

水体的温度变化对测定溶解有机物浓度的影响

崔志成, 刘文清, 赵南京, 张玉钧, 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, 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 用激光诱导荧光(LIF)方法研究了水体的温度变化对溶解有机物(DOM)发射荧光强度的影响。随着温度的增加, DOM的荧光强度和水的拉曼散射强度不断降低。在20~75 °C范围之内, 对归一化荧光强度与温度关系曲线进行线性拟合, 计算出归一化荧光强度随温度升高的变化梯度平均值为 $-5.24 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 根据归一化荧光强度与浓度的关系, 给出了所测DOM的浓度随着温度升高的平均下降速率为 $-3.45 \times 10^{-3} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。因此, 在这一温度范围内测量时, 假设归一化荧光强度不变, 则温度变化将引起DOM浓度最大为8.45%的相对变化。

主题词 激光诱导荧光(LIF); 溶解有机物(DOM)浓度; 温度

中图分类号: X832; O433.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)06-1127-03

引言

利用激光诱导荧光方法可以有效的实现自然水体水质的快速、实时和在线监测。为了消除外界因素干扰及系统误差的影响, 其基本原则是以水拉曼散射信号强度作为标准单位对所记录的荧光信号强度进行归一化, 从而得到归一化荧光强度^[1-4], 根据归一化荧光强度与浓度的关系曲线反演出特定污染物浓度^[5-7]; 然而, 由于多种影响因素的存在, 往往使所测量的污染物浓度偏离真实值。本文针对水体的温度变化对DOM浓度测定产生的影响进行了测量和分析, 从而为激光诱导荧光遥感测量系统中数据处理方法的设计和定量分析DOM浓度提供可靠的实验数据。

1 实验

利用激光诱导荧光方法测量水体污染实验原理框图如图1所示。它主要由激光发射与荧光接收系统以及数据采集与控制系统组成。由控制系统外触发信号控制激光器信号的输出, 在激光发出的同时, 通过光电探测装置进行激光输出信号的探测, 同时将信号反馈至控制系统, 由控制系统根据激光发出至荧光进入接收系统所需要的时间进行延时后来控制光电倍增管门控开关的开启, 并同时触发采集卡进行数据采集。

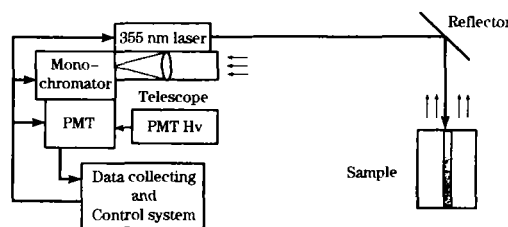


Fig 1 Schematic diagram of fluorescence detection system

采用Nd:YAG三倍频355 nm输出波长作为激发光源, 脉冲宽度4 ns, 重复频率10 Hz, 单脉冲能量47 mJ; 接收系统主要包括接收望远镜、光栅单色仪以及光电倍增管。光栅单色仪由北京光学仪器厂制造, 型号为WDM1-3, 光电倍增管为日本滨松公司生产R928型, 其光谱响应范围是185~900 nm, 峰值响应波长400 nm, 阳极暗电流小于10 nA, 脉冲上升时间2.2 ns。

2 结果与分析

实验采用近似同轴接收荧光回波信号, 如图1所示。激光输出与反射镜和望远镜系统之间的距离分别为6.33和0.17 m, 接收望远镜与反射镜之间的距离也近似为6.33 m, 则激光光束与望远镜所接收到的荧光之间的夹角为1.54°, 反射镜距离水体样品表面0.9 m, 激光束垂直入射水体样品, 接收后向散射的荧光及水拉曼散射信号。水体样品温度

收稿日期: 2005-02-01, 修订日期: 2005-06-20

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: 崔志成, 1973年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在职博士研究生

通过日本岛津公司生产的 TB-85 型热水浴进行控制,使其在 20~75 °C 之间改变。实验对掺有少量腐殖酸溶液的自来水样品进行了测量,接收到的荧光强度及水拉曼散射信号强度如图 2 所示。为了便于比较荧光及水拉曼散射信号强度随温度的变化,图中显示数据点为峰值处带宽 10 nm 时的积分强度。

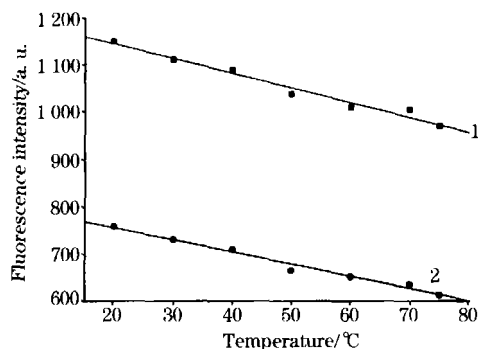


Fig 2 Temperature dependence on DOM fluorescence intensity and water Raman scattering

1: Water Raman scattering; 2: DOM fluorescence

荧光发射强度的改变通常是由于荧光物质基态和激发态分子中电子分布以及非辐射猝灭效率的改变,通常情况下,温度改变对荧光辐射过程影响较小,但随着温度的升高,非辐射去活化速率增强,这一过程将引起去活化需要的活化能增加,使荧光物质的荧光寿命减小,继而降低荧光物质的量子产率。荧光物质的量子产率可表示为

$$Y_F = \frac{R_f}{R_f + R_{da}} \quad (1)$$

式中: R_f 代表荧光发射的速率常数; R_{da} 代表荧光分子非辐射去活化过程速率常数的总和,其与温度的关系可表示如下

$$R_{da} = A \cdot \exp(-E_{da}/kT) \quad (2)$$

式中: A 为常数, E_{da} 为非辐射去活化过程所需要的活化能, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度。可以看出,由于温度的升高,将使 R_{da} 值增大,根据(1)式,荧光物质的量子产率将会随着非辐射去活化过程速率的增大而下降。从图 2 可以看出,随着温度的升高,DOM 的荧光强度及水的拉曼散射强度均在不断降低。

为了消除系统误差及外界因素干扰对 DOM 荧光强度的影响,利用水的拉曼散射信号作为标准单位对 DOM 的荧光信号进行归一化,图 3 为归一化荧光强度随温度变化的关系曲线。从图中可以看出,随着温度的增加,DOM 的归一化荧光强度在逐渐降低。在 20~75 °C 范围之内,对归一化荧光强度与温度关系曲线进行线性拟合,计算出归一化荧光强度随温度升高的变化梯度平均值为 $-5.24 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。但是,归一化荧光强度与浓度的标定实验均是在某个特定温度下进行的,所以当温度变化时,需要对测得的荧光强度根据实际的温度进行修正。对于不同温度下的荧光强度我们可以用下式进行修正^[8]

$$\frac{I(T)}{I(T_0)} = 1 + \alpha(T - T_0) \quad (3)$$

式中: $I(T)$ 和 $I(T_0)$ 分别代表温度为 T 和 T_0 时的归一化荧

光强度, α 为温度系数。

利用该式进行荧光强度的修正先要确定温度系数 α 值,因为对于不同温度下的 α 值是不同的,所以,首先要在实验室内进行 α 值的精确测定,然后再根据(3)式对不同温度下的荧光强度进行修正。

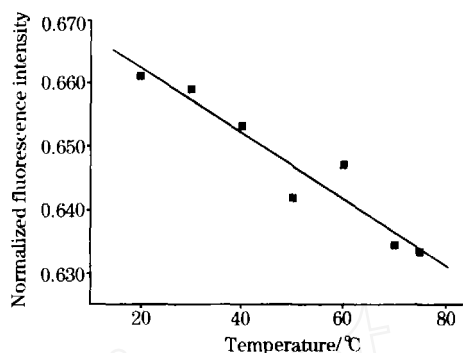


Fig 3 The curve of normalized fluorescence intensity of DOM and temperature

可以利用测量的荧光强度与浓度的关系曲线进行水体中 DOM 浓度的反演,实验中使用了已知标准浓度的腐殖酸作为定标物质(水体中 DOM 主要由腐殖酸和棕黄酸组成),图 4 为腐殖酸溶液的归一化荧光强度与浓度的关系曲线。

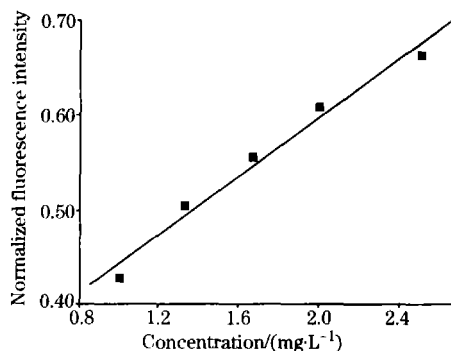


Fig 4 The curve of normalized fluorescence intensity and concentration of humic acid

根据测量的同一水体不同温度下的荧光强度,由归一化荧光强度与浓度的关系我们可以计算出所测水体中 DOM 的浓度(在实验测量期间认为水体中 DOM 的浓度不变),但是,由于温度的影响,使得 DOM 的荧光强度随着温度的升高而降低,致使所测量到的 DOM 的浓度发生了较大的变化。根据上述所测量的荧光强度由图 4 中的浓度关系进行反演,在温度为 20 和 75 °C 时水体中 DOM 的浓度分别为 2.42 和 2.23 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此,根据归一化荧光强度与浓度的关系,我们计算出了所测 DOM 的浓度随着温度升高的平均下降速率为 $-3.45 \times 10^{-3} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。可见由于温度的升高将会导致我们过低的评价水体中 DOM 的含量。如果假设同一水体温度的改变不影响所测量到的 DOM 的荧光强度,则在 20~75 °C 温度变化范围内,根据归一化荧光强度与浓度的关系曲线反演出的 DOM 的浓度,将引起浓度 8.45 % 的相

对变化。所以,同一水体由于温度的不同,将导致 DOM 浓度测量较大的误差。

在实际的测量中,水体的温度值不会有实验中那么高,但是水体的温度在不同的季节有很大差别,例如:夏季与冬季的水体温度,平均相差约有 $10\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$,如果此时假设测量到的荧光强度不随温度变化,那么将导致测量到的 DOM 浓度值约有 3.1% 的相对变化。所以,在实际的测量中,要考虑到水体温度对测量结果的影响。

3 结 论

本文从实验上分析了水体的温度变化对测定溶解有机物浓度所产生的影响,在 $20\sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度变化范围内,将引起 DOM 浓度 8.45% 的相对变化。因此,在实际的应用测量中,必须根据实际的水体温度情况进行修正,以尽量减少测量误差,使之得到水体真实的 DOM 浓度值,实现水体中 DOM 浓度的精确有效探测。

参 考 文 献

- [1] Bristow M, Nielsen D, Bundy D, et al. Appl. Opt., 1981, 20(17): 2889.
- [2] Hoge F E, Swift R N. Appl. Opt., 1981, 20(18): 3197.
- [3] Poole L R, Esaias W E. Appl. Opt., 1982, 21(20): 3756.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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), in press.
- [7] 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.
- [8] Svetlana Patsayeva, Rainer Reuter, David N Thomas. Fluorescence of Dissolved Organic Matter in Seawater at Low Temperature and during Ice Formation. EARSel eProceedings 3, 2/2004, 227.

The Influence of Temperature Change on Determined Concentrations of Dissolved Organic Matter in Water

CUI Zhi-cheng, LIU Wen-qing, ZHAO Nan-jing, ZHANG Yur-jun, 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 influence of temperature change on the determined concentrations of dissolved organic matter (DOM) in water was investigated by laser induced fluorescence (LIF) technique in laboratory. The temperature was altered within the range of 20 to $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the intensity of DOM fluorescence and water Raman scattering were found to decrease with rising temperature. A linear fit of the normalized fluorescence intensity versus temperature yielded a mean value of the temperature coefficient of $-5.24\times 10^{-4}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, and a mean value of the temperature coefficient of $-3.42\times 10^{-3}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ was obtained according to the relationship between normalized fluorescence intensity and concentration of DOM. The temperature change will cause relative changes of up to 8.45% in DOM concentration within the range of 20 to $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ if we assume that the normalized fluorescence intensity remains the same.

Keywords Laser induced fluorescence (LIF); Concentration of dissolved organic matter (DOM); Temperature

(Received Feb. 1, 2005; accepted Jun. 20, 2005)