. Research on the sensitivity of optic fiber evanescent wave chemical sensor[J].



- Laser & Infrared, 2014, 44(6): 1105006.  
许宏志, 楼俊, 黄杰, 等. 光纤倏逝波化学传感器灵敏度特性研究[J]. 激光与红外, 2014, 44(6): 1105006.
- 33 Jun Lou, Hongzhi Xu, Ben Xu, *et al.*. Fiber-optic evanescent wave sensor with a segmented structure[J]. Appl Opt, 2014, 53(19): 4200-4205.
- 34 Jiajun Tian, Yujie Lu, Qi Zhang, *et al.*. Microfluidic refractive index sensor based on an all-silica in-line Fabry-Perot interferometer fabricated with microstructured fibers[J]. Opt Express, 2013, 21(5): 6633-6639.
- 35 Tingting Wang, Ming Wang. Fabry-Pérot fiber sensor for simultaneous measurement of refractive index and temperature based on an in-fiber ellipsoidal cavity[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2012, 24(19): 1733-1736.
- 36 Zhao Yu, Jin Yongxing, Dong Xinyong, *et al.*. Experimental studies of multimode interference based fiber optic refractive index sensors[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(6): 1516-1519.  
赵宇, 金永兴, 董新永, 等. 基于多模干涉的光纤折射率传感器的实验研究[J]. 中国激光, 2010, 37(6): 1516-1519.
- 37 Xu Ben, Li Jianqing, Li Yi, *et al.*. A refractometric sensor based on the single-mode hetero-core fiber structure for salinity measurements of the sea[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2012, 23(5): 839-843.  
徐贲, 李建庆, 李裔, 等. 应用于海水盐度测量的单模异芯结构光纤折射率传感器[J]. 光电子·激光, 2012, 23(5): 839-843.
- 38 Rodrigues do Silveria C, Weyl Albuquerque da Costa J C, Rocco Giraldi M T, *et al.*. A bent in-line Mach-Zehnder interferometer sensor to increase refractive index sensitivity[C]. 2013 SBMO/IEEE MTT-S International, Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC), 2013. 1-4.
- 39 C R Liao, Ying Wang, D N Wang, *et al.*. Fiber in-line Mach-Zehnder interferometer embedded in FBG for simultaneous refractive index and temperature measurement[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2010, 22(22): 1686-1688.
- 40 Y J Rao, M Deng, D W Duan, *et al.*. In-line fiber Fabry-Perot refractive-index tip sensor based on endlessly photonic crystal fiber[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, 148(1): 33-38.
- 41 Liyang Shao, Zhang A P, Weisheng Liu, *et al.*. Optical refractive-index sensor based on dual fiber-Bragg gratings interposed with a multimode-fiber taper[J]. IEEE Photon Technol Lett, 2007, 19(1): 30-32.
- 42 Asseh A, Ahlfeldt H, Sahlgren B, *et al.*. Fiber optical Bragg grating refractometer[J]. Fiber and Integrated Optics, 1998, 17(1): 51-62.
- 43 Wei Liang, Yanyi Huang, Yong Xu, *et al.*. Highly sensitive fiber Bragg grating refractive index sensors[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(15): 151122.
- 44 Luo Binbin, Zhao Mingfu, Zhou Xiaojun, *et al.*. Theoretical model and design of single-etched fiber Bragg grating in low refractive-index area[J]. Acta Photonics Sinica, 2011, 31(4): 0406004.  
罗彬彬, 赵明富, 周晓军, 等. 单端腐蚀光纤布拉格光栅在低折射率区的理论模型及设计[J]. 光学学报, 2011, 31(4): 0406004.
- 45 Xuefeng Huang, Zhemin Chen, Liyang Shao, *et al.*. Design and characteristics of refractive index sensor based on thinned and microstructure fiber Bragg grating[J]. Appl Opt, 2008, 47(4): 503-511.
- 46 Kretschmann E, Raether H. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light[J]. Zeitschrift Fuer Naturforschung, 1968, 23: 2135-2136.
- 47 Wang Yingna, Chang Liping, Guo Shuqin. Development and application of SPR sensor[J]. Materials Review A: Review, 2012, 26(5): 32-36.  
王颖娜, 常丽萍, 郭淑琴. SPR传感器的应用及其发展[J]. 材料导报A: 综述篇, 2012, 26(5): 32-36.
- 48 Jorgenson, S S Yee. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1993, 12(2): 213-220.
- 49 Zhang Xiaoli, Liang Dakai, Zeng Jie, *et al.*. Monitoring the sewage degradation by analyzing optic fiber SPR spectrum character[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(2): 532-536.  
张晓丽, 梁大开, 曾捷, 等. 基于光纤SPR光谱分析的污水降解过程监测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(2): 532-536.
- 50 Feng Lihang, Zeng Jie, Liang Dakai, *et al.*. Surface plasmon resonance spectral based fiber optic sensor for detection of total dissolved solids in water quality analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(11): 2929-2934.  
冯李航, 曾捷, 梁大开, 等. 基于光纤SPR光谱分析的水质矿化度检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11): 2929-2934.
- 51 Kazuyoshi Kurihara, Hiroyuki Ohkawa, Yuzuru Iwasaki. Fiber-optic conical microsensors for surface plasmon resonance using chemically etched single-mode fiber[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 523(2): 165-170.
- 52 T J Lin, K T Huang, C Y Liu. Determination of organophosphorous pesticides by a novel biosensor based on localized surface plasmon resonance[J]. Biosensors Bioelectronics, 2006, 22(4): 513-518.

- 53 S J Kim, K V Gobi, H Iwasaka, *et al.*. Novel miniature SPR immunosensor equipped with all-in-one multi-microchannel sensor chip for detecting low-molecular-weight analytes[J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2007, 23(5): 701-707.
- 54 M F Gouzy, M Keß, P M Krämer. A SPR-based immunosensor for the detection of isoproturon[J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2009, 24(6): 1563-1568.
- 55 E Mauriz, A Calle, J J Manclús, *et al.*. Optical immunosensor for fast and sensitive detection of DDT and related compounds in river water samples[J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2007, 22(7): 1410-1418.
- 56 E Mauriz, A Calle, J J Manclus, *et al.*. Multi-analyte SPR immunoassays for environmental biosensing of pesticides[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387(4): 1449-1458.
- 57 David L Stokes, Tuan Vo-Dinh. Development of an integrated single-fiber SERS sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, 69(1): 28-36.
- 58 Chao Shi, He Yan, Claire Gu, *et al.*. A double substrate "sandwich" structure for fiber surface enhanced Raman scattering detection[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(10): 103107.
- 59 Zhangmin Dai, Zhenyi Chen, Na Chen, *et al.*. Tapered nanoprobe for remote SERS sensor in aqueous solution[C]. *ACP/IPOC*, 2013.
- 60 Liu Chunyu, Wang Shaoyan, Xu Shuping, *et al.*. Preparation SERS-active fiber pH sensor with laser-induced methods [J]. *The Journal of Light Scattering*, 2013, 25(4): 360-366.  
刘春宇, 王绍岩, 徐抒平, 等. 激光诱导法制备 SERS 光纤 pH 传感器[J]. *光散射学报*, 2013, 25(4): 360-366.
- 61 Antonio García, Miguel A Pérez, Gustavo Jacinto Grillo Ortega, *et al.*. A new design of low-cost four-beam turbidimeter by using optical fibers[C]. *Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 2005. 592-596.
- 62 Wu Gang, Liu Yueming, Xu Hongzhi, *et al.*. Optical fiber turbidity sensor based on Monte Carlo simulation[J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2014, 36(3): 335-338.  
吴刚, 刘月明, 许宏志, 等. 基于蒙特卡罗模拟的光纤浊度传感器[J]. *压电与声光*, 2014, 36(3): 335-338.
- 63 Yu Pan, Shen Weimin, Huang Jie, *et al.*. Determination of water colority by spectrophotometry in visible spectrum[J]. *Optical Technique*, 2011, 37(5): 551-555.  
余潘, 沈为民, 黄杰, 等. 可见区分光光度法测量水体色度[J]. *光学技术*, 2011, 37(5): 551-555.
- 64 Abdalla M Abulkibash, Safwan M Fraihat. Sequential injection spectrophotometric determination of cyanide[J]. *J Flow Injection Anal*, 2007, 24(1): 17-21.
- 65 Pierre Vanloot, André Margailan, Catherine Branger. On-line solid-phase extraction and multisyringe flow injection analysis of Al(III) and Fe(III) in drinking water[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 389(5): 1595-1602.
- 66 Wu Guoqing, Bi Weihong, Lü Jiaming, *et al.*. Determination of chemical oxygen demand in water using near infrared transmission and UV absorbance method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(6): 1486-1489.  
吴国庆, 毕卫红, 吕佳明, 等. 近红外透射和紫外吸光度法检测水质化学需氧量的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(6): 1486-1489.
- 67 He Jincheng, Yang Xianglong, Wang Liren, *et al.*. Rapid determination of chemical oxygen demand(COD), biochemical oxygen demand(BOD<sub>5</sub>) and pH in wastewater using near-infrared spectroscopy[J]. *Acta Scientiae Circum Stantiae*, 2007, 27(12): 2105-2108.  
何金成, 杨祥龙, 王立人, 等. 基于近红外光谱法的废水 COD、BOD<sub>5</sub>、pH 的快速检测[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(12): 2105-2108.
- 68 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong, *et al.*. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(1): 013003.  
石焕, 赵南京, 王春龙, 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(1): 013003.
- 69 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong, *et al.*. Study on measurement of trace heavy metal Ni in water by laser induced breakdown spectroscopy technique[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(1): 25-28.  
石焕, 赵南京, 王春龙, 等. 水体痕量重金属 Ni 的激光诱导击穿光谱测量研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(1): 25-28.
- 70 Matthieu Baudalet, Jin Yu, Myriam Bossu, *et al.*. Discrimination of microbiological samples using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(16): 163903.
- 71 Lin Huang, Mingyin Yao, Yuan Xu, *et al.*. Determination of Cr in water solution by laser-induced breakdown spectroscopy with different univariate calibration models[J]. *Appl Phys B*, 2013, 111(1): 45-51.

- 72 Lin Zhaoxiang, Chang Liang, Li Jie, *et al.*. Determination of as in industrial wastewater by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(6): 1675-1677.  
林兆祥, 常亮, 李捷. 应用激光诱导击穿光谱检测污水溶液中的砷[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(6): 1675-1677.
- 73 Huang Shan, Ma Jianqiang, Xiao Qi, *et al.*. Direct determination of isocarbophos by using oil-soluble CdSe quantum dots as fluorescence probe[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(10): 2853-2857.  
黄珊, 马建强, 肖琦, 等. 油溶性 CdSe 量子点荧光探针直接检测农药水胺硫磷[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(10): 2853-2857.
- 74 Ma Fei, Li Fang, Liu Wei. Rapid determination of trace copper ions in natural water based on the fluorescence quenched of 2-salicyloylhydrazone propionic acid[J]. *Science Technology and Engineering*, 2011, 11(34): 8564-8566.  
马飞, 李芳, 刘伟, 等. 荧光猝灭法快速测定天然水中的痕量铜[J]. *科学技术与工程*, 2011, 11(34): 8564-8566.
- 75 Zhou Dongqiu, Xiao Shaorong, Xiao Lin. Development of fiber dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2013, 11(4): 64-66.  
周冬秋, 肖韶荣, 肖林. 基于荧光猝灭原理的光纤溶解氧传感器研制[J]. *光学与光电技术*, 2013, 11(4): 64-66.

栏目编辑: 王晓琰