

# 激光诱导荧光探测水体中溶解有机物浓度\*

丁志群<sup>1,2</sup> 刘文清<sup>1</sup> 张玉钧<sup>1</sup> 李宏斌<sup>1</sup> 魏庆农<sup>1</sup> 赵南京<sup>1</sup> 陈 东<sup>1</sup> 杨立书<sup>1</sup>

(1 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

(2 宁波工程学院电信学院, 宁波 315016)

**摘 要** 用 Nd:YAG 激光器的三倍频 355 nm 光作为激发光源, 根据激光诱导荧光(LIF)方法激发并探测污染水体的荧光光谱. 通过对荧光光谱的分析处理研究归一化荧光强度, 即 450 nm 处水中溶解有机物(DOM)峰与 405 nm 处水的拉曼峰的比值, 反演溶解有机物浓度. 用商品腐殖酸和去离子水配置成已知浓度的溶液代替标准 DOM 溶液进行标定, 得到回归方程. 结果证明, DOM 的归一化荧光强度与水体中 DOM 浓度有良好的线性关系, 因此 LIF 方法是对大面积水域水质进行动态遥测的较理想方法.

**关键词** 激光诱导荧光; 溶解有机物; 归一化荧光强度; 动态水质监测

**中图分类号** O433.54; X832 **文献标识码** A

## 0 引言

总有机碳(TOC)在欧美日等国已经作为法定的水质综合指标, 它比传统的化学需氧量(COD), 生化需氧量(BOD)等指标能更全面地反映水质污染状况. TOC 由溶解有机碳(DOC)和颗粒有机碳(主要存在于浮游动植物中)组成<sup>[1]</sup>, 而 DOM 是 DOC 的主要来源, 典型的 DOM 与 TOC 有很好的相关性<sup>[2]</sup>. DOM 中腐殖酸等有机物难以降解, 有同金属离子形成稳定的盐类以及络合物的能力, 对环境造成有毒的污染. 因此 DOM 的浓度是水质十分重要的污染指标. 传统的化学方法<sup>[2]</sup>对水质综合指标的测量需要先采集水样, 然后与特定的化学试剂进行一定时间的充分反应后给出测量结果, 尽管精确但周期长, 操作复杂. UV254 吸光度法<sup>[2]</sup>尽管不需化学试剂, 但采集水样对样品池的污染使得光路的清洁维护繁琐, 同样也有局限性. 激光诱导荧光技术的发展解决了上述矛盾, 它具有灵敏度高、非接触性、不需试剂、可船载和机载动态监测大面积水域等优点.

近年来利用 LIF 技术对海水中 DOM 遥测的研究在俄罗斯、意大利、爱沙尼亚等欧洲各国已经相继开展, 国内对激光诱导荧光测油污<sup>[3]</sup>, 叶绿素等也有研究, 而对 DOM 污染的大面积水域动态遥测的研究尚未见报道. 此项研究将为实现我国环境水体中 DOM 污染的有效监测提供可行的测量方法.

## 1 实验方法

### 1.1 测量原理

荧光是可发光物质分子吸收能量后从电子第一激发态最低振动能级回到它的电子基态时发射的光. 荧光的产生及荧光强度的强弱与分子结构等参量紧密相关, 即使在同一激发条件下, 不同的物质分子具有不同的荧光效率. 荧光效率  $\Phi_F$  为发射荧光的光子数与吸收激发光的光子数的比率<sup>[4]</sup>. 当一束紫外激光照射于一盛有有机溶液的样品池时, 可在液相的各个方向观察到荧光. 溶液的荧光强度和该溶液的吸光强度以及荧光物质的荧光效率有关

$$I_F = \Phi_F I_a = \Phi_F I_0 (1 - e^{-\epsilon c L}) \text{ 级数展开为}$$
$$I_F = \Phi_F I_0 [\epsilon c L - (\epsilon c L)^2 / 2! + (\epsilon c L)^3 / 3! - \dots] =$$
$$\Phi_F \epsilon c L I_0 - \Phi_F (\epsilon c L)^2 I_0 / 2 + \Phi_F (\epsilon c L)^3 I_0 / 6 - \dots \quad (1)$$

式中  $I_0$  为激发光光强,  $I_a$  为吸收光光强,  $\epsilon$  为摩尔吸收系数,  $L$  为样品光程差,  $c$  为物质浓度. 对于较低浓度的溶液, 上式第二项以后高阶项可忽略. 若  $\Phi_F$ 、 $I_0$ 、 $\epsilon$ 、 $L$  固定不变时, 荧光强度  $I_F$  与溶液的浓度  $c$  近似成正比. 可简化为

$$I_F \approx \Phi_F I_0 \epsilon c L = Kc \quad (2)$$

测得荧光强度与浓度的变化关系呈线性相关. 浓度较高时, 荧光强度与浓度的关系曲线将向浓度轴偏离. 这时荧光强度与浓度呈非线性关系, 式(1)中第二项不可忽略.

### 1.2 实验装置与材料

激光诱导荧光探测水体 DOM 浓度的荧光雷达系统框图如图 1. 采用法国 Brilliant 公司生产的 Nd:YAG 激光器的三倍频 355 nm 波长激发, 重复频率 10 Hz, 脉冲宽度 4 ns, 单次脉冲输出能量范围 4~90 mJ. 卡塞格林望远镜(接收口径 200 mm)系

\* 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KG CX2-SW-111) 资助

Tel: 0551-5591040 Email: dingzq@hficas.ac.cn

收稿日期: 2004-11-26

统同轴接收水体的后向散射荧光信号,经光纤耦合入单色仪(北京光学仪器厂制造,WDM1-3型),分光后由光电倍增管(日本滨松公司生产,R928型)转换为电信号,步进波长为0.5 nm.为减少激发光脉冲能量波动对测量结果的影响,取3次平均,由数据采集卡采集送PC机进行数据处理,得到荧光光谱信号.

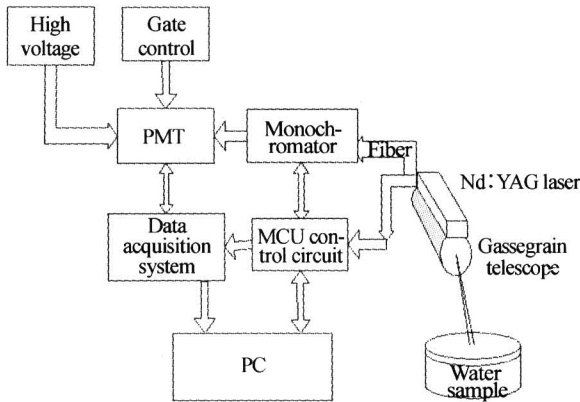


图1 荧光探测系统框图  
Fig.1 Schematics of fluorescence detection system

电路中采用PMT门控电路来抑制环境中日光、杂散光的影响<sup>[5]</sup>.通常使光电倍增管处于关闭状态,激光发出后荧光到达前PMT开门准备接收荧光信号.另外还应用双脉冲触发技术消除背景光的影响.第一个脉冲在有荧光时打开PMT和数据采集卡,采集含荧光信号在内的光强信号,第二个脉冲在无激光时打开PMT和数据采集卡,采集背景光强信号.

实验中不同浓度DOM的水样由腐殖酸(上海巨枫化学科技有限公司生产的商业腐殖酸)和不同容量的去离子水配置而成.

## 2 实验结果与讨论

355 nm 激光激发水库水(合肥市董铺水库)得到的荧光光谱如图2.355 nm 峰是激励光源的瑞利散射,水的拉曼非弹性散射峰位于405 nm,DOM的

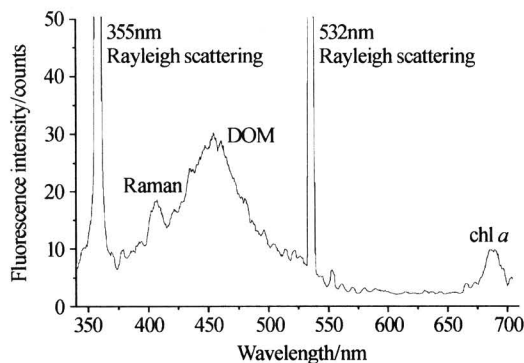


图2 355 nm 激发的生活污水荧光光谱  
Fig.2 355 nm induced fluorescence spectrum of waste water

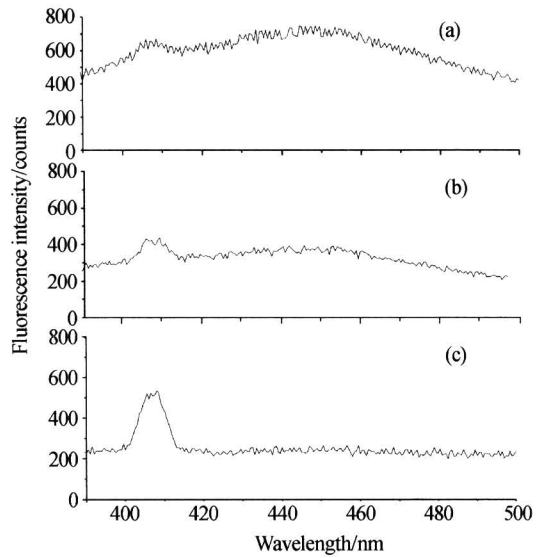


图3 不同水样的荧光光谱  
Fig.3 Fluorescence spectrum of different water sample

荧光峰值在450 nm,叶绿素a峰值在685 nm,532 nm是激发光中剩余的二倍频光的瑞利散射.采集生活污水,水库水(董铺水库)和自来水测得的荧光光谱如图3.其中(a)为生活污水,(b)为水库水,(c)为自来水.450 nm处荧光峰强度随水质的洁净度增加而递减,和式(2)的结果相一致.

Grasso 等认为 DOM 主要是由腐殖酸和富里酸组成.富里酸的荧光光谱与腐殖酸相似,所以用腐殖酸加 NaOH 水解再与不同容量的去离子水配置成不同浓度水样,作为已知浓度的 DOM 标准水样,测得荧光光谱如图4.实验结果显示,随着水样中 DOM 浓度的增加,测得450 nm处的荧光峰值强度呈递增趋势.从而证实450 nm为DOM的特征峰.

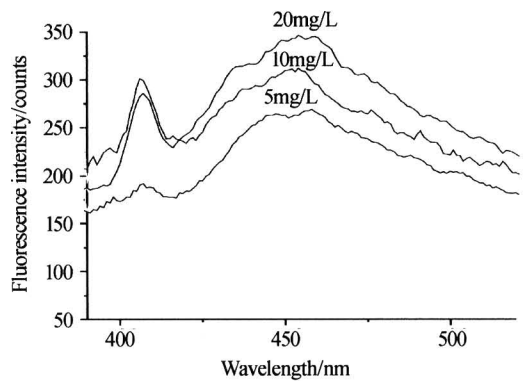


图4 不同浓度腐殖酸水样的荧光强度  
Fig.4 Fluorescence spectrum of different concentration humic acid

遥测中不同的测量环境如水体的波动,温度变化,水的衰减系数都会影响到荧光信号的接收强度<sup>[6]</sup>.人们利用拉曼信号归一化技术<sup>[7]</sup>来消除这些因素对测量结果的影响.因为同一次测量中环境参量,激光雷达系统的系统误差,还有激光脉冲能量

起伏变化等对拉曼信号和荧光信号的影响是基本一致的. 归一化的荧光强度  $Y$  是 450 nm 处荧光峰强度  $F_S$  减去 450 nm 处背景光强度  $F_B$  后与 405 nm 处拉曼峰强度  $F_R$  的比值.

归一化后的荧光强度

$$Y = (F_S - F_B) / F_R \quad (3)$$

此式可以消除由于激发光能量起伏即式(2)中  $I_0$ 、背景光强度以及水体参量对反演 DOM 浓度准确性的影响. 测量浓度为 0.5 mg/L~4 mg/L 的一组水样, 实验结果中 450 nm 处峰值用拉曼峰值归一化后得到归一化荧光强度和 DOM 浓度的线性拟合见图 5. 线性拟合的回归方程是

$$C = 0.4499 + 0.1308Y \quad (4)$$

其相关系数是 0.99929, 拟合标准偏差为 0.00705.

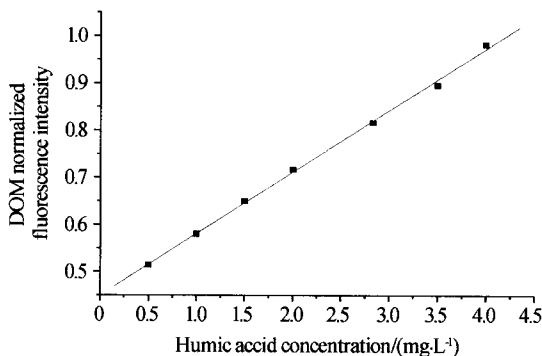


图 5 不同 DOM 浓度水样的归一化强度

Fig. 5 Normalized fluorescence intensity of different humic acid concentration

### 3 结论

实验用 Nd:YAG 激光器的三倍频 355 nm 作为激发光源, 利用望远镜接收遥测不同浓度 DOM 水样的荧光光谱. 采用扣背景和拉曼强度归一化荧光强度相结合的处理方法, 得到的紫外激光诱导荧光强度和水样中 DOM 浓度之间存在很好的线性相关性, 从而证明了此种 LIF 水质遥测系统探测有机物污染的可行性. 其次, 利用腐殖酸和去离子水配置

成 0.5 mg/L~4 mg/L 的一组不同浓度的溶液作为已知浓度的标准 DOM 溶液, 测得荧光光谱经归一化后得到归一化荧光强度和 DOM 浓度的线性拟合回归方程, 可用于实现在此浓度范围内水质监测的定量分析.

### 参考文献

- Niccolai F, Bazzani M, Cecchi G, *et al.* A study for the remote monitoring of organic in the ocean. Part of EUROPTO conference on remote sensing of the ocean and the sea ice V fluorescence. *Proc of SPIE*, 1999, **3868**:567~575
- Ahmad R S, Reynolds D M. Monitoring of water quality using fluorescence technique; prospect of on-line process control. *Water Research*, 1999, **33**(9):2069~2074
- 王茜倩, 魏光辉. 机油产品激光诱导荧光特性的研究. *光子学报*, 2001, **30**(10):1289~1291  
Wang Q Q, Wei G H. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(10):1289~1291
- 徐葆筠, 杨根元, 等. 实用仪器分析[第二版]. 北京: 北京大学出版社, 1993. 93~101  
Xiu B Y, Yang G Y, *et al.* *Practical Apparatus Analysis*. Beijing: Beijing University Press, 1993. 93~101
- 李宏斌, 刘文清, 张玉钧, 等. 基于径向基函数网络的激光诱导荧光特征光谱分离算法. *物理学报*, 2005, **54**(9):4453~4454  
Li H B, Liu W Q, Zhang Y J, *et al.* *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(9):4453~4454
- 赵南京, 刘文清, 崔志成, 等. 用特征光谱荧光标记技术分析水体中 DOM 的特性. *光学学报*, 2005, **25**(5):689~690  
Zhao N J, Liu W Q, Cui Z C, *et al.* *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(5):689~690
- Barini R, Colao F, Fantoni R, *et al.* Design and application of a lidar fluorescence sensor system for remote monitoring of phytoplankton. *ICES Journal of Marine Science*, 1998, **55**(4):793~802

## Detection of Dissolved Organic Matter Concentration Using Laser-Induced Fluorescence Technique

Ding Zhiqun<sup>1,2</sup>, Liu Wenqing<sup>1</sup>, Zhang Yujun<sup>1</sup>, Li Hongbin<sup>1</sup>, Wei Qingnong<sup>1</sup>, Zhao Nanjing<sup>1</sup>,  
Chen Dong<sup>1</sup>, Yang Lishu<sup>1</sup>

*1 Key laboratory of environmental optics & technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*

*2 Ningbo University of Technology, Ningbo 315016*

Received date: 2004-11-26

**Abstract** The polluted water column is excited with the third harmonics (355 nm) of Nd : YAG laser and fluorescence spectrum is detected by laser induced fluorescence technique. After analysed and processed the spectrum data, normalization of fluorescence intensity is obtained, which is the ratio of 450 nm value to 405 nm value. Commercial humic acid is diluted with different quantity of deionized water as water sample of known DOM concentration. The result has been shown that there is a good correlation between DOM concentration and the normalization fluorescence intensity of ultraviolet laser induced fluorescence. Therefore the LIF technique is a good method for the practical utilization of in vivo monitoring polluted water column.

**Keywords** Laser induced fluorescence; Dissolved organic matter; Normalization fluorescence intensity; Water quality monitoring

**Ding Zhiqun** was born in October, 1970 in Shanxi Province. She obtained M. S. degree in 2005 from Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences. Her main interests include optical environmental monitoring technique.

