

水体中溶解有机物激光诱导荧光光谱分析方法

李宏斌^{1,2}, 刘文清¹, 张玉钧^{1,2}, 赵南京¹, 王志刚¹

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 解放军电子工程学院光电子教研室, 安徽 合肥 230037

摘要 讨论了用激光诱导荧光(LIF)的方法分析水体中溶解有机物(DOM)的含量, 利用拉曼散射信号对荧光光谱进行归一化处理, 消除激发光强度和水体对荧光的二次吸收和接收条件等因素的影响, 并给出了理论依据, 由此依据得出了非线性浓度校准的数学模型。利用这个数学模型对实验数据进行非线性拟合, 拟合的相关系数高于0.99。该浓度校准的数学模型, 考虑到了水体对荧光信号的二次吸收以及溶液浓度的变化对二次吸收的影响, 结果表明它可作为不同水体的通用浓度校准的数学模型对水体中的DOM进行定量分析。

主题词 激光诱导荧光; 溶解有机物; 荧光光谱; 水质监测

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)11-2065-04

引言

目前, 我国大部分的江河、湖泊均受到了不同程度的污染, 水体的富营养化已达到前所未有的程度, 迫切需要发展水质遥感监测技术, 为环保部门提供快速和准确的水质监测信息, 以便对水资源环境进行有效的管理。水体中的DOM的含量是表征富营养化程度的重要参数。激光诱导荧光法用于对自然水体中的DOM进行测量^[1], 具有快速、实时、非接触和无需试剂等优点, 可用于船载或机载, 对大面积水域进行遥感测量。本文主要研究了水体中DOM的荧光光谱特性, 得出利用拉曼信号对荧光信号进行归一化运算后的结果与浓度之间的函数关系表达式, 实验结果验证了此浓度校准曲线的数学模型的有效性。

1 实验原理

激光诱导荧光水质分析系统的实验装置如图1所示。激光器输出的激光光束通过样品池后, 水体中的DOM发出荧光, 在垂直方向用望远镜接收到的荧光信号, 再通过一根光纤传到光谱仪, 最后由CCD探测, 信号输入到计算机进行分析处理。

激光器选用的是法国QUANTEL公司BRILLIANT系列的Nd:YAG激光器, 发出的1064 nm波长的光经过三倍

频, 得到355 nm波长的光作为激发光; 激光的脉冲能量不小于80 mJ, 脉冲重复频率在10 Hz。

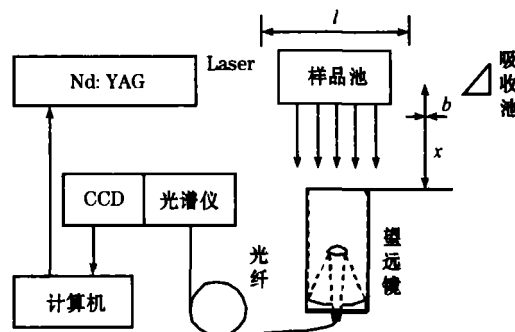


Fig 1 Schematic diagram of laser induced fluorescence detection system

2 归一化模型

影响接收到的水体中DOM荧光信号强度的因素主要有: (1) 激发光强度, 当浓度一定时, 荧光信号随着激发光强度的增大而增大; (2) 水体本身的波动, 对接收到荧光信号有一定影响, 尤其是对于流动的水体, 其影响更为显著; (3) 接收距离, 望远镜接收到的信号强度与接收距离的平方成反比; (4) 溶液浓度, 当激发光强度不变时, 在溶液浓度较低时, 荧光信号随浓度增大而增强, 但是溶液浓度的增加使得

收稿日期: 2005-09-28, 修订日期: 2005-12-28

基金项目: 中国科学院院创新方向性项目(KGCX2-SW-111)资助

作者简介: 李宏斌, 1974年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生

溶液对荧光信号本身的吸收也随之增强,当浓度增加到一定程度时,荧光信号随着浓度的增加而减小;此外,温度和 pH 值对荧光强度也有着显著的影响。

利用水的拉曼散射信号对水体中 DOM 的荧光信号进行归一化处理^[2,3],可以消除由于激发光本身强度的变化、接收距离以及水体波动等因素造成的对接收到的荧光信号的影响。利用水的拉曼散射信号对荧光信号进行归一化处理之后,得到的荧光信号强度与水拉曼强度的比值,我们称之为荧光因子。文献[2,3]所给出的结论认为,荧光因子与溶液浓度之间成线性关系,在公式推导的过程中并没有考虑溶液浓度变化对荧光二次吸收的影响。实际上在溶液浓度较低时,荧光因子与溶液浓度之间近似为线性关系;但是对于较高浓度的溶液,不能简单地认为它们就是线性关系。

由望远镜接收到荧光信号的强度的微分形式表示为

$$dI_F = A \cdot I_0 e^{-a_L z} \cdot \sigma_F \cdot c \cdot S \cdot dz e^{-a_F b} \frac{1}{x^2} \quad (1)$$

式中, A 是系统参数,是一个常量, σ_F 为分子的荧光截面, I_0 为激光刚刚到达样品池时的强度, a_L 为溶液对激光的吸收系数, a_F 为溶液对荧光的吸收系数, c 为溶液的浓度, S 是面积,式中 b , x , z 如图(1)中所示, b 为望远镜接收到的荧光在水中穿过的距离, x 为样品池到望远镜间的距离, z 为激光在溶液中所穿透的深度的位置, dz 代表 z 处的薄层。

所以,望远镜接收到荧光信号的强度为

$$I_F = \int_0^l dI_F \quad (2)$$

(2) 式中的 l 为激光在样品池中穿过的距离,如图(1)所示。将(1)式代入(2)式,化简,得

$$I_F = AS \frac{1}{x^2} \sigma_F I_0 (1 - e^{-a_L l}) \frac{1}{a_L} e^{-a_F b} \quad (3)$$

望远镜接收的水拉曼信号的强度的微分形式为

$$dI_R = A \cdot I_0 e^{-a_L z} \cdot \sigma_R \cdot c_R \cdot S \cdot dz e^{-a_R b} \frac{1}{x^2} \quad (4)$$

(4) 式中, σ_R 为水分子拉曼散射的截面, a_R 为溶液对拉曼光谱的吸收系数, c_R 为水分子的浓度。公式(4)在 $[0, l]$ 区间积分得

$$I_R = AS \frac{1}{x^2} \sigma_R I_0 (1 - e^{-a_L l}) \frac{c_R}{a_L} e^{-a_R b} \quad (5)$$

利用拉曼信号对荧光信号进行归一化,得到的结果为

$$F(c) = \frac{I_F}{I_R} = \frac{\sigma_F}{\sigma_R} \frac{1}{c_R} \frac{1}{c} e^{-(a_F - a_R)b} \quad (6)$$

其中, σ_F , σ_R , c_R , a_F , a_R 和 b 均是常量,令 $k = \frac{\sigma_F}{\sigma_R} \frac{1}{c_R}$, $\alpha = (a_F - a_R)b$,最后(6)式可简化为

$$F(c) = k c e^{-\alpha} \quad (7)$$

由此可以得出,荧光因子与溶液浓度之间存在着确定的函数关系,由公式(7)所描述,其中 k 和 α 是待定的系数。利用 $F(c)$ 作为浓度校准曲线的数学模型,不但具有理论依据,而且也符合实际情况。在进行浓度校准时,先配置一系列不同浓度的标准溶液,测得一组不同浓度值 and 与之相对应荧光因子的数据,再用函数 $F(c)$ 进行非线性最小二乘拟合^[14],计算出 k 和 α ,从而得到浓度校准曲线 $F(c)$ 。

3 实验结果与讨论

实际测量到的光谱曲线是由弹性散射引起的瑞利散射和米氏散射谱、非弹性散射引起的水拉曼散射谱以及 DOM 荧光光谱分量相互叠加在一起的结果,所以计算归一化荧光因子时,需将 DOM 荧光光谱分量和拉曼光谱分量从测量数据中分离量出来。文献[5]中所给出的基于径向基函数网络的特征光谱分离算法可以有效地实现光谱分量的分离,利用此法从原始光谱数据中分离出 I_F 和 I_R ,即可算出归一化荧光因子。利用上述方法分别对木质素和腐殖酸溶液的光谱进行分析,并分别得出相应的浓度校准曲线 $F(c)$ 。

图2为不同浓度的木质素溶液的荧光光谱,没有经过归一化处理,经过归一化处理后的结果如图3所示。在未经归一化处理之前,木质素的荧光强度随着浓度的增加没有明显增强的趋势,却相反略有减小。主要是因为木质素对光具有较强的吸收能力,而产生荧光的量子效率却很低,随着浓度的增加,其发出荧光增强,同时它对荧光二次吸收也在增强,

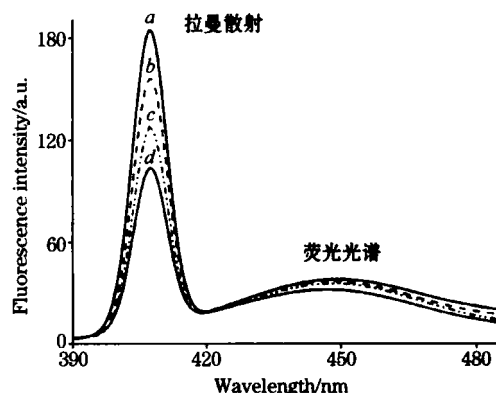


Fig 2 The fluorescence spectra of lignin at different concentrations

a: 0.8 mg · L⁻¹; b: 1.2 mg · L⁻¹;
c: 1.6 mg · L⁻¹; d: 2.0 mg · L⁻¹

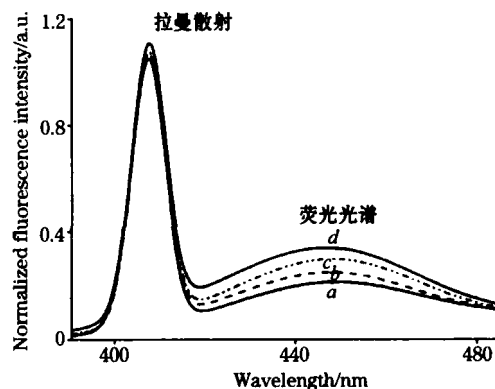


Fig 3 The normalized fluorescence spectra of lignin at different concentrations

a: 0.8 mg · L⁻¹; b: 1.2 mg · L⁻¹;
c: 1.6 mg · L⁻¹; d: 2.0 mg · L⁻¹

对荧光吸收的增量大于发荧光的增量。为了消除这种因素的影响,利用拉曼散射信号对光谱进行归一化处理,从图 3 中的结果可以看出,归一化荧光强度与浓度之间呈明显的变化趋势。我们用函数 $F(c) = kc e^{-\alpha c}$ 对所测得一组不同浓度值和对应的荧光因子的数据进行非线性最小二乘拟合, k , α 为待定参数。设初始值 $k_0 = 1$, $\alpha_0 = 1$, 非线性最小二乘拟合得出浓度校准曲线的方程

$$F(c) = 0.1636 c e^{-0.1162c}$$

图 4 给出了木质素溶液的归一化荧光强度与浓度间的关系曲线。拟合相关系数为 0.9964, 可见利用 $F(c) = kc e^{-\alpha c}$ 作为浓度校准曲线的数学模型是很有效的。

图 5 为腐殖酸溶液的荧光光谱, 归一化处理的结果如

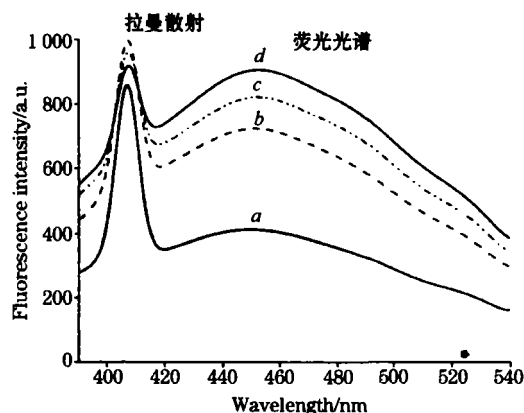


Fig 4 The normalized fluorescence spectra of humic acid at different concentrations

a: $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
c: $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; d: $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

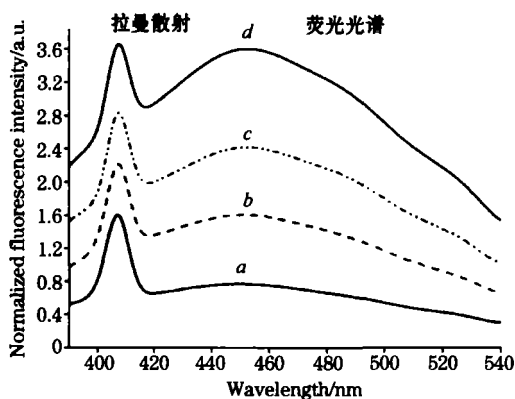


Fig 5 The fluorescence spectra of humic acid at different concentrations

a: $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
c: $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; d: $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 6 所示, 图 7 给出了腐殖酸溶液的归一化荧光强度与浓度间的关系, 设初始值 $k_0 = 1$, $\alpha_0 = 1$, 进行非线性最小二乘拟合得出

$$F(c) = 1.5180 c e^{0.0236c}$$

拟合相关系数为 0.9966。

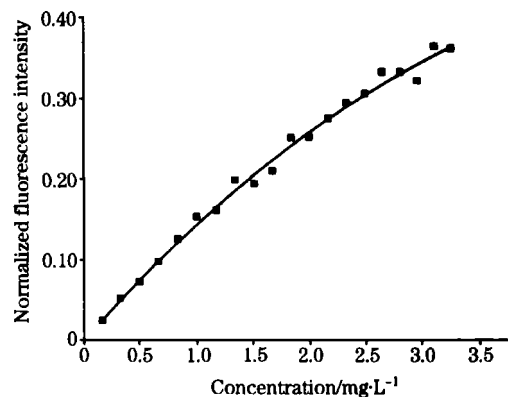


Fig 6 The curve of lignin concentration and normalized fluorescence intensity

$$F(c) = 0.1636 c e^{-0.1162c}; r = 0.9964$$

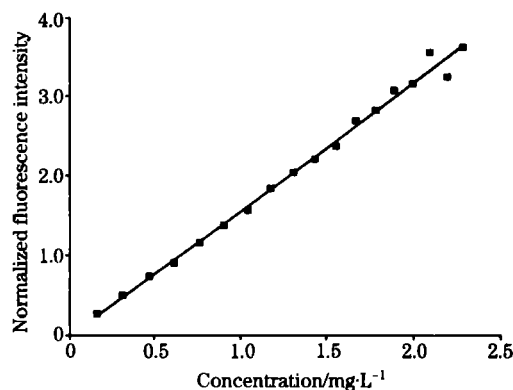


Fig 7 The curve of humic acid concentration and normalized fluorescence intensity

$$F(c) = 1.5180 c e^{0.0236c}; r = 0.9966$$

4 结 论

利用拉曼散射信号对水体中溶解有机物荧光光谱进行归一化处理后, 可以消除激发强度、水体对荧光的二次吸收、接收条件等因素的影响。文中给出的非线性浓度校准的数学模型, 充分考虑到了溶液对荧光信号的二次吸收以及溶液浓度的变化对二次吸收的影响, 可作为通用的浓度校准模型, 对各类水体中的 DOM 进行定量分析。实验结果证明了此浓度校准模型的通用性和有效性。

参 考 文 献

- [1] ZHAO Nan jing, LIU Wei 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.
- [2] Bristow M, Nielsen D, Bundy D, et al. Appl. Opt., 1981, 20(17): 2889.
- [3] Violetta Drozdowska, Waldemar Walczowski, Ryszard Hapler et al. EARSel Proceedings 3, 2004/ 1: 136.
- [4] ZHANG Zhi yong(张志涌). Mastering MATLAB 6. 5(精通 MATLAB 6. 5 版). Beijing: Beijing University of Aeronautics & Astronautics Press(北京: 北京航空航天大学出版社), 2003. 156.
- [5] LI Hong bin, LIU Wei qing, ZHANG Yu jun, et al(李宏斌, 刘文清, 张玉钧, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), in press.

An Approach to Analyzing Laser Induced Fluorescence Spectrum of Dissolved Organic Matter

LI Hong bin^{1, 2}, LIU Wei qing¹, ZHANG Yu jun^{1, 2}, ZHAO Nan jing¹, WANG Zhi gang¹

1. Key Lab of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Lab of Photoelectronics, Electronic Engineering Institute of the Chinese People's Liberation Army, Hefei 230037, China

Abstract The method of laser induced fluorescence used to analyse dissolved organic matter (DOM) in water was discussed. The fluorescence spectrum was normalized by the intensity of Raman scattering for reducing some negative effect induced by the intensity of excitation, the fluorescence absorption by water, and receiving conditions etc. The fluorescence spectrum normalization theory was deduced, and a nonlinear concentration calibration mathematic model based on the normalization theory was presented. The mathematic model was adopted for nonlinear least squares data fitting to process experimental data, and a high correlation coefficient excelling 0.99 was obtained. The experimental result indicated that the nonlinear concentration calibration mathematic model based on the consideration of the fluorescence absorption by water and the effect of different concentration of DOM on the absorption was applicable to quantitative analyzing DOM in different water as a general concentration calibration mathematic model.

Keywords Laser induced fluorescence (LIF); Dissolved organic matter (DOM); Fluorescence spectrum; Water quality monitoring

(Received Sep. 28, 2005; accepted Dec. 28, 2005)