

激光诱导水体频率上转换的荧光发射

赵南京, 刘文清, 张玉钧, 崔志成, 刘建国, 李宏斌, 魏庆农, 杨立书

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

摘要 用 Nd: YAG 的二倍频 532 nm 激光对几种不同水体的激光诱导荧光 (LIF) 光谱进行了测量, 利用特征光谱荧光标记 (SFS) 技术指认出水体中溶解有机物 (DOM)、叶绿素 a (Chl a) 及类胡萝卜素等物质的特征光谱带。指出在 455 nm 波长处具有较大强度的荧光峰是附属色素中抗氧化作用的类胡萝卜素 (PPC) 的贡献。提出了激光诱导 PPC 荧光频率上转换发射的动力学模型。

主题词 激光诱导荧光 (LIF); 频率上转换; 溶解有机物 (DOM); 抗氧化作用的类胡萝卜素 (PPC)

中图分类号: X832; O433.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)06-0980-03

引言

近年来, 内陆河流、湖泊及近海水域呈现了严重的水质富营养化, 水体污染日趋严重。富营养化的水生态环境将导致浮游植物泛滥, 引起水体需氧量增加、鱼类死亡及其他水质问题。附属色素(叶绿素、藻胆色素及类胡萝卜素)中不同色素的光谱特征可以用作混合浮游植物群落分类学成分的荧光指示, 荧光强度依赖于色素浓度及浮游植物群落生长的不同阶段, Chl a 的荧光可用作水体中总的浮游植物含量的指示剂^[1]。利用 SFS(spectral fluorescent signature)技术对水体中的 DOM 和浮游植物进行了大量的研究^[2, 3], 取得了显著的成果。本文用 Nd: YAG 的二倍频 532 nm 激光在实验室对几种不同水体的荧光光谱进行了研究, 利用 SFS 技术对水体中的 DOM, Chl a 及类胡萝卜素等物质的荧光光谱进行了指认, 着重研究了荧光峰值波长在 455 nm 处的荧光光谱带的产生。比较不同色素吸收光谱曲线, 认为此峰是附属色素中起抗氧化作用的类胡萝卜素 (PPC) 的贡献, 并提出了在 532 nm 激光作用下 PPC 的频率上转换荧光发射的动力学模型。

1 实验

采用 Nd: YAG 二倍频 532 nm 激光作为激发光源, 脉冲宽度 10 ns, 重复频率 10 Hz, 单脉冲能量 53 mJ; 产生的荧光经光纤导入光谱仪 (HR2000 型, 美国 Oceanoptics 公司生产), 其光谱响应范围是 350 ~ 780 nm, 峰值响应波长 500 nm, 光谱分辨率 0.9 nm。由 CCD 阵列探测器输出信号输入

数据采集与控制系统进行数据处理。为了消除系统误差和背景干扰, 在激光作用时进行荧光信号接收, 并在无激光作用时记录背景信号, 由荧光信号减去背景信号作为水体中荧光的真实信号。实验对合肥市董铺污水处理厂未处理污水、处理出水、水库水和自来水进行了测量, 其实验装置原理框图见图 1。

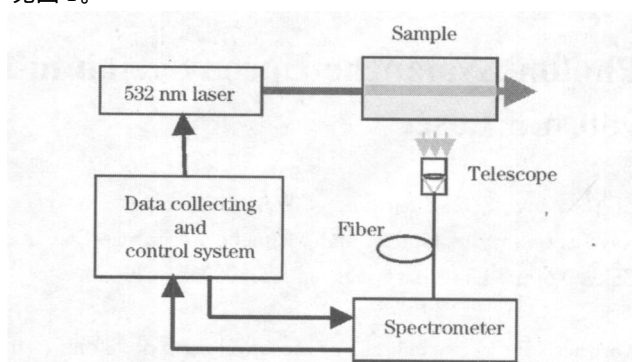


Fig 1 Schematic diagram of fluorescence detection system

2 结果与讨论

2.1 特征光谱的指认与提取

图 2 给出了几种不同水体在 532 nm 激光作用下产生的荧光光谱。用 SFS 技术指认出典型的特征谱有 λ_{532} 为水体的瑞利散射 (包括 Mie 散射) 的峰值波长, 在 $\lambda_{540} \sim \lambda_{620}$ 波长范围内, 峰值约在 λ_{580} 处的光谱为 DOM 的特征荧光光谱, λ_{655} 为水拉曼散射峰值波长, λ_{685} 为水体中 Chl a 的特征荧光峰值波长。根据荧光信息可以用腐殖酸和 Chl a 等标准物质配制成

收稿日期: 2005-03-08, 修订日期: 2005-10-16

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目 (KGCX2-SW-111) 资助

作者简介: 赵南京, 1976 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所助理研究员, 博士

已知浓度的标准溶液来定标 DOM 和 Chl a 的浓度^[4-7], 从而可以获得水体中污染物浓度相关性的信息。

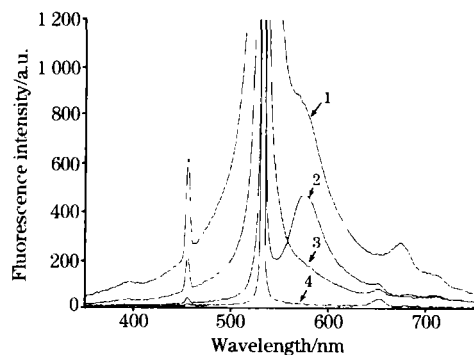


Fig 2 The fluorescence spectra of several types of water samples

1: Raw wasted water; 2: Treated wasted water;
3: Reservoir water; 4: Water supply

从图2可以看出, 未处理污水在 455 nm 呈现了很高的峰值强度, 其次是水库水和处理出水, 自来水的荧光强度最低。显然, 455 nm 荧光峰值强度与水体中(DOM 和 Chl a 等)污染物的含量密切相关。通常情况下, 荧光物质吸收光能后有一部分消耗于分子内部的振动上, 发射出的荧光波长总是比被吸收的波长要长一些。但本实验中在 532 nm 激光作用下, 水体的荧光发射谱中 455 nm 波长处出现一个强度较大

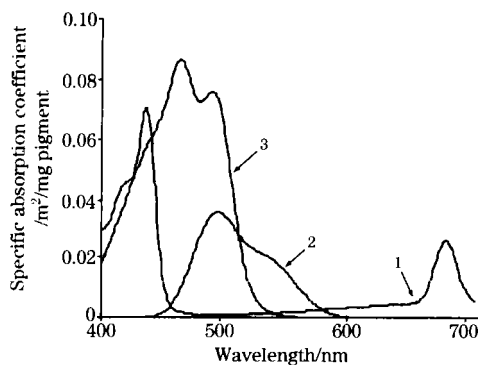


Fig 3 The absorption spectra of chl a PSC and PPC

1: Chl a; 2: PSC; 3: PPC

的荧光峰, 其强度与其他荧光峰完全可以比拟, 这引起了我们的兴趣。

2.2 类胡萝卜素的吸收光谱

浮游植物的光合体包含叶绿素和类胡萝卜素等物质。类胡萝卜素是一种由 40 个碳原子构成的类异戊二烯化合物, 它包括起抗氧化作用的类胡萝卜素 (PPC) 和起接收光能量作用的类胡萝卜素 (PSC) 两种。其吸收光谱^[8]如图 3 所示。

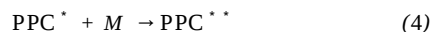
从图 3 可以看出, 在 451~551 nm 波长范围内 PSC 有较强的宽吸收带, 对 532 nm 波长激光有较强的吸收, PPC 在 420~520 nm 波长范围也有较强的宽吸收带, 但对 532 nm 激光吸收很少。而 Chl a 对 532 nm 波长的吸收也很小, 但在 440 nm 波长处有强吸收。因此, 455 nm 波长处的荧光峰可能是 DOM, Chl a 和 PPC 及 PSC 共同的贡献。但仔细分析图 2 时发现, 自来水中的 DOM 和 Chl a 几乎不存在, 而 455 nm 处的荧光峰还仍然清晰可见, 表明 455 nm 波长荧光峰的出现没有 DOM 和 Chl a 的贡献, 由此得出 455 nm 波长处的荧光峰只可能是 PPC 和 PSC 的作用。

2.3 PPC 荧光发射动力学机理的主要过程

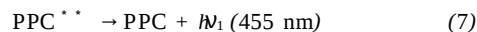
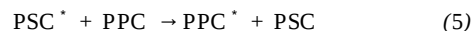
根据上述分析, 类胡萝卜素 PSC 和 PPC 在激发光 $h\nu$ (532 nm) 的作用下发射荧光的动力学过程可能是



分子内的振动-振动能量转移



分子间的振动-振动能量转移



上式中 M 代表 PSC^* 和 DOM^* 等激发态碰撞体, 经过碰撞能量转移后, 从高激发态 PPC^{**} 发射出 455 nm 荧光。其中, 步骤 (1), (3), (4) 和 (5) 是主要过程。由于 PSC 在 532 nm 波长处有大的吸收截面, 吸收光能后大量的分子被激发到高能态。而 PPC 和 PSC 是异构体, 它们之间易于产生振动-振动能量转移, 使得 PPC 达到更高的激发态 PPC^{**} , 在 PPC 对应的最大吸收截面 455 nm 波长处发射荧光。据此, 可以检测出水体中 PPC 类胡萝卜素的微量存在。

参 考 文 献

- [1] Barbini R, Colao F, Fantoni R, et al. ICES Journal of Marine Science, 1998, 55(4): 793.
- [2] Babichenko S, Kaitala S, Leeben A, et al. Journal of Marine Systems, 1999, 23(1-3): 69.
- [3] Babichenko S, Leeben A, Poryvkina L, et al. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 2(4): 378.
- [4] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al (赵南京, 刘文清, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1077.
- [5] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, CUI Zhi-cheng, et al (赵南京, 刘文清, 崔志成, 等). Acta Optica Sinica (光学学报), 2005, 25(5): 687.
- [6] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, LI Hong-bin, et al (赵南京, 刘文清, 李宏斌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1460.
- [7] ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, CUI Zhi-cheng, et al (赵南京, 刘文清, 崔志成, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 812.

[8] Majchrowski R, Ostrowska M. *Oceanologia*, 2000, 42(2): 157.

The Fluorescence Emission of Water at Upconversion of Frequency by Laser Induced Fluorescence

ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, CUI Zhi-cheng, LIU Jian-guo, LI Hong-bin, WEI Qing-nong, YANG Li-shu

Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The fluorescence spectra of several types of water samples in combination with laser-induced fluorescence (LIF) measurements using 532 nm wavelength excitation source were measured in the laboratory, and the fluorescence matters such as dissolved organic matter (DOM), chlorophyll a (Chl a) and carotenoids were pointed out with spectral fluorescent signature (SFS) technique. It is considered that the peak at 455 nm in the spectrum is contributed by carotenoid (PPC). Finally, the dynamic model of PPC's fluorescence emission is showed.

Keywords Laser induced fluorescence (LIF); Upconversion of frequency; Dissolved organic matter (DOM); Photoprotecting carotenoids (PPC)

(Received Mar. 8, 2005; accepted Oct. 16, 2005)

“第四届国际华夏学者分析化学研讨会”会议通知

The Fourth International Symposium of Worldwide Chinese Scholars
on Analytical Chemistry (ISWCSAC 2006)

第四届国际华夏学者分析化学研讨会 (ISWCSAC 2006), 原名国际华裔学者分析化学研讨会, 经中华人民共和国外交部和中国科学技术协会批准, 将于 2006 年 9 月 22~26 日在大连召开。

此次会议的宗旨是进一步加强海内外华裔分析化学学者的相互了解与合作研究。会议期间将同时举办分析化学新产品、新技术展示会。充分展示分析化学、生命科学和实验室设备的最新产品和技术成果。我们诚挚期待您的参加。

详情访问 <http://iswcsac2006.dicp.ac.cn>.

征文内容:

会议将涵盖以下领域:

- | | |
|-------------|-----------|
| - 原子光谱和分子光谱 | - 核磁共振 |
| - 电化学 | - 色谱 |
| - 质谱 | - 分析仪器及应用 |

联系方式:

联系人: 张丽华 研究员 张维冰 教授

地 址: 大连市中山路 457 号 中国科学院大连化学物理研究所

邮 编: 116023

电话/传真: +86 - 411 - 84379779

E-mail: iswcsac2006@dicp.ac.cn