

海水油荧光测量方法实验研究*

夏达英 王振先 张士魁
李 宾 辛海英 徐永生

(国家海洋局第一海洋研究所 青岛 266003)

提要 根据荧光测量方法的原理,采用双光路、双通道及单片微机控制、数据自动采集的技术,于1997年研制成功用于海洋现场探测的单波段水中油荧光计。应用该水中油荧光计进行了海水中微量油份的测量实验研究。测量实验结果表明了,与其相同的测量实验条件下,进行同步取样与用实验室 RF-540 荧光分光光度计的测量结果相比较具有良好的相关性,相关系数 $r \geq 0.995$ 。在没有荧光污染(如黄色物质、无机物和浮游生物物质)的条件下,该水中油荧光计对水中油份的探测浓度范围为: $1 \times 10^{-9} \text{g/ml} - 1 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ 。

关键词 海水油 荧光测量方法 单波段 水中油荧光计

学科分类号 P733

原油或成品油中的芳香族碳氢化合物受较短波长的光激发时,就会产生荧光,因而荧光是检测水中油份的很好的方法,基于此方法研制成功的水中油荧光计,能在海洋现场快速、连续检测水中油份浓度,通过对海洋水柱进行断面测量,就能确定羽状油在海洋中三维空间的扩散情况。因此,油荧光测定法在海洋油污染研究中日益被广泛应用,特别是在确定油膜特征和估算油溢扩散中是有效的。本文作者于1997年在国内首次采用荧光测量法研究成功的便携式水中油份测定仪,亦称为“单波段水中油荧光计”。同时利用该仪器进行了室内模拟测量实验与取样比测实验。结果表明,两者具有良好的相关性,相关系数 $r \geq 0.995$; 该水中油荧光计具有较高的检测灵敏度,对水中微量油份的测量范围为: $1 \times 10^{-9} \text{g/ml} - 1 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ 。该仪器可广泛的用于近海重点海区、油港输出码头、石油开采平台、炼油厂和石油化工厂等工业流出物以及一些意外油溢事故可能发生的海域进行现场快速、连续检测。同时可以克服在水柱中使用常规采样方法采集不同层次水样过程中所遇到的难于克服的困难。这是以往海上现场取样,实验室分析测量方法不能比拟的。

1 原理和方法

光在海水中产生的散射和吸收是光在海水介质中传播的基本过程,散射是光对直线传播方向的偏离,引起光分布的复杂变化。体积散射函数 $\beta(\alpha)$ 是散射研究中的重要因素,它被定义为:在一小体积元 dV 上每单位辐照度、每单位体积沿给定方向所发出的辐射强度(杰尔洛夫,1976)。因此,体积散射函数关系式表示为:

* 山东省专项资助项目,鲁科计(93)第28号;国家海洋局资助项目,国海科计(93)第218号。夏达英,男,出生于1940年5月,副研究员, E-mail:rsfio@public.qd.sd.cn

收稿日期:1997-10-30, 收修改稿日期:1998-07-15

$$\beta(\alpha) = \frac{dI(\alpha)}{Edv} \quad (1)$$

对(1)式所有方向上求积分,得总散射系数 b 为:

$$b = \int_{4\pi} \beta(\alpha) dw \quad (2)$$

比较(1)式,引入荧光强度的体积散射函数 $f(\alpha, \lambda, \lambda_0)$,则可用下式表示(Højerslev, 1975)。

$$f(\alpha, \lambda, \lambda_0) d\lambda_0 = \frac{d^2 I(\alpha, \lambda, \lambda_0) d\lambda_0}{E(\lambda) d\lambda dv} \quad (3)$$

式中, $d^2 I(\alpha, \lambda, \lambda_0) d\lambda_0$ 是使用在波长为 λ 上的激发光强度激发并在方位角为 α 的入射光束方向上发射波长为 λ_0 的荧光发射强度。 $E(\lambda) d\lambda$ 是在波长为 λ 照射到无限小的体积元 dv 上的辐射通量。对于非偏振光束,荧光发射强度是各向同性散射的。因此,对 $\partial f(\alpha, \lambda, \lambda_0) / \partial \alpha = 0$, 即对于 $f(\alpha, \lambda, \lambda_0)$, 使用单波段荧光计在任一角度上都是可以测量的。这个角度一般选择在 90° 。因为在 90° 附近体积散射函数 $\beta(\alpha)$ 达到最小值,这就可以减少由于悬浮物质所产生的体积散射光和在荧光计内的检测器上可能发生的滤光片泄漏光的混合作用(图1)。

由于在海洋中油份、悬浮物质和各种荧光溶解试剂的自然存在,因此,在散射和荧光发射体积元 dv 上,沿着接收立体角方向的强度是由 $I(\lambda, x = r)$ 和 $f(\lambda, \lambda_0)$ 的总效应加上 $I(\lambda_0, y_0 = 0)$ 和 $\beta(\alpha = 90^\circ)$ 的综合效应。因此,测量的强度为:

$$I(\lambda_0, y = r_0) = I(\lambda, r = 0) f(\lambda, \lambda_0) e^{-c(\lambda_0)r_0} \times \left(e^{-c(\lambda)r} + \beta(90^\circ, \lambda_0) \frac{e^{-c(\lambda_0)r_0} - e^{-c(\lambda)r}}{c(\lambda) - c(\lambda_0)} \right) \quad (4)$$

式中 $f(\lambda, \lambda_0)$ 表示沿着 r 和 r_0 方向所有不同荧光分量的荧光发射强度的体积散射函数; c 为水中油份浓度。式(4)中括号内的第一项比第二项通常大几个数量级。因此(4)可写成。

$$I(\lambda_0, y = r_0) = I(\lambda, x = 0) f(\lambda, \lambda_0) e^{-c(\lambda_0)r_0 - c(\lambda)r} \quad (5)$$

当荧光测量仪器确定以后,(5)式中 $\lambda, \lambda_0, r, r_0$ 皆为常数,因此,荧光强度 $I(\lambda_0, y = r_0)$ 与浓度 c 成比例关系。

2 水中油荧光计

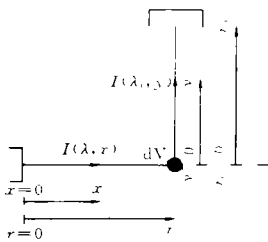


图1 荧光实验装置示意图

Fig.1 Sketch of the fluorescence experimental set-up

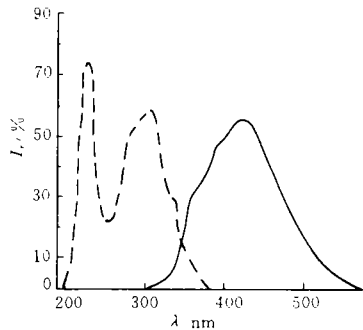


图2 胜利原油的吸收光谱和荧光光谱特性曲线(I_r 为相对强度)

Fig.2 Absorption spectra and fluorescence emission spectra for Shengli Oil
 - - - 吸收光谱; ——— 荧光光谱

作者对多种石油类(原油和成品油)用Rf-540 实验室荧光分光光度计进行的激发光谱和荧光光谱的测量研究,得出了它们的二个明显的吸收光谱带峰值分别在 254nm 和 294nm 附近。而单一的荧光光谱带峰值波长在 365—420nm 附近,图 2 表示的是测量实验得出的胜利原油的吸收(激发)光谱和荧光光谱特性曲线。

因此,对于单波段水中油荧光计取 $r = r_0 = 2.5\text{cm}$ 、激发波长 $\lambda = 254\text{nm}$ 和荧光波长 $\lambda_0 = 365\text{nm}$ 引入公式(5)得:

$$I(365\text{nm, 输入}) = I(254\text{nm, 输出}) \times f(\text{激发: } 254\text{nm; 发射: } 365\text{nm}) \times \exp\{-0.025[c(254\text{nm}) + c(360\text{nm})]\} \quad (6)$$

对于水中油荧光计的激发与荧光发射滤光片的波长是根据使大多数类型的油类能得到最大的荧光效率,而又使海中其他物质(如黄色物质、有机悬浮物等)的荧光效率为最低的原则选择的。因此,根据对多种石油类测量的激发和荧光光谱特性曲线综合选择得出水中油荧光计的激发滤光片的中心波长为 254nm,荧光发射滤光片的中心波长为 365nm(图 3)。激发和荧光发射滤光片的阻塞系数皆小于 10^{-4} ,因此,本仪器对非荧光物质所产生的散射光的灵敏度非常低,这就确保了在荧光接收器上所接收到的油荧光信号。

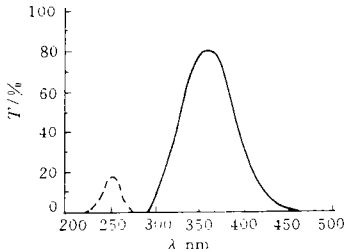


图 3 水中油荧光计滤光片特性曲线(T 为透过率)

Fig.3 Transmission of the underwater oil fluorometer filters

----- 激发滤光片; ———— 荧光发射滤光片

水中油荧光计与海水叶绿素 a 脉冲式水中荧光计(夏达英等, 1997)的主要差别在于油荧光计可用于紫外光测量。为此,所用的光学元件均需采用石英玻璃制作;采用专用的紫外脉冲氙灯作激发光源及透紫外的光电倍增管作光电检测元件。同时,为了更有效地克服由于脉冲氙灯触发高压对接收电路引起的电磁强干扰,激发装置与接收装置分别组装在二个紧密刚性连接的不锈钢箱体中(图 4)。仪器的外型、体积及功耗等均按海上进行现场测量的要求设计的,其外壳不受海水的腐蚀,采用“O”型密封圈密封,水下探头的外型尺寸为 $480 \times 290 \times 120\text{mm}$ 。本仪器由带专用

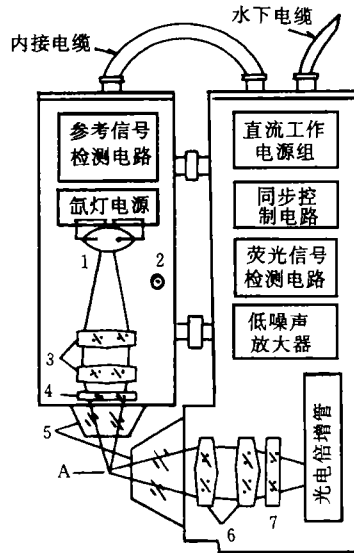


图 4 水中油荧光计示意图

Fig.4 Sketch of the underwater oil fluorometer

- 1 脉冲氙灯; 2 PIN 硅光电二极管; 3、6 聚焦透镜组;
- 4 激发滤光片; 5 水密封平头玻璃锥体; 7 荧光发射滤光片; A 探测体积

遮光罩的水下探头和船上带有单片微机控制、数据自动采集系统的控制器组成。两者用一根多蕊水下电缆连接,以供给电能和传送信号。工作电源为24V(D.C)。仪器可在海表层到25m水深内任一日光强度下工作。

电子学系统是按照能得到快速响应、高灵敏度和稳定的原则进行设计的。氙灯的闪光频率为2—10Hz可调,脉宽为10 μ s,但光的强度很大。采用双光路、双通道检测技术,分别检测荧光信号和激发光的部分微弱信号,将检测的荧光信号对激发光强进行归一,确保仪器稳定。荧光信号输出为数字量。由于脉冲氙灯的闪光与荧光检测器的电子线路是相互同步的,采用时间选通技术,同时在探测体积的通光孔径上装配有专用遮光罩,避免了周围日光的影响。因此,本仪器的实验校准完全可以在实验室内正常光线下进行。

3 测量实验

3.1 定标测量实验

1997年6月选用软化水为本底水样,测量实验的油类为柴油,进行了单波段水中油荧光计的定标测量实验。所采用的校准程序是由本课题组实验研究提出的实验室内油、水混合的特殊物理方法和标准程序。

首先用标准的程序配制油、水混合的母液“A”是指把1g某种所需检测的油注入到1000ml水中,通过强烈的机械振荡所得到的溶液(1×10^{-3} g/ml)。母液“B”是指把1ml母液“A”注入到1000ml水中,通过强烈机械振荡混合所得到的溶液(1×10^{-6} g/ml)。在进行测量实验时,测定母液“B”或母液“A”的体积后,注入到盛有5000ml的圆型容器中,将其轻轻地搅拌。校正过程中,仪器的通光感应部分必须完全浸入油、水混合液中。测量顺序是从低浓度累加测量到较高浓度。定标测量实验得出柴油在软化水中的检测浓度范围为 1×10^{-9} g/ml— 1×10^{-5} g/ml。

3.2 模拟测量实验

1997年9月取青岛近岸海水作为本底水样,对海水进行了过滤处理。测量实验的油类为柴油,按照上述的油、水混合的特殊物理方法和测量标准程序,进行水中油荧光计在各种不同浓度下的测量实验。测量出油、海水混合溶液的校准曲线及不同浓度油、海水混合溶液的测量点的荧光相对强度值。

在进行每个浓度测点测量的同时,用水样采集器进行同步取样,对每个样品密封保存在试管中,送到国家海洋局第一海洋研究所环境测试中心荧光分析测试实验室,用Rf-540实验室荧光分光光度计进行分析测量。两者的校准曲线与测量数据如图5所示。

4 结果与讨论

4.1 从图5可得出,海水本底水样测量值为1.6与浓度为 1×10^{-9} g/ml的油、海水混合溶液

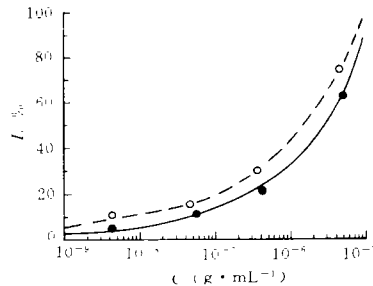


图5 水中油荧光计和Rf-540实验室荧光分光光度计测量柴油的校准曲线及测量数据

Fig.5 Calibration curve and measured data of diesel oil using underwater oil fluorometer and the laboratory fluorometer Rf-540

———水中油荧光计校准曲线; ●各浓度测点的测量数据; — — — Rf-540荧光光度计校准曲线; ○各浓度测点取样分析测量数据; c 为水中油份浓度; I_r 为相对荧光强度

测量值为 2.8 可以辨别开。但在油、海水混合浓度 $1 \times 10^{-9} \text{g/ml} - 5 \times 10^{-9} \text{g/ml}$ 一段, 校准曲线较平坦, 灵敏度不高, 出现较大的误差。这一现象与凡麦的水中油荧光计 (Hundanhl *et al.*, 1988) 及 Rf-540 实验室荧光分光光度计的标准曲线相似, 表明荧光测量法对极低油浓度测量, 其误差较大。这可能是油的荧光特性所决定及其信噪比值较小, 不能完全消除微弱杂散光的干扰, 但这并不影响这类仪器正常使用。因为一类海水含油标准为 0.05mg/L (即 $5 \times 10^{-8} \text{g/ml}$)。

4.2 通过大量的实验测量, 所得出的较准曲线之间相比较, 并依相关计算, 得出本水中油荧光计对于水中油份浓度的测量具有好的重复性。在同样的测量条件下, 每次测量的油、水混合液的校准曲线的相关系数 $r = 0.999$ 。在清洁的海水中油浓度的测量范围为: $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ 。

4.3 从图 5 中的水中荧光计和 Rf-540 荧光分光光度计测量柴油所得的校准曲线的比较, 可知, 二者具有好的相关性, 其相关系数 $r \geq 0.995$ 。但从二者各自的测量浓度值与配制标准浓度比较, 前者要优于后者。这可能是由于油、海水不自相溶, 而需靠外界动力作用混合的不完全均匀性及取样方式方法和取样层次误差带来的较大的测量误差。但使用水中油荧光计就可以克服在水柱中用采样方法采集不同水样过程中所遇到的难于克服的困难。

4.4 从图 5 可得出, 当水中油的浓度在 $5 \times 10^{-9} \text{g/ml} - 1 \times 10^{-6} \text{g/ml}$ 范围内时, 水中油荧光计的测量误差较小, 其最大相对误差 $\leq \pm 10\%$ 。这对于海洋中现场检测水中油份浓度具有显著的优越性。如果允许产生较大的误差, 对于检测水中油份浓度高于 $1 \times 10^{-6} \text{g/ml}$ 以上或低于 $5 \times 10^{-9} \text{g/ml}$ 以下, 此方法仍能适用。

5 结论

5.1 对于海洋中油污染在垂直方向和水平方向上的浓度分配情况, 使用水中油荧光计进行检测是很合适的。因为油污废水排入水中以后, 通常在水体中呈现一定层次结构。当油污以这种结构存在时, 若没有可在现场实时检测的水中油荧光计, 就很难确定这种分布情况。有时这种油污染层在水中仅几厘米厚, 在这种情况下, 用常规的采水方法是很难取到这一油层的。然而, 使用水中油荧光计就能够很容易地进行检测。就目前来说, 油荧光测量方法是用于海洋中连续、快速跟踪、监测水中油所引起的污染的很好的方法。

5.2 在实际测量中, 需取待测海区的海水经过滤处理作为制作校准曲线的本底水样及该海区油污染的油类, 按照上述的标准程序在实验室中进行水中油荧光计校准曲线的制作。

5.3 由于在实验室中, 要真实地模拟某一海域的油溢污染状况是困难的。因此, 在海上现场测量过程中对实验室中制作的校准曲线需要进一步修正。在测量海区的油膜中取 10 个左右次表层水样, 每个水样为 10L 以上, 并代表不同测点区域中油的浓度, 所取的每个样品注入校正罐中, 立即用水中油荧光计测定其荧光强度。并用气相色谱/质谱方法对样品进行分析测量, 得出其对应油浓度。由于受水中油荧光计的激发滤光片和荧光滤光片的光谱滤光条件限制, 不能完全消除天然荧光污染物质 (如黄色物质、硝酸盐和有机悬浮物) 对标准曲线的微弱影响 (Hundanhl *et al.*, 1988)。因此, 在用荧光测量方法研究水中油扩散时, 应考虑荧光污染物的影响。为此, 可将上述剩余水样品用于黄色物质、硝酸盐及有机悬浮物的测定。将这些化学分析测定所得的结果与用水中油荧光计所得的标准校

正试验数据进行比较。用于验证及修正在实验室条件下测得的校准曲线。

参 考 文 献

- 夏达英, 王振先, 夏敬芳等, 1997. 海水叶绿素 *a* 现场测量仪研究. 海洋与湖沼, 28(4): 433—439
- N G 杰尔洛夫著, 1976, 赵俊生等译, 1981. 海洋光学. 北京: 科学出版社, 4—9
- Højerslev N K, 1975. A spectral light absorption meter for measurements in the sea. *limn. Oceanogr*, 20(6): 1024—1034
- Hundahl H, Højerslev N K, 1988. Optical methods in Oceanography with special reference to oil fluorometry. *Oil & Chemical Pollution*, 4:71—85

EXPERIMENTAL STUDY ON FLUORIMETRY FOR MEASURING OIL IN SEAWATER

XIA Da-ying, WANG Zhen-xian, ZHANG Shi-kui,
LI Bin, XIN Hai-ying, XU Yong-sheng

(First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao, 266003)

Abstract The portable oil measuring instrument, using modern fluorimetry, double channel and single-chip micro computer control technique, is a new marine optical electronical instrument used for measuring trace-oil in seawater. The instrument can detect fluorescence signals produced by oil in seawater, adopting xanon lamp with low consumption, low repeat frequency and pulse detecting techniques. It works well from sea surface to 25m depth under any light condition.

In September, 1997, experimental measurement of the mixture consisting of filtered Qingdao seawater and oil was performed in a laboratory tank, using the oil in-situ fluorometer (OISF). Various oil concentrations were made by addition of known amounts of oil insolution to a known volume of water, the fluorescence was measured for each concentration and the calibration curves were acquired. The experimental results show that under the same experimental condition, correlation between the OISF data and laboratory fluorometer Rf-540 data is very well with $r \geq 0.995$. Assuming no fluorescence contaminants (e.g. yellow, inorganic and planktonic substances) its measuring range for oil in the water is from 1×10^{-9} g/ml to 1×10^{-5} g/ml.

In practical marine measurements, the influence of natural fluorescence substance on measuremental results cannot be eliminated fully, due to the limit of excitation and emission filters of the oil in-situ fluorometer. Therefore, the effect of fluorescence contaminants must be taken into account when in-water oil is measured by the fluorometer. While in-situ measurement is performed, surface water samples should be collected and analyzed by the fluorometer and GC/MC instruments. Finally, the acquired sample concentration and analytic results of the yellow substance, plankton *et al.* should be used for correcting and validating calibration curves of the fluoremeter in laboratory.

Key words Oil in the seawater Fluorimetry Single Channel Underwater oil fluorometer

Subject classification number P733