

土壤中机油激光诱导荧光信号随激发光能量变化的特性研究

左兆陆^{1, 2, 3}, 赵南京^{1, 3*}, 孟德硕^{1, 3}, 黄尧^{1, 2, 3}, 殷高方^{1, 3}, 马明俊^{1, 3}, 刘建国^{1, 3}

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, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026
3. 安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 石油的勘探开发遍布我国各地区, 其产品的应用与工农业生产和人民生活密不可分。石油及石油制品在使用过程中泄漏到土壤中不断累积, 会破坏生态环境。激光诱导荧光(LIF)是检测土壤中石油烃类有机污染物的重要方法。激光脉冲能量是 LIF 的重要实验参数, 对检测灵敏度, 稳定性有显著影响。为探究土壤中石油烃的激光诱导荧光信号随激发光脉冲能量变化的特性, 以机油为例, 在实验室制备了机油浓度为 0.5%~6% 的土壤样品, 使用 Nd:YAG 激光器作为激发光源, 通过改变 266 nm 激光的脉冲能量, 获取不同能量密度下油污土壤的荧光光谱。实验结果表明, 土壤和土壤中机油的荧光光谱强度随激光脉冲能量的增加而增加, 但增加到一定程度后增幅明显减小。原因是虽然激光能量密度逐渐增强荧光强度也在增强, 土壤中单位面积的有机物含量有限, 部分有机质已经被光解, 有机物被激发的荧光趋于饱和。在适当的能量密度下, 土壤中机油的荧光强度与其浓度有良好线性关系。实验发现, 随着激光能量密度的减小, LIF 系统测量机油的平均相对误差先减小后增大, 其原因是, 当激光能量密度小于一定范围时, 信号的信噪比随之减小, 因此测量的平均相对误差逐渐增大; 当激光能量密度大于一定范围时, 虽然信号的信噪比随之增大, 但已经逐渐超出系统最佳的测量范围, 所以测量的平均相对误差逐渐增大。当激光能量密度在 2.4~4.0 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 土壤中机油的荧光强度随激光脉冲能量密度线性增强, 且对机油浓度的测量误差均小于 2.5%, 检测限在 200~300 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间。当能量密度大于 4.0 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 机油的荧光强度增幅显著降低, 测量误差也随之增大。因此, 兼顾 LIF 测量土壤中机油的平均相对误差和测量检测限, 激光脉冲能量选择 2.4~4.0 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 较优。所述方法也可扩展其他土壤中石油烃荧光信号检测。

关键词 土壤; 机油; 激光诱导荧光; 激光脉冲能量; 光谱; 石油烃

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0929-05

引言

激光诱导荧光光谱(laser induced fluorescence, LIF)是由经典光谱技术发展起来的一种有机物检测技术^[1]。石油的勘探开发遍布我国各地区, 其产品的应用与工农业生产和人民生活密不可分。石油及石油制品在使用过程中会泄漏到土壤中不断累积, 破坏生态环境^[2-3]。油膜覆盖农田还会使水温和地温升高, 影响农作物的正常生长^[3-5]。因此, 研究快速检测场地石油烃的方法, 对土壤生态系统中有机污染物监测具有十分重要的意义。

相对于传统有机物检测分析技术, 如高效液相色谱、紫外-可见光分光光度法、重量法等, LIF 技术具有快速、灵敏、样品预处理简单等优点, 被广泛应用于环境检测、食品安全、材料科学、医学、及航空探测等不同领域^[6-7]。Bublitz 等应用 LIF 技术搭建实验系统, 对土壤中固态多环芳烃和石油类污染物进行了定量测量, 验证了基于 LIF 技术实现土壤中多环芳烃定量检测的可行性。Löhmansröben 等利用 LIF 技术对土壤表层中的有机污染物进行了原位定量测量, 并对测量结果进行了误差分析, 测量效果良好^[8]。天津农学院的杨仁杰等研究了土壤颗粒大小对葱荧光特性的影响及校正验证了 LIF 技术快速检测土壤中葱、茺、菲等多环芳烃的可行

收稿日期: 2019-01-24, 修订日期: 2019-04-19

基金项目: 安徽省科技重大专项(16030801117), 国家重点研发计划项目(2016YFD0800902-2), 国家自然科学基金项目(61705238), 安徽光机所所长基金项目(AGHH201602), 安徽高校自然科学研究重点项目(KJ2018A0547)资助

作者简介: 左兆陆, 1984 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: zuozhaolu@163.com

* 通讯联系人 e-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

性^[9]。吴维兴等应用 LIF, 采集了各地 14 处土壤, 对各土壤样品中的多环芳烃进行快速定量检测, 统计出了多环芳烃在部分区域的分布状况^[10]。综上, LIF 已经应用在土壤有机物的检测中, 对其测量的条件也有相关研究, 但对于石油烃的激光诱导荧光信号随激发光能量变化的特性研究没有相关报道。

我们在激光光源波长不变的情况下, 改变直射到土壤样品上的激光脉冲能量(即改变土壤样品表面接受激光的能量密度), 研究了土壤中机油荧光信号随激发光能量改变而变化的特性, 为 LIF 应用于土壤石油烃有机物检测提供参考依据。

1 实验部分

实验所采用的激光器为法国 Quantel 公司的 Q850 型 Nd:YAG 激光器, 波长为 266 nm, 最佳工作频率为 10 Hz, 单脉冲初始能量为 86.21 mJ。光谱仪选用的是美国 Ocean Optics 公司的 Maya-2000pro 型光纤光谱仪, 光谱探测范围是 200~1 000 nm, 分辨率是 1.5 nm。制备样品时, 所用土壤采自合肥市科学岛董铺水库附近, 经烘干、100 目过筛、研磨等步骤后, 去除了土壤中大颗粒石子, 使土质干燥细腻。机油选取嘉实 VNP 多发动机机油。土壤经天平称重, 与机油混合, 搅拌, 摇匀, 成为机油浓度为 0.5%~6% 的土壤样品。改变照射到土壤样品表面的能量, 会改变土壤样品表面受激发的能量密度。计算照射到土壤表面的光斑面积约为 4.72 cm²。实验中激光脉冲能量和土壤表面接受激光能量密度如表 1 所示。激光脉冲频率为 10 Hz, 光谱仪积分时间 1 s。

表 1 激光脉冲能量和能量密度

Table 1 Laser pulse energy and energy density

激光能量/mJ	能量密度/(mJ·cm ⁻²)
32.85	6.96
25.06	5.31
20.72	4.39
17.98	3.81
14.73	3.12
13.87	2.94
11.32	2.41
7.27	1.54
3.87	0.82

2 结果与讨论

2.1 土壤荧光随 266 nm 激光脉冲能量变化的特性研究

因为 LIF 实验中纯土壤背景也会产生荧光, 影响土壤中机油的定量分析。因此首先分析了 266 nm 激光脉冲能量的变化对土壤荧光的影响。分别在 9 种不同能量的激光脉冲激发下得到纯土壤的荧光光谱, 如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 纯土壤的主峰位置在 370 nm 附近, 在不同激光脉冲能量下, 荧光强度差别较大, 荧光强度随激光

脉冲能量的增加而增强, 但在 9 种激光能量下, 纯土壤的荧光光谱的主峰位置没有变化。为探求激光脉冲能量变化对土壤荧光强度变化的影响, 对脉冲能量与 370 nm 处的荧光强度进行曲线拟合, 拟合结果如图 2 所示。

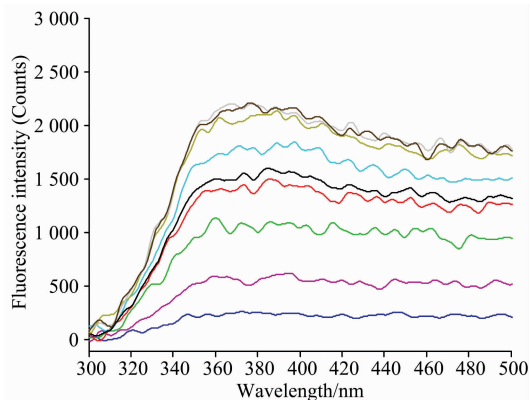


图 1 纯土壤样的荧光光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of pure soil

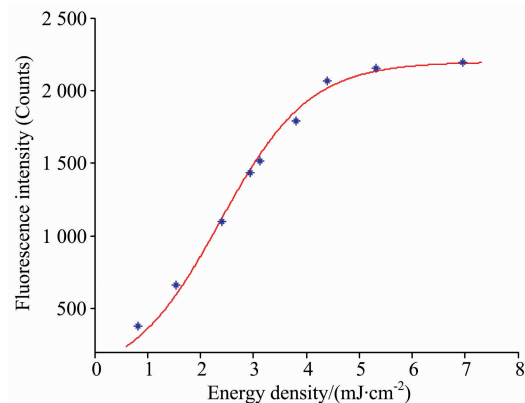


图 2 土壤荧光强度与能量密度的拟合曲线

Fig. 2 The fitting curve of the soil characteristic peak fluorescence intensity with the laser pulse energy

在图 2 中, 从土壤荧光强度与能量密度的拟合曲线可以看出, 土壤荧光强度随激光能量密度的增大而增强。但当激光能量密度增大到一定程度后, 土壤的荧光强度虽然还在增强, 但是增幅减弱, 即当激光能量密度从 0.82 mJ·cm⁻² 增加到 1.54 mJ·cm⁻², 土壤的荧光强度增强了 91.89%。当激光能量密度从 4.39 mJ·cm⁻² 增加到 6.96 mJ·cm⁻², 土壤的荧光强度增幅仅为 1.79%, 这是因为土壤中单位面积的有机物含量有限, 部分有机质已经被光解。激光能量密度在 2.0~3.5 mJ·cm⁻² 区间, 土壤荧光与激光能量密度具有良好的线性关系。

2.2 土壤中机油荧光随 266 nm 激光脉冲能量变化对的特性研究

分析土壤中机油的光谱时需要将土壤背景去除。采集所有含有不同浓度机油的土壤样品荧光光谱, 去除纯土壤背景的光谱得到土壤中纯油的荧光光谱。在 2.40 mJ·cm⁻² 激光能量密度下, 浓度为 0.5% 的机油在去除背景荧光前后的

对比如图 3 所示。

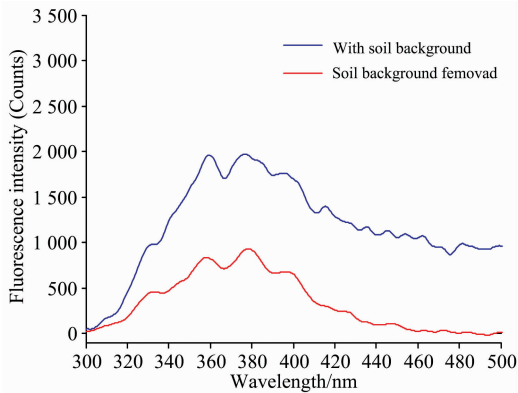


图 3 纯机油光谱和没有祛除土壤背景的荧光光谱

Fig. 3 Spectra of machine oil with and without soil background

图 3 显示纯机油的主要光谱特征信息在 300~500 nm 波段,在此波段内土壤荧光与纯机油的荧光光谱叠加在一起改变了光谱的形状。在 379.3 nm 的主峰处纯机油的荧光强度为 928.33,叠加土壤荧光光谱后,荧光强度增加为 1986.64,增幅为 114.53%,说明纯土壤荧光较强。分别在 9 种激光能量密度下采集浓度为 0.5% 的机油样品的光谱,并减去对应的纯土壤荧光光谱,得到 9 种激光能量密度下的荧光光谱,如图 4 所示。

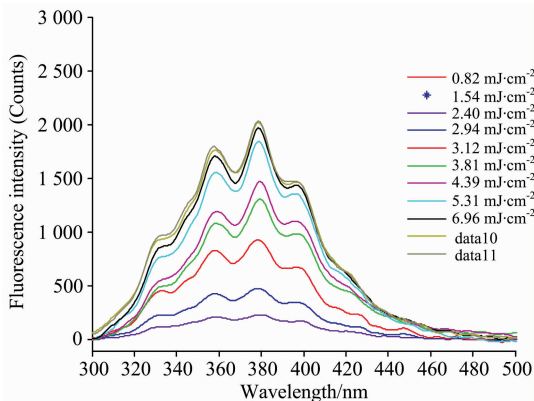


图 4 土壤中机油在不同激光能量密度下的光谱

Fig. 4 Spectra of machine oil in soil under different laser energy densities

从图 4 中可以看出,在不同能量密度的激光脉冲激发下,纯机油主峰的峰形与位置均没有改变。机油在土壤中的浓度越高,荧光强度越强,特征峰也更清晰。在 9 种激光脉冲能量条件下,对同一机油浓度而言,荧光强度随激光脉冲能量的增强而增强,但是荧光强度增加的幅度却是由大变小,以机油浓度为 0.5% 的土壤样品为例,在 9 种激光脉冲能量条件下,将主峰荧光强度与激光能量拟合,拟合曲线结果如图 5 所示。

图 5 中,从纯机油荧光强度与能量密度的拟合曲线的变化趋势可以看出,纯机油荧光强度随激光能量密度的增大而

增强。当激光能量密度从 $0.82 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $1.54 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$,机油荧光强度增幅约为 89.8%。当激光能量密度从 $4.39 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加到 $6.96 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$,纯机油的荧光强度增幅仅为 1.64%。分析原因是土壤中部分机油已经被光解,被激发出的荧光趋于饱和。这一点同 2.2 土壤荧光强度随能量密度增强的变化趋势是一致的。因此,可以说明在不改变 LIF 系统中其他实验条件的前提下,在一定范围内提升激光脉冲能量会使土壤有机质荧光提升,当超过这个范围时,对提升土壤样品荧光强度并不显著。当激光能量密度在 $2.0 \sim 4.0 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 区间,机油荧光与激光能量密度也具有良好的线性关系,在此激光能量密度范围内,机油中的荧光物质被有效激发,测量分析土壤中机油较为适宜。

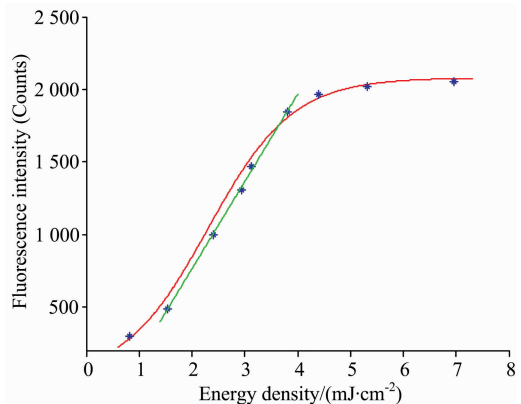


图 5 纯机油荧光光谱的主峰荧光强度与激光能量拟合曲线

Fig. 5 The fitting curve of the main peak fluorescence intensity and the laser energy for pure oil

用 394.2 nm 主峰的荧光强度与样品中实际的机油浓度做拟合线性函数,以 0.82 和 $6.96 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 为例拟合直线图如图 6 所示。

从图 6 可以看出,各样品中机油的荧光强度随机油的浓度增加而增加。在不同的激光能量密度下,机油浓度荧光强度与荧光强度成正线性关系, $0.82 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光能量密度下线性相关系数 r 值为 0.989, $6.96 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光能量密度下线性相关系数 r 值为 0.991,均具有良好的线性关系。

通过计算样品实际浓度与拟合直线上对应点的平均相对误差和各种激光脉冲能量密度下的检测限来进一步求证最佳激光脉冲能量。计算不同能量密度下机油测量的平均相对误差和检测限如表 2 所示。其中,检测限是根据《分析术语纲要》中给予的计算方法计算的。

从表 2 可以知道,随着激光能量密度的减小,测量的平均相对误差先减小后增大,检测限随激光脉冲能量密度的增加而减小,减小幅度逐渐减缓。分析其原因是,当激光能量密度小于一定范围时,信号的信噪比随之减小,因此测量的平均相对误差逐渐增大;当激光能量密度大于一定范围时,虽然信号的信噪比随之增大,已经逐渐超出系统最佳的测量范围,所以测量的平均相对误差逐渐增大。在 $2.41 \sim 3.81 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光能量密度范围内,测量土壤中机油的平均相对误差较小,在 2.5% 以内,这与所前面分析的在 $2.0 \sim 4.0 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光能量密度范围内,机油的荧光强度与激光能

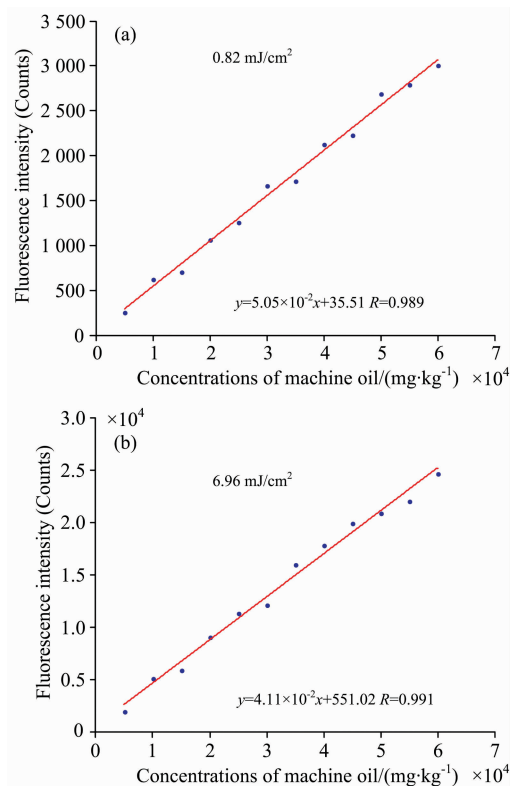


图 6 机油荧光强度与机油浓度的线性关系

Fig. 6 The linear relationship between fluorescence intensity and concentrations of machine oil

量密度线性度良好相一致。因此兼顾系统的平均误差和检测限选择合适的激光跑量范围。对于本实验系统,选择 2.4~4.0 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围激光脉冲能量条件对土壤中机油进行定量分析合适,对应的激光能量范围约为 11.33~18.88 mJ,检测限范围大约在 200~300 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 区间,能满足机油精炼厂、部分机械修配厂等附近被机油污染的表层土壤的机油浓度的测量。也可扩展到其他常见石油烃有机物,如柴油,

润滑油等,因为这些常用石油制品均为石油精炼油,含有多种多环芳烃,且部分组分一致。

表 2 不同激光能量密度下机油浓度测量的平均相对误差和检测限

Table 2 Average relative error and detection limit of oil concentration measurement under different laser energy densities

能量密度 /($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)	平均相对 误差/%	检测限 /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
6.96	4.79	144.53
5.31	3.10	148.50
4.39	2.95	153.88
3.81	2.31	160.54
3.12	1.92	202.73
2.94	1.31	232.03
2.41	1.22	300.16
1.54	3.62	618.75
0.82	5.01	1 164.71

3 结 论

基于 LIF 研究了随激光脉冲能量变化,土壤中机油荧光强度的特性,发现纯土壤和土壤中机油的荧光强度都随激光脉冲能量密度的增强而增强,增加的幅度由大变小。更强的激光能量激发土壤中更多的有机物产生荧光,导致更多有机质已经被光解,荧光饱和。在一定激光能量密度范围内,机油的荧光与激光能量密度具有良好的线性关系,测量的平均相对误差也较小,此时机油中的荧光物质被有效激发,定量分析土壤中机油较为适宜。改变激光能量密度会改变系统测量机油的检测限。因此,激光脉冲能量的选择要兼顾系统测量石油烃有机物的平均相对误差和检测限。本工作为 LIF 系统测量被石油烃严重污染的场地中石油烃有机物时,较优激光能量选择提供了参考。

References

- [1] LI Dan, FENG Wei-wei, CHEN Ling-xin, et al(李丹,冯巍巍,陈令新,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(2): 442.
- [2] LI Ai-min, LIAN Zeng-yan, YANG Ren-jie, et al(李爱民,连增艳,杨仁杰,等). Environmental Chemistry(环境化学), 2018, 37(4): 910.
- [3] Eshelman E, Daly M G, Slater G, et al. Planetary and Space Science, 2015, 4: 119.
- [4] Utkin A B, Felizardo R, Gameiro C, et al. Proc SPIE, 2014, 9286: 928609.
- [5] WANG Yu-tian, ZHAO Xu, XU Jin, et al(王玉田,赵旭,徐进,等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2016, 5(43): 515001-1.
- [6] Kurata S, Fujitomi Y, Horioka Y, et al. Bunseki Kagaku, 2014, 63: 649.
- [7] MU Tao-tao, CHEN Si-ying, ZHANG Yin-chao, et al(牟涛涛,陈思颖,张寅超,等). Analytical Letters, 2016, 49(8): 1233.
- [8] Fan Z, Schroeder O, Krahl J, et al. Land Bauforschung, 2015, 65(1): 1.
- [9] YANG Ren-jie, DONG Gui-mei, YANG Yan-rong, et al(杨仁杰,董桂梅,杨延荣). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2016, 11: 2665.
- [10] WU Wei-xing(吴维兴). Journal of Anhui Agri. Sci.(安徽农业科学), 2014, 42(25): 8563.

Study on the Characteristics of Laser Induced Fluorescence Signal of Machine Oil in Soil with Changing Excitation Light Energy

ZUO Zhao-lu^{1,2,3}, ZHAO Nan-jing^{1,3*}, MENG De-shuo^{1,3}, HUANG Yao^{1,2,3}, YIN Gao-fang^{1,3}, MA Ming-jun^{1,3}, LIU Jian-guo^{1,3}

1. Key Laboratory of Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
3. Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment of Anhui Province, Hefei 230031, China

Abstract The exploration and development of petroleum is spread all over the country, and the application of its products is inseparable from the industrial and agricultural production and the daily life of the people. In the use of petroleum and petroleum products, they leak into the soil and accumulate, which will destroy the ecological environment. Laser-Induced fluorescence (LIF) is an important method to detect petroleum hydrocarbon organic pollutants in soil. Laser pulse energy is an important experimental condition of LIF. It has a significant impact on detection sensitivity and stability. In order to explore the characteristics of LIF signal of petroleum hydrocarbons in soil with the pulse energy of excitation light, taking oil as an example, soil samples with machineoil concentration of 0.5%~6% were prepared in the laboratory. The Nd:YAG laser was used as an excitation source with a wavelength of 266 nm. The fluorescence spectrum of the oily soil at different energy densities was obtained by changing the pulse energy of the 266 nm laser. The experimental results showed that the fluorescence intensity of the oil in the soil had a good linear relationship with its concentration at different energy densities. The fluorescence intensity of the machineoil in the soil itself and in the soil increased as the laser pulse energy increased. The experiment found that as the laser energy density decreased, the average relative error of the LIF system when measuring the oil first decreased first and then increased. The reason was that when the laser energy density was less than a certain range, the signal-to-noise ratio of the signal decreased. Therefore, the average relative error of the measurement gradually increased; when the laser energy density was larger than a certain range, although the signal-to-noise ratio of the signal increased, it had gradually exceeded the optimal measurement range of the system, so the average relative error of the measurement gradually increased. When the laser energy density was in 2.4~4.0 mJ·cm⁻², the fluorescence intensity of the oil in the soil increased linearly with the laser pulse energy density, and the measurement error of the machine oil concentration was less than 2.5%. At this time, the system limited the detection of machineoil to between 200~300 mg·kg⁻¹. When the energy density was greater than 4.0 mJ·cm⁻², the increase of the fluorescence intensity of the machineoil was significantly reduced, and the measurement error also increased. Therefore, taking into account the system to measure the average relative error of the machineoil in the soil and the measurement limit, the laser pulse energy was preferably 2.4~4.0 mJ·cm⁻². In this paper, the characteristics of the fluorescence signal of the machine oil in the soil as a function of the excitation light energy were studied. The method could be extended to study the fluorescence signals of other petroleum hydrocarbons in soil. This paper provided a reference for the formation of LIF system to measure petroleum hydrocarbons in the site and select better laser energy conditions.

Keywords Soil; Machine oil; Laser-induced fluorescence; Laser pulse energy; Spectrum; Petroleum hydrocarbon

(Received Jan. 24, 2019; accepted Apr. 19, 2019)

* Corresponding author