

国外荧光技术在海洋学上的应用研究状况

1. 水中荧光计及其在海洋现场探测中的应用与研究

夏达英 译编

(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266003)

摘要 简要叙述了国外水中荧光计研究的发展过程、用途、优点及水中荧光计的工作原理。介绍了国外用于水体混合扩散实验的水中荧光计、新型脉冲式水中荧光计及它们在海洋水体混合扩散实验、探测海洋中浮游植物体内叶绿素和无机悬浮物质的应用方法研究状况。

1 前言

人类要开发、利用、保护海洋,从海洋中索取生存资源,就必须对海洋进行调查研究。人们对海洋中各种物质诸如浮游植物、悬浮泥沙、各种有机污染物质的检测,长期以来一直采用现场取样、实验室分析,这不仅费时、费事、耗资巨大,更主要的是不能快速取得完整、连续、准确的现场实时数据资料。为此,海洋科学家们一直在寻求研究现场实时探测海洋中各种物质的技术和仪器。用荧光测量法探测海洋中各种有机物质是近代新发展的一种简便、快速、灵敏度高的测量技术,对此新技术联合国教科文组织已建议推广使用。

早在60年代中期苏联科学院海洋开发研究所 G. S. Karabasher and R. V. Ozmidov 等人先后研制了二种不同类型用于海洋水体混合扩散实验的水中荧光计。1968年丹麦哥本哈根大学物理海洋研究所 Kullenberg 等人也研制了用于水团混合扩散实验的水中荧光计,该仪器由一个激发器和两个垂直向下的探测器组成,第一个探测器接收由日光和激发光激发罗丹明 B 水体所产生的荧光的综合效果。第二个探测器仅仅接收由日光照射产生的荧光部分。这个方法基于二个比较信号相减。曾用于斯堪的纳维亚海域、北海海域、北美洲五大湖和西地中海海域的水团混合扩散测量。

70年代初期丹麦 Kullenberg 和 Nygard 采用光源调制与信号同步解调技术研制了测量海水固有荧光的水中荧光计,用367nm 波长的光激发海水固有荧光,接收的是490nm 左右的海水固有荧光辐射。该仪器由于在通光孔上未作对日光干扰的光屏蔽,对日光很灵敏。在夏天高纬度地区干扰更大。主要在春、秋、冬季用来跟踪溶解有机物,同时也用来跟踪水团或对水团分类。曾用于斯堪的纳维亚海域、冰岛外海海域和西地中海海域,但从未成为常规仪器。在此期间,苏联 G. S. Karabasher 等人也采用了光源调制与信号同步解调技术,并在仪器的通光孔上安装了克服海中日光干扰的专用遮光罩,研制成用于海洋水体混合扩散实验测量的水中荧光计,得到广泛的应用。

70年代中上期开始,德国 F. Früngel 等人,苏联 Г. С. Карбнев 等人采用脉冲氙灯作光源、干涉滤光片作光谱滤光、PIN 硅光电二极管(或光电倍增管)作光电检测元件,脉冲检

测(Boxcar)技术作为检测器研制成脉冲式水中荧光计。随后日本西沢敏(1978)、美国 F. T. Lororn 等人(1980)、英国 J. Aiken 等人(1980)、丹麦 Henning Hundahl Jørgen Holck (1978)也研制成多用途的脉冲式水中荧光计,经过20多年约十代的水中荧光计研制、实验使用及对样机的不断改进和提高,上述国家已研制成能应用于海洋各学科的“万能水中荧光计”、多波段光导纤维荧光计、锚定式水中荧光计、现场荧光计/CTD 拖曳系统。它们广泛地用于物理海洋、海洋生物、海洋地质、河口港湾、海岸工程、海洋光学和海洋环境等学科的有关参数测量,被列为重要的常规海洋仪器进行海洋探测、调查。其所测量的荧光参数与传统的常规海洋要素可相提并论。有如下诸方面的应用。

1. 探测人工投放在海洋、江河和湖泊水域中的荧光示踪染料(如罗丹明 B)浓度的时间、空间分布,进行水体混合扩散实验,以研究水域中可溶性污染物质的稀释扩散和海流结构之间的关系,进而评价水域环境自净能力。

2. 调查海洋中黄色物质降解所造成的海水固有荧光,跟踪水团或进行水团分类。

3. 进行海洋中浮游植物体内叶绿素 a 浓度的测量,以进行海洋初级生产力、海洋生态调查研究,指导渔业生产。

4. 探测海洋、江河和湖泊水域中有机污染物质的浓度,如水中溢油、氨基酸以及荧光增白剂等荧光性污染物质,进行水域中污染物质的监测与预警。

5. 测量海洋、河口、港湾内的悬浮泥沙含量,以研究其运动规律及海滩成因。

6. 测量、追踪人工投放在海洋中的悬浮粒子(如煤灰粉、碱渣等),进行倾废海区海洋倾废实验研究。

7. 还可以应用到各种各样的工业上的必要监测或者进行现场评价,用于海洋中有毒物质的清除以及估算在海洋中倾废有害物质、化学药品和低浓度的放射性废品等。

荧光测量法之所以被广泛地应用于海洋各学科中,在于它能使那些需进行化学分析的方法,而改用物理方法来处理。它有如下优点。

①荧光测量法具有极高的灵敏度。通常测量荧光效率较高的物质(如罗丹明 B)的浓度最低值可达 $5 \times 10^{-11} \text{g/cm}^3$,测量水中浮游植物体内叶绿素 a 的浓度可达 $1 \times 10^{-10} \text{g/cm}^3$ 。然而作为目前最常用的化学分析的分光光度法和比色法测量物质浓度的最低值只在 $1 \times 10^{-7} \text{g/cm}^3$ 之内。

②使用荧光测量法,被测样品不需要配制,被测物质的浓度可在现场直接测量,不会因采样、配制样品等化学处理被耽搁。

③荧光计的输出读数(电压或电流输出量)与被测样品的浓度未知值成比例关系,当测量稀溶液($1 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ 以下)时呈线性关系。

④荧光测量法的另一特殊优点是对物质的鉴别性,被测物质在测量时不受其他微粒物质的影响。然而,微粒物质(样品中的杂质)对比色法或分光光度法(光衰减法)测量却受到极大的影响。因此使得光衰减法不能定量测量,这是因为在光衰减中只有一个波长(照射光波长)可调节。而在荧光测量法中有二个波长(激发光与荧光发射波长)可供选择(图1)。例如叶绿素 a 和荧光素黄的吸收光谱都是435nm(蓝光),但它们的荧光发射波长却不同,叶绿素 a 的荧光发射波长为685nm(红光),荧光素黄的荧光发射波长为545nm(绿光)。可知通过适当的选择滤光片,荧光计就可以分别测量叶绿素 a 和荧光素黄而不受干扰。同样当样品中含有无机悬浮微粒或其他有机物质时,其测量也不受干扰。

⑤由于荧光测量法的灵敏度极高,所以测量的样品物质比比色法测量所需的样品要少得多,这是测量工作所期望的原则。同时,荧光测量法能够避免来自选择激发和发射滤光片波长方面的干扰。即为了克服本底背景的影响,在选择激发与发射滤光片波长时可以偏离被测物质的吸收峰值波长和荧光峰值波长,使所选择的波长对测量更为理想。

2 水中荧光计的基本原理

荧光测量的原理是基于荧光物质在光激发后能发出较激发光波长为长的光为基础的。根据现代物理的概念,当用一种波长的光(紫外光或可见光的短波区)照射具有吸收光能力的物质时,并在一瞬间(10^{-8} s)存储这一能量,然后此能量作为一种新的光子发射出去,这就是荧光。当激发光照射物质时,激发光子的能量在无辐射跃迁过程中损失了一部分能量。因此,荧光的能量比激发光的能量要小,故荧光波长比激发光波长要长。要使物质产生荧光,物质必须与所照射的光线具有相同的频率特征,其次物质必须具有较高的荧光效率。根据比尔定律可得出有机物质溶液的光激发光的量子强度(荧光强度) F 与有机物质

的浓度 c 以及激发光的强度 I 。有下列关系

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

其中 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, b 为透过样品的光程。当测量稀溶液(浓度 $c \leq 10^{-8}$ g/cm³)时,式(1)中 $e^{-\epsilon bc} = 1 - \epsilon bc$, 所以

$$F = k\phi I_0[1 - (1 - \epsilon bc)] \quad (2)$$

即

$$F = k\phi I_0 \epsilon bc$$

式(2)表明当物质含量很低时,荧光

强度 F 与物质浓度 c 呈线性关系。当被测量的物质和仪器确定后, $k, \phi, I_0, \epsilon, b$ 皆为常数。

从上述可知,用一适当强度的某一波长的光去激发具有较高荧光效率的物质,采用光谱滤光技术和高灵敏度的光电检测器就可以辨别检测各种不同的荧光物质,并能定量测量物质的浓度。而海洋中浮游植物体内叶绿素、黄色物质、水中溢油和人工投放在海洋中的荧光示踪染料等其他有机物质都是具有较高荧光效率的。

荧光计工作的基本原理示意图如图1所示。由光源发出的白色光经透镜系统聚焦和激发滤光片变成某一特定波长的光激发被测样品,发射出波长比激发光波长为长的荧光。在与激发光轴的垂直方向上放置荧光检测器,经荧光发射滤光片和透镜系统将荧光信号检测出并聚焦到荧光检测器的光电转换器件的受光面上,将光信号转变成电信号,由记录系统显示出荧光强度。

3 用于水体混合扩散的水中荧光计及其在海洋中进行水体混合扩散实验的应用

为了确定污染物和海流结构特征之间的关系,需要进行海洋水体扩散实验,测量示踪

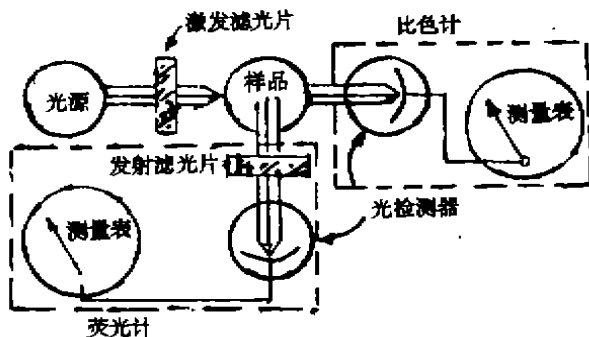


图1 荧光计工作基本原理示意图

物的时间、空间的浓度分布。发光的染料是一种最适宜的示踪物,因为它可溶解于水、价廉、无毒,即使在非常低的浓度下也可以在海水中检测到。因此,发光示踪物的方法广泛地应用于海洋混合物扩散的研究中。为了确保最高精度和对示踪物浓度的空间分辨率,研制和利用了水中荧光计,并为研究海洋环境中示踪物的连续源和瞬时源的扩散提出了新方法。

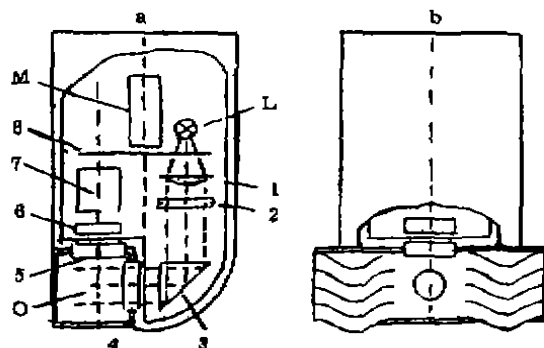


图2 水中荧光计的水下探头结构和光路示意图

a 是水下探头的剖视图, b 是光屏蔽筒略图, L 为白炽灯泡, 1 是透镜组, 2, 6 分别为激发滤光片和荧光发射滤光片, 3 是直角棱镜, 4, 5 是通光玻璃窗口, 7 是光电倍增管, M 是带有调制盘 8 的马达, 9 是遮光罩。在 b 的平面图中水中荧光计的拖曳状态垂直于速度方向, 9 是示踪物发光的激发部分, 这个部分带有防止太阳光直射的保护装置

3.1 用于水体混合扩散的水中荧光计

最初制造了二种复杂的水中荧光计 (Karabsher 1965, Karabsher and Solovier 1968), 都不适应于海洋中现场检测。对于实用型水中荧光计, 首先要解决海中日光干扰问题: ①采用光源调制和信号同步解调技术, 利用光电流的交流成分来量度示踪剂的浓度。②荧光强度的测量选择在荧光示踪染料荧光区域的长波部分进行, 在这区域干扰较小。③为了使仪器能在海表层工作, 在水下探头的通光孔径处装一专用遮光罩, 以完全克服海中日光的干扰。

此外, 为了使仪器能够从较高的浓度到低浓度范围 (通常要跨越 3~5

个数量级) 进行测量, 水中荧光计采用了数电路工作方式, 用高灵敏度的光电倍增管作为光电探测器件, 白炽灯泡作为光源。整个仪器由水下探头部分和船上记录控制部分组成, 通过一根多芯电缆连接, 提供电能和信号传送。水下探头外观结构和光路图如图 2 所示, 水中荧光计的工作曲线表示在图 3 中。对于罗丹明 B (Rhodamin B) 海水溶液和荧光素钠 (Uranin) 海水溶液的浓度测量分别在 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 和 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^3$ 的范围内, 任一日光强度下, 任一混浊度的水中在深度 0~100m 内都能检测到。

3.2 海洋中水体混合扩散实验

使用该水中荧光计和船用泵式荧光光度计进行实验比较, 在自然条件下, 同时测量同样体积的水中示踪物的浓度所得到的记录表明, 后者有某些不利之处, 即其记录迟后, 在浓度高的地方有根本性的畸变, 且平滑掉一些微细结构。水中荧光计的优点是可以改进实验程度, 以得到足够的观察数据, 能可靠地确定大范围的时间、空间尺度随机扩散过程的平均特征。

3.2.1 连续点源扩散实验研究 用连续的示踪物从一固定的点源流出, 该示踪物形成一羽状带形状, 且顺着流的方向扩张。由于这一过程是随机的, 在任一羽状带点上示踪物的浓度都在平均值附近波动。如果流速和水体的其他特性保持常量, 那么, 示踪物的浓度不发生变化。此时在羽状团的某一固定点进行反复测量, 将取得染料的平均分布值, 这个平均分布值可以和描述混合浓度的平均的理论表达式直接比较, 这就是使用水中荧光计进

行连续示踪源实验的主要优点。

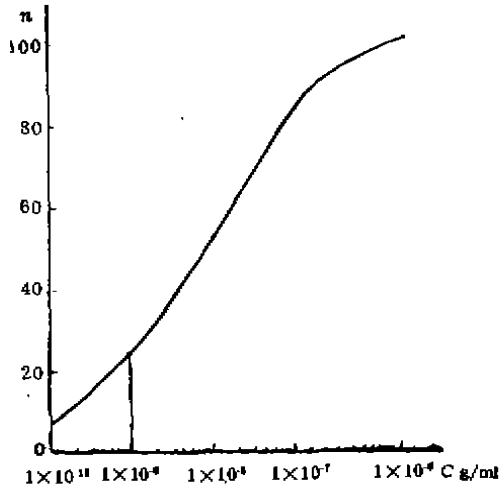


图3 水中荧光计的工作曲线

n 是记录器曲线图上的读数; c 是海水中示踪物浓度

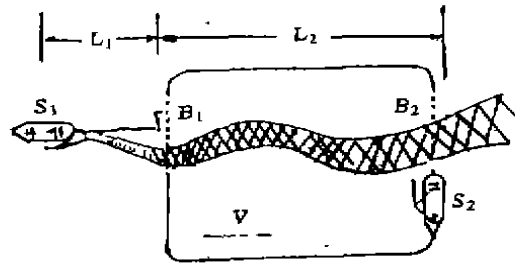


图4 连续示踪点源扩散实验示意图

作为连续示踪源可以采用一种具有二个容器的装置,交替地用压缩空气通过一个橡皮软管在任一要求下把示踪溶液从容器中压出。通过调节空气压力和输出喷嘴直径来控制示踪物流出量的速率。在流速为 $10\sim 40\text{cm/s}$ 和排放量为 $300\sim 600\text{g/h}$ 的染料时,这个装置能产生长 $1\ 000\sim 1\ 500\text{m}$,宽 $40\sim 60\text{m}$ 的羽状带。

连续示踪源的实验在二只小船上进行(图4),示踪源安装在一个被锚定的小船 S_1 上,而第二只小船 S_2 反复地横过离示踪源小船 S_1 若干距离处的羽状带,用示踪点源为坐标原点,而流向为 x 轴, z 轴向下,可定义小船 S_1 与用小船 S_2 横过的羽状带截面之间的距离为 x 坐标, y 坐标是依照长度和记录刻度来确定的,而用水中荧光计上的深度传感器测得的深度表示 z 坐标。在图4中 S_1 是锚定小船,供排放示踪源工作; S_2 是在运动的拖曳水中荧光计的小船, V 是流的方向; B_1 是用长度为 L 的绳子连接在 S_1 小船上的漂移浮标; B_2 是在离 B_1 为 L_2 上的自由漂移浮标。

3.2.2 示踪染料的瞬时点源扩散实验研究 为了得到瞬时点源的扩散平均图,必须在恒定的环境条件下,在瞬时示踪染料团剖面上反复进行若干次相同的测量实验。这个方法的困难是明显的,因此,对于瞬时点源扩散实验通常是借助于准同步的反复观察同一染料团若干小时或若干天。实验的时间与轨迹方向必须在实验期间选择,而不能事先确定。为了确保在海洋表层瞬时排放 $10\sim 20\text{kg}$ 染料原料,可利用充满染料溶液的能够向外翻转的 200L 容器。如果在不同深度释放少量的示踪物,可使用类似取样瓶的 10L 容器。

精密的导航定位对于观察瞬时排放染料团来说是至关重要的。当染料团的尺度范围相当于 $10\sim 15\text{km}$ 时,采用 DECCA 导航定位系统是不能令人满意的。曾有人建议采用“相对于水的导航定位”,即相对于一个和染料团一起漂移的浮标来确定船的位置。经在黑海和波罗的海实验了很长时间,大多数情况下,染料团和浮标的相对位置并不是保持

恒定的,根据相对扩散的理论描述海洋实验的结果,必须充分利用相对于染料团的质量中心的导航定位。后者只需要知道横过染料团中心部分轨迹时间的船的速度,这个染料团的中心能够直观地观察到。显然最好的导航定位是采用航空测绘与无线电导航或者雷达定位系统。

根据漂移或锚定小船的任一个垂直剖面图或借助于拖曳荧光计穿过示踪物体可以测量示踪物的三维空间分布,垂直剖面图稍微花费时间,可仅仅作为一种辅助方法。在不同的深度上水中荧光计有许多不同的效应。实验中可用放出或收起绞车钢丝绳改变荧光计的沉放深度。显然,最好的方法是同时拖曳若干个水中荧光计,使用潜水压低装置放到预定深度。将水中荧光计和潜水压低器(铅锤)以及电缆一起拖挂在绞车钢丝绳上。

3.2.3 近岸海面研究水体扩散实验的方法 在进行连续点源扩散实验研究和瞬时点源扩散实验研究的同时,还试验了近岸海面研究水体扩散的实验方法。在3h内,从一固定的示踪源发出的羽状团的固定点上用锚定的水中荧光计记录染料的浓度,把水中荧光计与示踪源放置在近岸海域(浅海),当由于在浅水、海底地形复杂、恶劣的海况条件等原因,在船上不可能测量时,锚定方法便是特别适应于水体扩散实验研究的。

3.3 实验测量结果与讨论

通过多年使用水中荧光计和上述的实验方法,已获得了在海洋中污染物质扩散过程的新资料。图5所示的剖面图是在黑海实验时记录的现场实时测量数据。这是在不同时刻横过同一染料团中心得到的。在扩散若干小时后,明显的梯度消失,示踪染料团的前后沿的陡度减少,示踪染料团变得越来越均匀。在这个实验中,示踪染料团的染料最大浓度是按负二次方定律随时间减少的。释放在海洋表层的示踪染料团的状态基本上取决于流和风,还有其他因素。但是,在每一种情况下染料分布是非常不均匀的。

图6表示的是在约500m宽的示踪染料团中部染料浓度的垂直剖面分布数据曲线。在这里,水平的和垂直的示踪染料团范围的比率达到 10^2 。如果有切变流,由于较低层的染料降落在上层的下面,因此,增加了扩散的各向异性,使示踪物分布变得更加复杂。

总之,为了在海洋进行扩散实验,首先要将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,还希望在扩散试验中能够

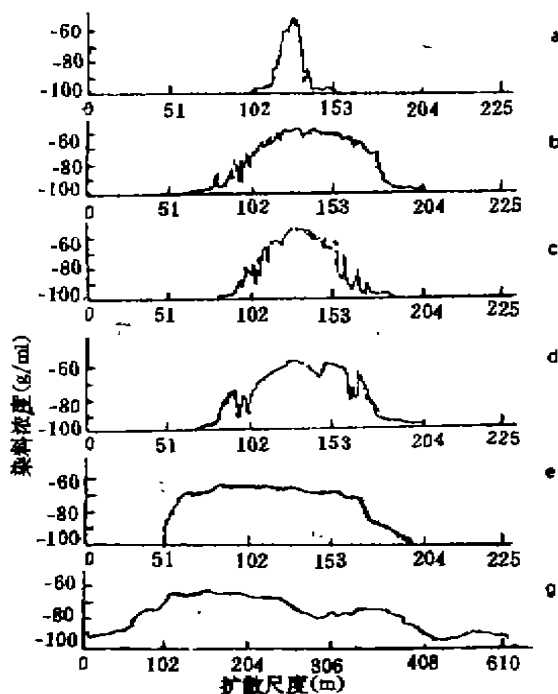


图5 在黑海表层1m深处示踪物溶器C于瞬时释放示踪染料团时的水平分布曲线
轨迹时间与方位: a)44min, 30°; b)93min, 140°;
c)108min, 320°; d)128min, 30°; e)172min, 330°;
g)258min, 45°

有对整个工作深度内具有高精度的深度传感器,以测量空间位置,并且保证不论是在表层

还是在底层都能走航拖曳。因此,在完善水中荧光计的同时也要制造并使用水中荧光计的专用拖曳体。这些拖曳体在走航时深度传感器所测量的深度必须保证达到所需的精度。最后,研制一种浮标式荧光计用于评价某一固定点示踪剂浓度的时间分布,这也是十分有用和重要的。

至于所需相应水中荧光计的经济性和多用性,可以通过采用激发光线的脉冲光源及其相应的脉冲检测电路加以保证,即研制新型脉冲式多用途水中荧光计。

4 新型脉冲式水中荧光计及其在海洋现场探测中的应用研究

为了使荧光技术在海洋现场探测中能得到广泛的应用,就必须解决水中荧光计的经济性(小体积、低耗电量)和多用性(能测量、探测海洋中各种荧光性有机物质)。70年代中上期开始世界各发达国家的海洋科学家研制了多种用途的新型脉冲式水中荧光计,它可用于探测、测量海洋中多种荧光性有机物质,诸如探测、测量海中浮游植物体内叶绿素、植物颗粒、黄色物质、油溢、氨基酸、荧光增白剂、多环烃、岩贝毒素、荧光示踪染料等荧光性有机物质;进行水体混合扩散;污水跟踪;使用着色颗粒探测砂粒运动;去掉滤光使用光散射法测量浊度和悬浮物等。新型脉冲式水中荧光计具有极高的灵敏度,对于罗丹明 WT 在清洁的水中最低检测浓度为 $1 \times 10^{-11} \text{g/cm}^3$,并且十分可靠,线性一对数输出覆盖浓度比率为 $1:10\ 000$ 。对于叶绿素的最低检测浓度为 $1 \times 10^{-10} \text{g/cm}^3$;水中油溢、亚硫酸盐度液等荧光物质的最低检测浓度为 $1 \times 10^{-9} \text{g/cm}^3$ 。

4.1 新型脉冲式水中荧光计

高灵敏度的新型脉冲式水中荧光计的基础是使用具有光谱范围广(其峰值波长范围在 $200 \sim 500 \text{nm}$ 之间)、强度极低的低功耗、低重复频率的脉冲氙灯作为激发光源,采用带有低噪声放大器的高灵敏度的 PIN 硅光电二极管作为荧光信号的检测器,脉冲氙灯具有稳定的光辐射,其工作频率为 10Hz ,灯的放电与高灵敏度的检测器同步,这就可以完全消除海中太阳光的影响。在仪器中使用的滤光片是颜色玻璃滤光片与窄带干涉滤光片复合在一起,具有非常高的阻塞系数。使用不同中心波长的激发滤光片和荧光发射滤光片就可以测量各种不同的荧光性有机物质。使用中性滤光片(或去掉滤光片)水中荧光计就可测量海水中悬浮泥沙和悬浮颗粒的含量。

该水中荧光计由一个带 100m 长的电缆的水下探头和一台船用记录器组成。水下探头由一个激发系统圆筒机壳和一个检测系统圆筒机壳组成(图7)。激发系统圆筒内安装一支输出极其稳定的脉冲氙灯及其电源、激发滤光片、透镜组和深度传感器。检测系统圆筒内安装有荧光发射滤光片、透镜组、高灵敏度的 PIN 光电二极管及前置放大器、定时控制器、峰值检波器、对数放大器和线性放大器及用于转换荧光信号对数工作方式和线性工作

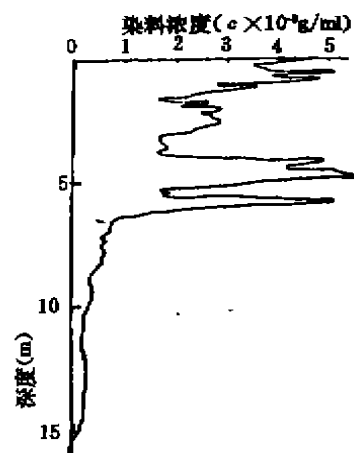


图6 染料团中心位置示踪物的垂直分布
(黑海海区)

方式的内转换开关。水中荧光计的通光孔处安装了二个平头玻璃锥体,既起到水密封作用,

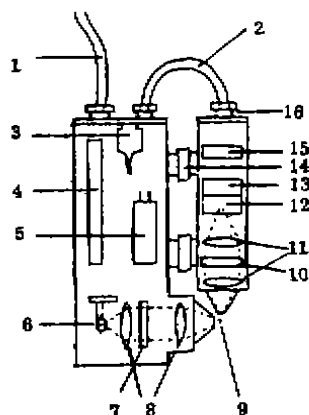


图7 新型脉冲式水中荧光计水下探头示意图

- | | |
|----------------|----------------|
| 1. 与船上系统连接电缆; | 9. 探测体积; |
| 2. 内接电缆; | 10. 发射滤光片; |
| 3. 深度传感器; | 11. 聚焦透镜; |
| 4. 电源电路板与信号处理; | 12. PIN 光电二极管; |
| 5. 放电电容; | 13. 前置放大器; |
| 6. 氙灯放电电容; | 14. 悬挂钢缆环; |
| 7. 激发滤光片; | 15. 峰值检波器; |
| 8. 聚焦透镜; | 16. 电缆水密插头 |

光信号,在探测罗丹明 B 时,要使用窄带激发滤光片,其中心波长为 545nm,荧光发射滤光片的中心波长为 585nm。具有很高的阻塞系数,只有荧光才能被检测到,探测浮游植物体内叶绿素 a 时,激发滤光片的中心波长为 440nm,荧光发射滤光片的中心波长为 685nm。探测水中油分时,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。

电子系统:该水中荧光计采用新式电子线路,其灵敏度极高,响应时间很快。图8所示的是新型脉冲式水中荧光计电子系统方框图。在激发系统圆筒内有一转换开关,可以手控制在线性和对数响应二者之间转换工作。实验表明:当检测罗丹明 B 时经常是用四个数量级,使用对数响应是有利的。当探测叶绿素时用二个数量级就足够了,此时在数据处理中使用线性响应是容易的。

又可以消除水中气泡和不必要的信号衰减。船上控制器是一个标准机箱,有荧光信号输出终端和深度信号输出终端。输出终端可以连接纸带记录仪、电压表或其他数据记录仪。输出信号为 0~5V 模拟电压量。深度测量范围为 0~100m。

对于高噪声信号的抑制可以与特制开关装置相结合,分为四档。在 1 档位置时,水中荧光计具有最快的响应时间($\leq 100\text{ms}$);处于 4 档位置时,响应时间约为 1s。

光学系统:水中荧光计的激发光线是由一支稳定的脉冲氙灯产生的,灯的闪光时间为几个微秒(10^{-6}s),但光强度十分高,通过一个聚集透镜组聚焦,在水中仪器的探测体积为 1cm^3 。在进入探测体积之前,来自闪光灯的白色光通过激发滤光片滤光给出合适的波长激发被探测的水体。进入检测器的散射光(含荧光)通过接收滤光片又一次滤光,由一个较大孔径的聚焦透镜组聚集,在光电二极管受光面上接收最强的

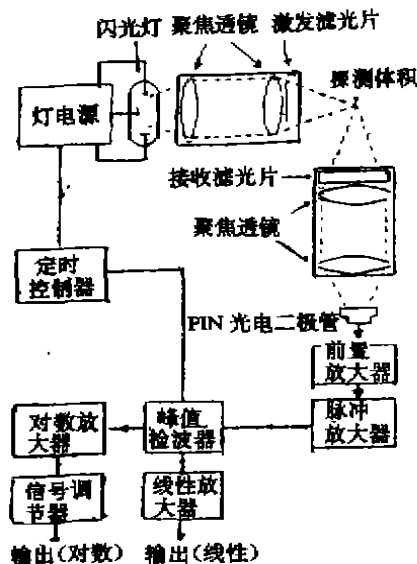


图8 新型脉冲式水中荧光计电子系统方框图

主要的电子线路安装在水下探头的激发系统圆筒和检测系统圆筒内,24V 直流电源通过电缆传送到激发系统电路板上,在这些印刷线路板上的 $\pm 15\text{V}$ 电源供给电子线路工作,600V 高压供给脉冲氙灯工作。用 $2\cdot 2\mu\text{F}$ 储能电容器作为脉冲氙灯的能源,通过安装在PCB上的高压变压器充电。从安装在探测系统内的电路板到触发三极管 BC107的输出端供给10Hz 的触发脉冲,这个触发三极管和闸流管、放电管、变压器一起在脉冲氙灯的放电电极上产生7kV 的电压,在储能电容器上的贮存能量通过氙灯释放,发出具有几个微秒持续时间(闪光时间)的高强度白色脉冲光。

在检测系统中,使用一个与低噪声放大器组合的 PIN 硅光电二极管作为光检测元件,这个放大器用一个 $10\text{M}\Omega$ 反馈电阻和脉冲放大器以及 PIN 二极管一起放置在一个接地的屏蔽金属盒内,得到最好的信噪比。脉冲放大器的交流耦合使得来自直流环境光(含日光)的影响降低到零。峰值检测器组件包括峰值检测器 Ic4085kG 和10Hz 振荡器(Mc14069和 Mc14001)两者同步工作,对于线性方式工作,来自峰值检测器的输出被放大并且通过运算放大器调零位。对于对数方式工作,来自峰值检测器的输出被输送到对数放大器 759N,然后输入信号调节器电路,此信号也可调零位。

4.2 海洋中浮游植物体内叶绿素的测量实验

对于探测海洋中浮游植物体内叶绿素,水中荧光计的激发光谱应选择在蓝色波段上,其中心波长为440nm,使得激发光正处于叶绿素的吸收带上,同时也避免了激发光中含有叶绿素荧光的光谱成分。接收荧光发射的滤光片应选择在红色波段上,其中心波长为685nm。这就使得 PIN 硅光电二极管受光面上所接收到的光强度反映了叶绿素的荧光。为了获得植物生物量,必须把叶绿素荧光量值转换成叶绿素的浓度量值。为此,在测量调查前必须在实验室或在船的甲板上测量不同浓度的浮游植物样品的荧光,并用标准方法确定叶绿素浓度。此方法只能用以获得初步校正。这种校正必须在调查过程中进一步校正。这样,水中荧光计给出了荧光效应(荧光强度与叶绿素浓度的比率),进而给出了浮游植物种类的天然集合物随浮游植物的生理状态而变化,而更重要的是随浮游植物聚合物的不同种类而变化。另一种校正方法是用泵将表层水从船舷抽到甲板上,泵装置的延迟时间以及船的速度是已知的,这就可以从表层取得水样品。这时,如果操作者读出荧光读数就可以得到校正点,假设几米内的表层水是完全混合的,这条件一般情况下是能满足的。图9是用此方法获得的校正曲线,样品的浓度范围约 $0.1\sim 9\text{mg}/\text{m}^3$ 。

一旦荧光计被校正,则根据荧光计测量得到的数据就可以获得实验海区内的叶绿素的浓度。

1979年4月在 Celtic 海区利用水中荧光计进行了垂直断面测量叶绿素的实验。图10表示的是实验所获得的6条连续断面叶绿素分布曲线。从图中可清楚地看到在约20m 水深中,浮游植物生物有明显的变化,叶绿素变化明显的区域约在2~3m 范围内,时间响应约为1s。图11所表示的是1979年4月在 Celtic 海实验测量得到的叶绿素浓度的垂直断面等值线。它表明随着叶绿素浓度的变化浮游植物种群是水平块状分布的。同时还发现叶绿素浓度变化直接与水柱的不同垂直分层结构有关。

4.3 利用水中荧光计进行海中悬浮颗粒物质的测量实验

从现场测量海洋中浮游植物体内叶绿素所得到的理想的结果,导致了海洋科学家利

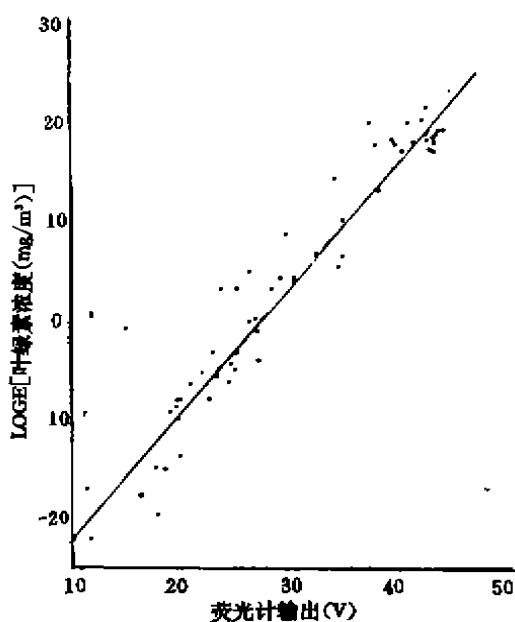


图9 1979年4月在 Celtic 海获得的水中荧光计测量叶绿素的校正曲线

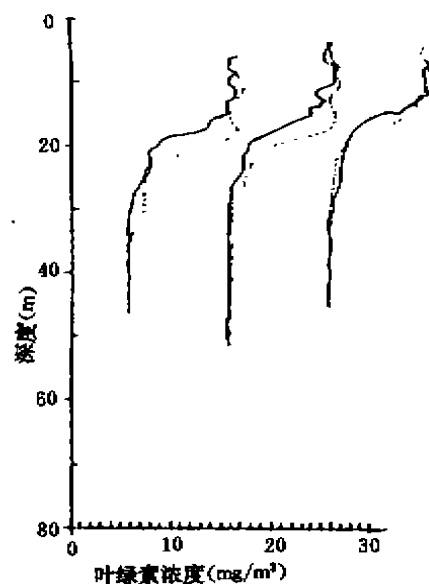


图10 使用水中荧光计在 Celtic 海所获得的6条叶绿素浓度连续分布曲线
用水中荧光计进行海洋中悬浮颗粒物质定量

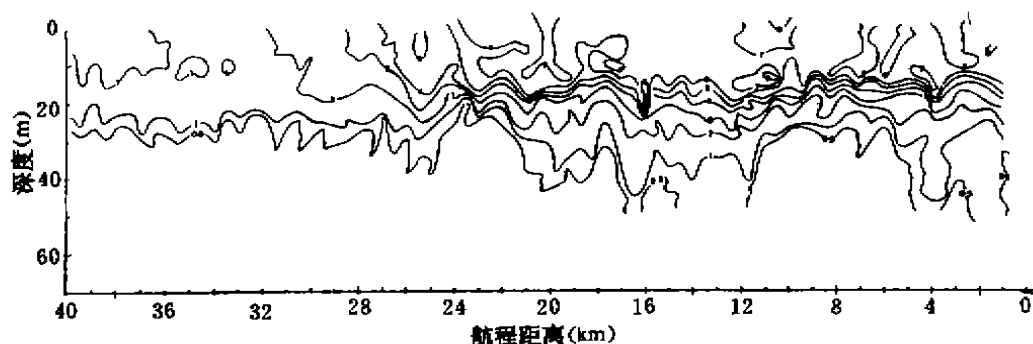


图11 1979年4月在 Celtic 海获得的叶绿素垂直断面图

测量的可能性实验研究。如果使用浊度仪进行海中悬浮颗粒物质(含悬浮泥沙)含量的测量,是不能进行定量测量的,因为浊度仪(光衰减法)不能区别由于溶解物质的颜色引起的衰减和由于悬浮颗粒引起的衰减,然而,使用光的后向散射法(即水中荧光计)就可以对海中悬浮颗粒物质进行定量测量。因为光的后向散射仅仅对悬浮颗粒产生响应,而对亚微观的胶体物质或水的真正颜色不产生响应。

4.3.1 对海沙的测量实验研究 首先,将海沙加入盛水的容器中,然后使用小的螺旋桨搅拌使海沙保持均匀的悬浮状态,并使水中荧光计在容器中工作。此时水中荧光计的滤光片应改换成中性滤光或去掉滤光片。

使用带中性滤光片的水中荧光计在容器中测量海沙溶液发出的后向散射光的强度:

用精密天平测量出每次加入海沙的标准重量,并且将海沙一直增加到水中荧光计的测量浓度的饱和点,图12是此水中荧光计读数与每升海水海沙的重量校正曲线和同时工作的浊度仪测量读数曲线的比较。在 $\pm 20\%$ 范围内得到的后向散射光信号与海沙含量成比例,这个精确度是相当满足要求的。将此水中荧光计在欧洲易北河使用约6个月,测量被流所运送的沙的总量,说明了使用此水中荧光计在沙滩的形成的预报方面是成功的。

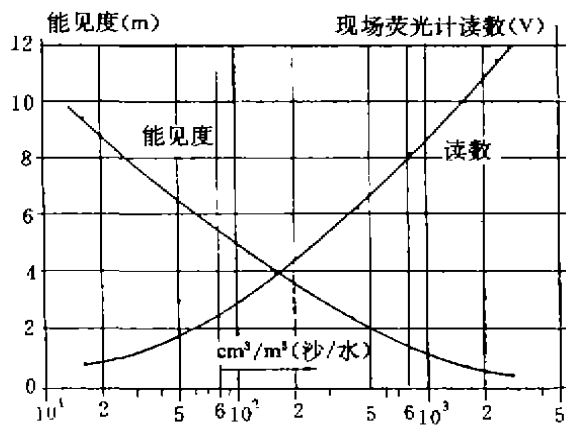


图12 悬浮在击岸浪中的波罗的海
海滩沙的校正曲线

4.3.2 对煤灰微粒的测量实验研究 这个实验是使用带有中性滤光片水中荧光计对悬浮在那不勒斯海湾(意大利港口)水中的来自维苏威(意大利)火山的灰尘和被船只排放出的未燃烧尽的煤灰微粒。这些颗粒的大小和形状与海沙颗粒是完全不同的,煤灰微粒在水中的能见度是非常低的,大约为5~10cm。为了克服测量高浓度的悬浮物质的困难,可通过水中荧光计的接收机和发射机的通光孔上安装的平头玻璃锥体来实现。因此,来自发射机的脉冲光可以通过代替样品水体的平头玻璃锥体到达探测水体区域,并进入接收器,这就可以使受混浊水体的衰减成为极小。发

射机的平头玻璃锥体的出口和接收机的平头玻璃锥体的入口之间的实际光程只有1cm。如果探测水体的能见度大于10cm,则光的吸收就可以忽略,并且当能见度降到5cm时,该水中荧光计的校正曲线也是可以做到的,只是曲线的斜率有些减少。

在意大利那不勒斯湾利用此新型脉冲式水中荧光计测量煤灰微粒和未燃烧尽的煤灰的混合物时,所作的该水中荧光计的校正曲线,对于探测这些黑色煤灰微粒和未燃烧尽的煤灰的混合物在水样品中的浓度范围为1~500mg/L,能见度范围4~10cm。这个结果是十分令人满意的。因此,使用该水中荧光计测量1~100mg/L的水体中的火山尘埃和未燃烧尽的煤灰的混合物以及与此类似的污水物质的浓度是可能的。很明显,即使较高浓度的水体样品也能进行测量。对于这些黑色的煤灰微粒使用光学方法(水中荧光计)是不利的,但是,通过实际的实验测量研究使用这种光学方法(后向散射法)测定的量与取样分析称重法确定的量二者之间相差不大于15%。

从光的散射理论表面看来好像是不完全令人满意,这可能是光的反射、衍射,也许是折射三种光的复合结果。无论如何该水中荧光计已经在那不勒斯海湾进行了较长时间的实验测量,对测量上述黑色悬浮物质的浓度所得到的结果是很理想的。

当找到每种荧光性有机物质的特定荧光发射光谱的最大值以后,就可进行一系列的测量工作,从而得出每种物质的激发光谱和荧光发射光谱,进而选择和研制出对应于各种物质测量的窄带激发滤光片和荧光发射滤光片,用以进行各种荧光性有机物质的测量。