

水体混合扩散实验中的水中荧光计研究*

夏达英 胡福辰 朱儒弟 刘洪智

(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛)

提要 本文描述了国内首次研制成功的用于水体混合扩散实验研究的水中荧光计。该仪器采用光源调制和信号同步解调技术, 同时使用专用遮光罩使仪器能在任一日光强度下 0—50m 深度工作。拖曳速度为 0—6 节, 对于罗丹明 B 的探测范围是 1×10^{-10} — 1×10^{-6} g/cm³。简明叙述讨论了使用 LGC2-1A 型水中荧光计在不同水质中进行扩散实验的测量结果。

我国从七十年代初期开始利用示踪法开展水体扩散规律的研究, 最初使用 ⁶⁰Co 作示踪体。以后改用罗丹明 B, 这两种示踪体都是采用取样方法, 前者用 γ 计数器, 后者用光电比色计或实验室荧光计。由于上述方法取样困难、定位误差大及人力、财力耗费大等原因, 迫使人们研制一种能在水中现场直接测定且精确度高的仪器, 即水中荧光计。我们于 1984 年研制出我国第一台 LGC2-1A 型水中荧光计, 并利用它在不同的海区和江河水体中进行了水域混合扩散实验。经过二年多的现场使用表明: 该仪器性能良好、方便可靠、有很好的实用价值, 使我国的水体扩散实验研究工作得到了新的发展。本文着重论述水中荧光计的原理、设计制造及现场测量结果。

一、水中荧光计工作原理

使用示踪染料研究水体扩散过程是以其能发射荧光为基础的。示踪染料分子发射荧光的机理与其它荧光物质产生荧光的原理一样, 即当用一种波长的光(如紫外光及可见光短波区)照射某种物质时, 这个物质会在极短的时间内发射出较照射波长为长的光, 这种光就称为荧光^[1,2]。不同示踪染料由于它的分子结构和能量分布的差异, 各自显示出不同的吸收光谱和荧光光谱特性^[4]。

我们对罗丹明 B 等两种示踪染料的海水溶液进行了激发光谱和荧光光谱的实验测量, 得到的激发光谱和荧光光谱特性曲线如图 1 所示。罗丹明 B 的激发峰值约为 550nm, 荧光发射峰值约为 585nm; 荧光素钠盐的激发峰值约为 490nm, 荧光发射峰值约为 525nm。

荧光示踪染料水溶液在光激发后所发射的荧光强度与激发光强度、荧光物质的克分子吸收系数、荧光物质的浓度及其荧光效率有密切的关系。

由于用于水体混合扩散实验的水中荧光计对罗丹明 B 的浓度探测范围一般要求从较高浓度到低浓度跨越 4 个数量级。因此这类仪器的工作方式应采用对数工作方式。根据

* 任云书、边洪村、辛海英、姜键刚同志参加了仪器研制工作。

收稿日期: 1987 年 3 月 6 日。

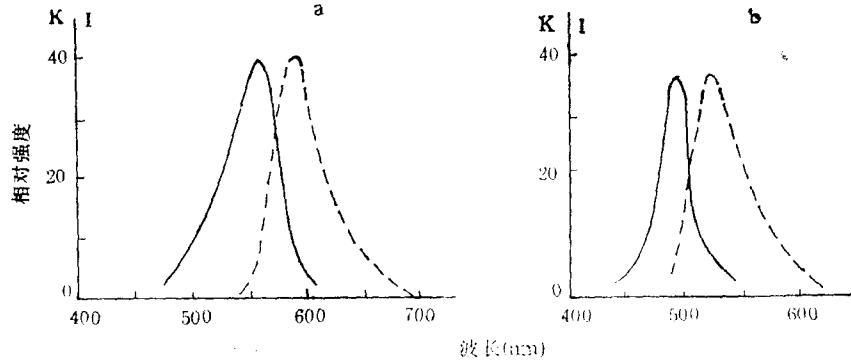


图 1 罗丹明 B (a) 和荧光素钠 (b) 海水溶液的激发光谱 (K) 和荧光光谱 (I)

Fig. 1 Excited spectra and fluorescence spectra of Rhodamine B (a) and Uranine (b) in sea water

——为激发光谱；----为荧光光谱。

比耳定律,物质的荧光相对强度可用下式表示:

$$F = K\phi I_0(1 - e^{-\epsilon cb}) \quad (1)$$

式中, F 为荧光强度; I_0 为激发光强度; ϕ 为物质的荧光效率; K 为仪器常数; ϵ 为物质克分子吸收系数; c 为物质的浓度; b 为透过样品池的光程^[1,2]。

将公式(1)两边同除以 $K\phi I_0$, 再取对数得:

$$\ln(1 - F/K\phi I_0) = -\epsilon cb$$

$$\epsilon = -\frac{1}{\epsilon b} \ln(1 - F/K\phi I_0)$$

$$= \frac{2.3}{\epsilon b} \log K\phi I_0 - \frac{2.3}{\epsilon b} \log(K\phi I_0 - F)$$

令 $A = \frac{2.3}{\epsilon b} \log K\phi I_0$; $B = \frac{2.3}{\epsilon b}$; $D = K\phi I_0$

得: $C = A - B \log(D - F) \quad (2)$

当荧光物质和仪器确定之后, A, B, D 便为一常数。图 2 所示的是实验得到的两

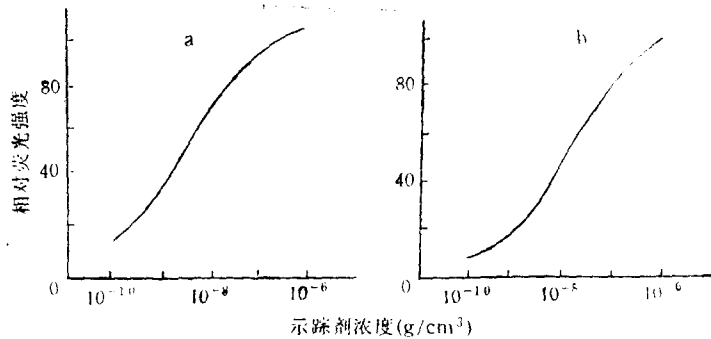


图 2 罗丹明 B(a) 和荧光素钠 (b) 海水溶液浓度与荧光强度关系曲线

Fig. 2 Relationship of fluorescence intensity and Rhodamine B(a) or Uranine (b) in sea water

种示踪染料海水溶液浓度与荧光强度的关系曲线。

由于荧光物质发射的荧光波长大于激发光波长^[1,2],因此只要选择一组合适的窄带滤光片就可将物质发射的荧光与激发光分离。

当采用白炽灯作为激发光源时,对于罗丹明 B 水溶液,我们选择中心波长为 545nm 的窄带滤光片作为激发滤光片,就得到激发光正处在罗丹明 B 水溶液的吸收带上,同时也避免了激发光中含有荧光的光谱成分和水体的固有荧光的干扰。选择中心波长为 585 nm 的窄带滤光片作为荧光发射滤光片使得接收器可接收到的光通量确保反映罗丹明 B 的荧光。

荧光强度是由多个因素确定的,因此所测量的荧光强度只是相对强度。在现场测量中需取实验水域的水样配制标准的罗丹明 B 水溶液用于定标作出仪器的工作曲线。然后在水中投放罗丹明 B,利用水中荧光计就可测量示踪染料在该水域的时间、空间的浓度分布,研究水中污染物和潮流结构特征之间的关系,以确定水中污染物在该水域的扩散规律和自净能力。

二、水中荧光计的设计要求

在设计、制造水中荧光计时要考虑到荧光示踪染料发光的规律及海中的实验特点,仪器在技术上应满足如下要求:

1. 仪器的测量范围要大,浓度探测要从较高浓度到低浓度跨越 4 个量级。
2. 尽力提高仪器的响应灵敏度,而不能靠提高示踪染料的初始浓度来增加探测范围,否则会破坏仪器的单值性。
3. 克服海水固有荧光的干扰。海水固有荧光主要由紫外和紫光引起,故我们选取罗丹明 B 水溶液的长波吸收峰(即绿光区)作为激发波长。
4. 克服激发光的散射干扰,必须很好地分离激发散射光和荧光信号。
5. 防止日光直射的影响,使仪器能在白天海表层工作。
6. 仪器要利于海上作业,操作简便。

三、水中荧光计的设计与制造

1. 外观和构造

水中荧光计成套系统由水下装置部分和水上装置部分组成:水下部分由水中荧光计探头、专用遮光罩和尾舵等组成;水上部分由带数字显示表头的控制器、纸带记录仪、单板机数据采集系统、蓄电池组和水下电缆组成。仪器水下探头的结构如图 3 所示。

2. 光学系统

光学系统由光源、调制器、光学透镜和光学滤光器组成。为了分离荧光和激发光的散射光,除选择合适的窄带光学滤光器外还将荧光的检测正好选择在粒子散射最小的角度 90° 附近进行。激发光源为一稳定的白炽灯泡。从白炽灯泡发出的连续白色光被聚焦并调制成上百周的光束,在其进入探测水体之前,经过滤光给出荧光激励的合适波长照射探测水体,使其发射荧光。进入接收系统的散射光(含荧光)通过接收滤光器又一次滤光,将荧光检测出,采用一组较大孔径的聚焦透镜系统汇集荧光至光电倍增管的光阴极上。

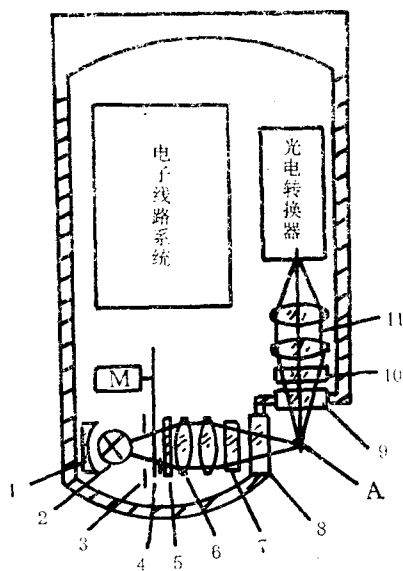


图3 水中荧光计水下探头结构方框图

Fig. 3 Structure of under-water probe in under-water fluorometer

1.反射镜; 2.光源灯泡; 3.光栏; 4.硅光电池; 5.吸热玻璃; 6.激发光学透镜组; 7.激发滤光器; 8, 9. 通光窗口; 10. 荧光接收滤光器; 11. 接收光学透镜组; M. 调制器; A. 探测体积。

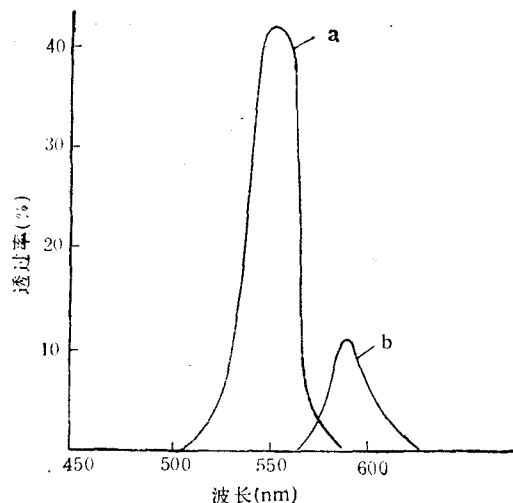


图4 罗丹明B激发滤光器(a)和发射滤光器(b)测量光谱曲线

Fig. 4 Spectral curves of excited filter (a) and emitting filter (b) of Rhodamine B

对于探测罗丹明B的滤光系统,我们设计出复合式玻璃滤光器作为仪器的窄带滤光器。采用PNB、QB26、CB535型玻璃滤光片复合组成激发窄带滤光器。其中心波长约为545nm。接受器的滤光器是由LB₁和CB580型玻璃滤光片复合组成荧光接收窄带滤光器,其中心波长约为585nm,滤光系统的测量光谱特性曲线如图4所示。

3. 电学系统

水中荧光计的电子系统分为水下和水上两部分。

水下部分由光电倍增管、硅光电池、前置放大器、阻抗变换器以及电源系统组成,其原理如图5所示。

为了使仪器能在白天海表层工作,仪器除在通光孔径上安装专用遮光罩外,在电学系统中采用了调制和解调技术,将外界光产生的干扰信号排除掉,检测有用的荧光信号,从而有效地克服外界光的影响。

荧光接收光电转换器件采用GDB-423型光电倍增管,它有良好的光电阴极性能,增益高、暗电流低、工作稳定等特性。光电倍增管高压电源选用FH 103型1.5kV高压电源组件。

在水上部分电路中设置了对数电路,同步解调电路,两个减法器、两个可调标准电压源、定标器和稳压电源等电路。其原理如图6所示。

同步解调器的原理如图7所示,输入信号 u_i 和同步解调信号 $u_{\text{解}}$,两者同路反相。当

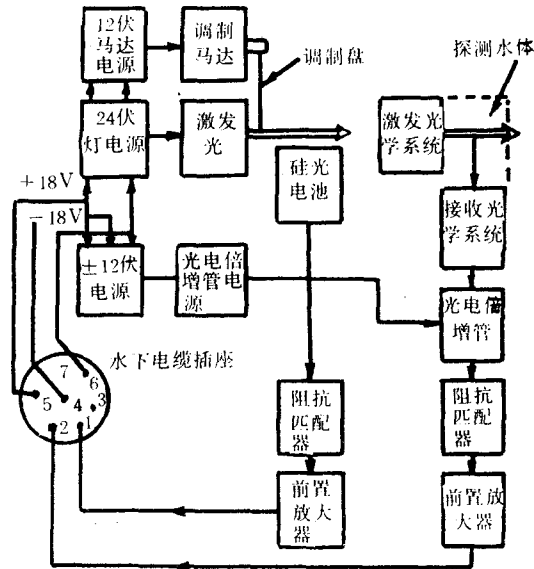


图5 水下部分电学系统原理示意图

Fig. 5 Principal scheme of underwater electrical system

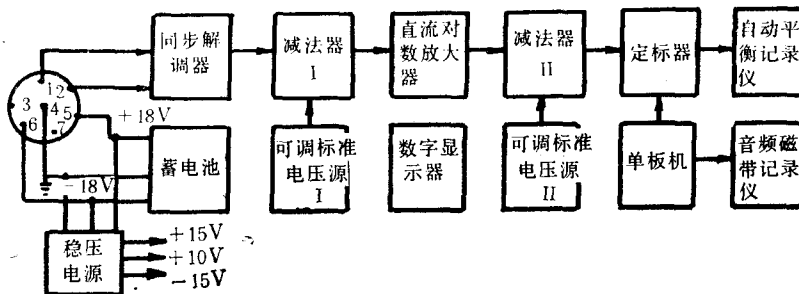


图6 水上部分电学系统原理示意图

Fig. 6 Principal scheme of surface electrical system

有与 $u_{\text{分}}$ 不同频率的干扰信号叠加在 $u_{\text{分}}$ 上时,通过同步解调器的作用,使干扰信号不能叠加在输出信号 u_T 上,从而克服了干扰信号的影响。直流对数放大器采用 HG775N 型对数放大器模拟组件。两个可调标准电压源中均采用温度系数较小的稳压二极管 2DW₇,通过改变其并联电阻的分压,从而得到所需的标准电压。两者对应于(2)式中的 A 和 D 两个常数。两个减法器均采用反相减法形式,电路简单而运算精度较高。

水中荧光计的输出的是和浓度 c 成对数关系的直流电压。用纸带记录仪自动记录和用单板机采集数据运算存储于音频磁带上。图 8 表示的是 LGC2-1A 型水中荧光计对于检测罗丹明 B 水溶液的工作曲线。本仪器在清洁的海水中测量范围为 $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-10} \text{g/cm}^3$; 最大平均误差小于 10%; 连续工作时间不小于 4 小时; 工作深度为 0—50m; 拖曳速度为 0—6 节; 功率消耗为 50W。

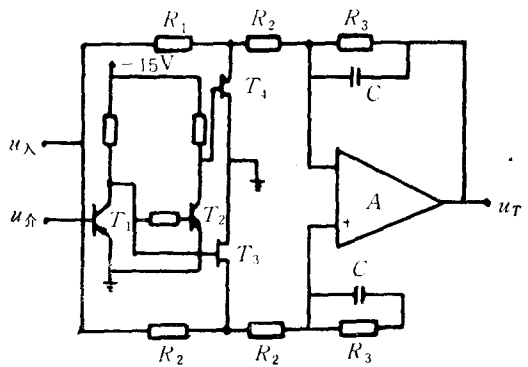


图 7 同步解调器原理图

Fig. 7 Principal of synchronous modem

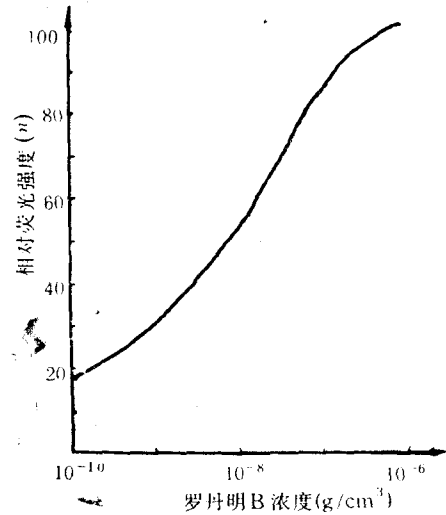


图 8 水中荧光计工作曲线

Fig. 8 Calibration curves of under-water fluorometer

四、水体扩散实验结果与讨论

水中荧光计自研制成以来,经历了两年多近十处水域的水体扩散实验的使用。图 9, 10 分别为 1985 年在威海港区和长江镇江河段使用 LGC2-1A 水中荧光计进行水体混合扩散实验时观测罗丹明 B 云团水平纵向的浓度分布曲线。实验表明: 对于海水、江水, 罗丹明 B 具有很高的分辨率; 对于不同时间、空间分布的示踪染料团以不同的拖曳速度测量时, 能准确、灵敏、稳定地检测到罗丹明 B 水溶液的荧光信号^[3]。

特别有意义的是 1985 年 6 月在青岛外海水域进行的大型海洋混合扩散实验, 尽管有时风浪较大, 但该仪器仍能正常工作。在此实验中本仪器和从美国进口的 815 型水中荧光计在海上现场进行了罗丹明 B 海水溶液的工作曲线的比测, 两者具有相同的探测范围

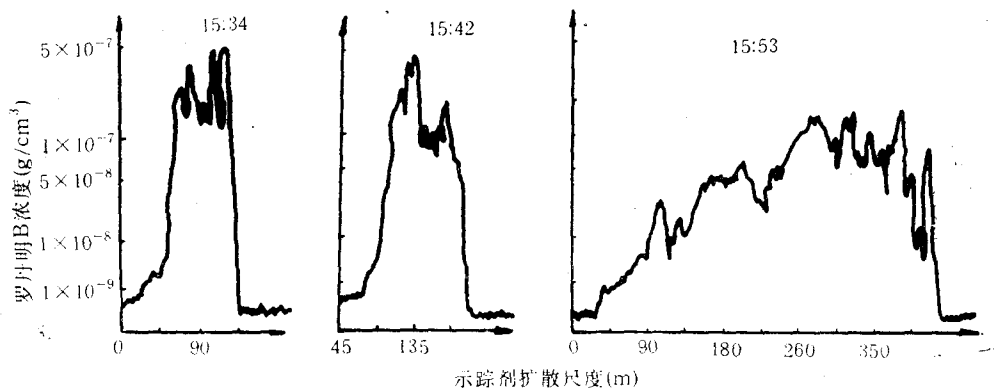


图 9 水平纵向荧光强度(浓度)分布曲线(威海港区)

Fig. 9 Distribution Curve of major axes of fluorescence intensity in Weihai harbour

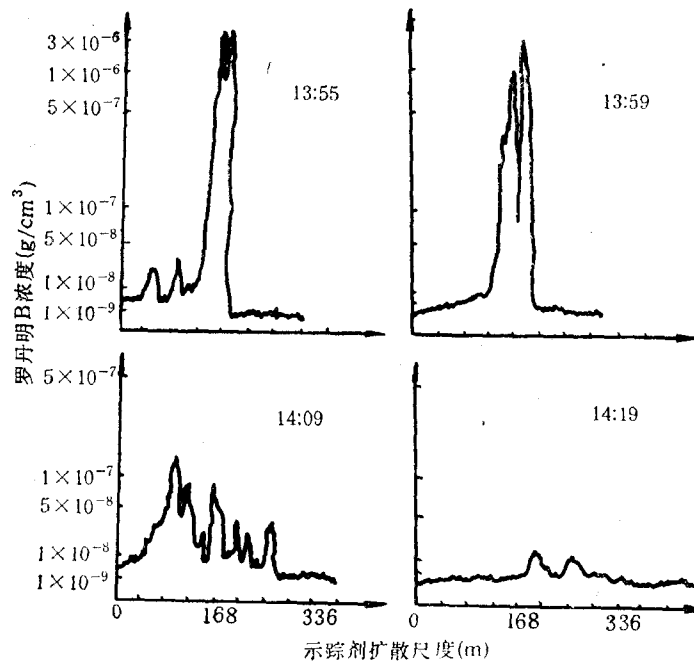


图 10 水平纵向荧光强度(浓度)分布曲线(镇江河段)

Fig. 10 Distribution curve of major axes of fluorescence intensity in Zhenjiang section of Changjiang River

和检测灵敏度。

另外,在清洁的威海港水域和高混浊度的长江镇江河段的二次实验表明,本仪器可用于任意透明度的水体中。不过两种水质之间对于本仪器的探测范围的下限稍有差异,后者的探测下限仅能达到 $5 \times 10^{-10} \text{g/cm}^3$ 。这是因为目前不可能选择理想的“十字交叉”的滤光器用于分离罗丹明的吸收光谱和荧光光谱的重叠部分。所以在高混浊度的水体中测量低浓度的罗丹明 B 发射荧光外,还存在着与入射光波长相同的液体分子散射光,无机悬浮物的粒子散射光。大量的悬浮颗粒的强烈散射,提高测量本底值,使数据偏高。

五、结 束 语

上述实验表明:使用水中荧光计进行水体混合扩散实验研究的优点是明显的,它不需耗费大量的人力、物力进行取样分析,效率提高数十倍,可以避免由于取样引起的误差。而且还可以在大范围的时间、空间尺度上快速、准确、连续地取得充足的测量数据;其次它还优于船用泵式荧光计,后者测量记录迟后,在浓度梯度高的地方有根本性畸变,并且平滑掉一些微细结构^[9]。

使用水中荧光计所积累的经验可为在水体扩散实验找到完善仪器的途径:(1)可以使用若干个水中荧光计在不同深度同步记录示踪剂的浓度分布;(2)将水中荧光计装上专用拖曳体、深度、温度传感器,以使在扩散实验中控制仪器的准确空间位置及水温情况,保证仪器不论在表层或深层的任一深度能正常工作;(3)也可制造一种浮标式荧光计用于评价一固定点示踪剂的时空变化。

参 考 文 献

- [1] 陈国珍, 1975. 荧光分析法. 科学出版社, 12—45 页。
[2] 郭尧君, 1977. 荧光实验技术. 科学出版社, 1—26 页。
[3] 夏达英、胡福辰、朱儒弟等, 1986. 水中荧光计及其海上实验研究. 黄渤海海洋 4(3): 48—56。
[4] Karabašev, G. S., 1972. Ein Optisches Schlepperät für die Messung der Konzentration von Lumineszenten Indikatoren im Meer. *Beitäge zur Meereskunde Heft* 30/31: 67—80.
[5] Karabashev, G. S. and R. V. Ozmidov, 1974. Investigation of admixtures diffusion in the sea by means of luminescent teachers and towed fluorometer Rapp. P.-V. *Reus. Cons. int. Explor. Mer* 167: 231—235.

A UNDERWATER FLUOROMETER IN LABORATORY STUDY ON ADMIXTURE AND DIFFUSION OF WATER MASS

Xia Daying, Hu Fuchen, Zhu Rudi and Liu Hongzhi

(First Institute of Oceanography SOA, Qingdao)

ABSTRACT

A marine diffusion experiment was carried out to measure the space and time distribution of a tracer for the determination of relationships between contaminant and characteristics of the current structure. Luminescent dyes are the most suitable tracers (Rhodamine is one of them) because they are water soluble, cheap, harmless, and detectable in seawater and other waters at extremely low concentrations. For these reasons the luminescent tracer technique is now in general use in marine admixtures dispersion research. To ensure highest accuracy and spatial resolution of tracer content we have developed a LGC2-1A under water fluorometer, the first fluorometer in China.

Favorable results were obtained after two years use of this fluorometer. With an incandescent lamp as a light source and a photomultiplier as detector, the meter adopted not only light source modulated and signal synchronous demodulator but also crisscross optical paths which can remove interferometric signal from environment light. Then spectral in the meter are filtered once more by a interference filters in order to separate effectively fluorescence from scattering light of excited light. The fluorometer can work in any light intensity at surface of water because it has specific lightproof cover. The specialities of the meter are: work depth 0—50 meters under surface of water in any intensity of light; tugspeed 0—6 knots in water; detecting range from 1×10^{-10} to 1×10^{-6} g/cm³ in water solution of Rhodamine.