

Doi: 10.11840/j.issn.1001-6392.2014.01.010

基于紫外荧光法检测水中油含量的 浸入式传感装置的研究

赵广立¹, 冯巍巍¹, 付龙文¹, 李玲伟¹, 肖娟², 马兆虎³, 陈令新¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所 工程技术研究中心, 山东 烟台 264003;

2. 滨州技术学院, 山东 滨州 256603; 3. 烟台市海洋环境监测预报中心, 山东 烟台 264003)

摘要:介绍了一种基于紫外荧光分析法的水中油类污染物的检测传感器的设计。重点介绍了该传感探头的检测部分和控制部分的设计, 检测部分由紫外发光二极管和探测器等组成信号采集装置, 控制部分通过采用运算放大器、滤波器以及模数转换器实现了对微弱信号的高精度放大和处理。紫外荧光分析法具有快速、非接触性检测、操作简单、绿色环保无污染等优点, 结合单片机技术在工程上有广泛应用。

关键词:紫外荧光法; 水中油; 浸入式; 弱信号放大

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1001-6932(2014)01-0077-07

Research on a submersible oil-in-water detection probe based on ultraviolet fluorescence analysis technique

ZHAO Guang-li¹, FENG Wei-wei¹, FU Long-wen¹, LI Ling-wei¹,
XIAO Juan², MA Zhao-hu³, CHEN Ling-xin¹

(1. Engineering Research Center, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;

2. Binzhou Technical College, Binzhou 256603, China; 3. Yantai Marine Environment Monitoring Center, Yantai 264003, China)

Abstract: An on-line oil-in-water monitoring probe based on ultraviolet fluorescence spectrophotometry was introduced. This paper focused on detecting system and control system of the probe. The detecting system included an ultraviolet LED and a photodiode, combined with related components, which acted as signal pickup assembly. The control system contained operational amplifier, low pass filter and analog to digital converter (A/D), which operated the weak signal. Ultraviolet fluorescence analysis technique is a kind of fast, simple, non-contact testing, environment-friendly method, and it could be widely applied in engineering if it is combined with single-chip microcomputer technology.

Keywords: ultraviolet fluorescence; oil-in-water; submersible; weak signal amplification

由于陆地和海底石油的大面积开采、运输过程中的原油泄漏, 自然水体正遭受着越来越多的石油类污染物的威胁, 这种现象在沿海港口城市尤为明显。遭油类污染水体不仅威胁到鱼类等水生动植物的生存、阻碍发展水产经济, 还间接或直接地危害人类健康。水体油污污染正成为社会经济可持续发展的一大隐患。

快速准确地检测水体中石油类污染物的含量, 可以对水域水质状况报告和预警, 为污染水体及时采取治理措施提供科学依据。目前水中油浓度的常用检测方法有重量法、红外法、色谱法、荧光法等。其中重量法是将水样中的矿物油萃取出来, 蒸发去溶剂称量剩余组分。此方法重复性较好, 且方法不受油品的限制, 但分析时间长, 测量较低浓度

收稿日期: 2013-02-05, 修订日期: 2013-05-08

基金项目: 中国科学院“百人计划”; 烟台市科技攻关计划(2011426)。

作者简介: 赵广立(1987-), 男, 硕士, 主要从事光电检测技术在水质监测中的应用。电子邮箱: zhaoguanglei@yic.ac.cn。

通讯作者: 陈令新, 博士生导师, 研究员。电子邮箱: lxchen@yic.ac.cn。

样品 (0.35 mg/L) 时相对标准偏差较大 (8.6%), 平均回收率约为 86%, 只适于油污较重的大海水中油类的测定; 红外法对石油类物质的检测, 需用毒性较大的四氯化碳萃取, 容易引发实验事故和造成二次污染。色谱法可进行多组分测定, 但人力物力投入较大, 且常在实验室中使用。

荧光法 (GB17378.4) 灵敏度高, 测量响应迅速, 是国标中海水分析测定水中油含量的仲裁方法。紫外-荧光法即利用石油烃类在紫外光的照射激发下产生的荧光强度来进行分析。有研究表明, 紫外区域是石油类污染物激发效率较高的区域 (冯巍巍等, 2011; 潘钊, 2011)。并且多环芳香烃类物质在水中油所占的比例是稳定的, 通过多环芳烃的含量来指示水中油的含量在环境检测中得到了广泛认可 (项光宏等, 2010; 史丽娟, 2009)。

然而基于荧光法测定水中油的检测设备, 多受制于光源和信号采集处理模块的体积, 导致仪器成本高、体积大、功耗高, 难以满足在线实时实地监测。

1 荧光分析法

1.1 荧光分析法的基本原理

水中油多指分散在水中吸附于悬浮微粒上或以乳状状态存在于水中的油, 海洋水体中以矿物油居多。矿物油中多种碳氢化合物在紫外光的照射下, 分子吸收和它特征频率相一致的光线, 由原来的能级跃迁至高能态, 当它们从高能态跃迁至低能态时, 以光的形式释放能量, 产生荧光。利用矿物油这一性质进行定性和定量分析的方法称为荧光分析法。

矿物油中稳定的多环芳烃具有较高的荧光效率。溶液的荧光强度与激发光强度、物质的荧光量子产率等有关, 荧光强度 I_f 与物质浓度的关系式如下 (孙福生, 2011):

$$I_f = \varphi I_0 (1 - e^{-2.3\epsilon bc}) = \varphi I_0 \left(2.3\epsilon bc - \frac{(2.3\epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(2.3\epsilon bc)^3}{3!} - \dots \right) \quad (1)$$

若待检测液为稀溶液时满足 $\epsilon bc \leq 0.05$, 则 (1) 式中第 2 项及以后各阶乘项可忽略不计, 公式变成:

$$I_f = 2.3\varphi I_0 \epsilon bc \quad (2)$$

式(2)中, I_0 为激发光强度; b 为样品池厚度; c 为溶液浓度; ϵ 为摩尔吸光系数; φ 为荧光量子产率 (荧光效率)。物质摩尔吸光系数 ϵ 值取决于入射光的波长和吸光物质的吸光特性; 荧光量子产率 φ 即荧光物质吸光后所发射的荧光的光子数与所吸收的激发光的光子数之比。

(2) 式表明, 当激发光源功率恒定、同等外围环境条件下, 含油稀溶液产生的荧光强度与溶液中荧光物质的浓度成线性关系。因此, 根据发射荧光波段的荧光强度, 可以确定水中油的浓度。

有文献指出, 石油及成品油类的有效激发波长在 200~400 nm 范围内 (李宝钺等, 2010), 对于水中矿物油的测定, 激发波长在远紫外区 (小于 290 nm) 最有效的激发波长为 254 nm, 在近紫外区最有效的激发波长为 360 nm, 相应的荧光发射波长为 350 nm、430 nm。海水污染中原有成分居多, 故多用长波长作为激发波长。本实验中选用 360 nm 波长作为激发光。

自然水体中的溶解物质比较复杂, 为了在实验室进行模拟实验分析, 参照美国相关专利 (Clarence et al, 1992) 以及国内相关研究 (栾晓宁等, 2009), 本实验选用 90% 异丙醇溶液作为原油的溶剂, 将原油溶于 90% 异丙醇溶液加以稀释, 替代自然水体中的油类污染物, 配制成已知浓度的标准原油样液。

异丙醇对荧光信号的干扰非常有限。用 90% 异丙醇的原油标准稀释溶液和同等浓度下的不含原油的异丙醇溶液在 FluoroMax-4 分光荧光仪下做对比测量, 设定激发波长为 360 nm, 狭缝设置为 3 slit, 取荧光范围内 430 nm 处荧光光强做对比。结果如表 1 所示。

表 1 异丙醇的荧光干扰占比

| 浓度/mg·L ⁻¹ | 原油标准溶液 | 异丙醇溶液 | 占比 |
|-----------------------|--------|-------|--------|
| 0.5 | 691 | 6.5 | 0.94 % |
| 1 | 1262 | 10 | 0.79 % |
| 5 | 2727 | 17.5 | 0.64 % |

由表 1 可知, 稀释至一定倍数的 90% 异丙醇溶液的荧光信号的干扰占比 < 1%, 其对测量结果的影响可忽略。

图 1 给出了 0.05~20 mg/L 的浓度范围内 (0.05, 0.5, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0) 原油标准溶液

的浓度和荧光强度的关系曲线。

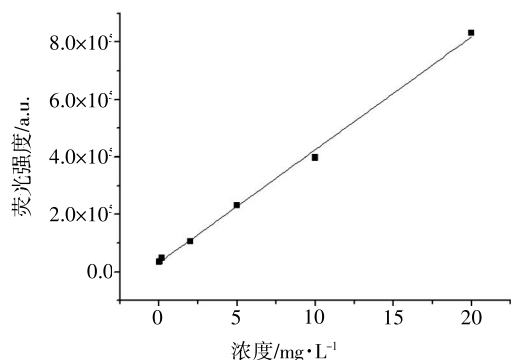


图 1 激发波长为 360 nm 的原油标准液浓度与荧光强度曲线

图 1 中, 拟合线性公式为 $y=393.22x+321.18$, $R^2=0.994$, 线性较好。由图可见, 原油的浓度对数与荧光强度对数的关系曲线在 0.05~20 mg/L 浓度范围内满足线性关系

$$y = a + bx \quad (3)$$

式中, y 为荧光强度, x 为原有标准液体的浓度。

一般而言, 不同情况下的水体油类污染中芳香族化合物在水中油所占的比例不尽相同, 因此使用该法测定的水域具有可比性, 与其他测量方法可比性有所差异。

在自制装置中, 入射光源功率保持恒定, 探测器与光源的位置保持相对固定的情况下, 激发荧光的强度仅与水体中石油类污染物的浓度有关。

1.2 国内外研究进展

国外利用荧光分析方法对水中油类污染物的检测研究起步较早。早在 20 世纪 70 年代, 美国 Fantasia 等在实验室研究了 29 种石油的荧光光谱特征之后, 提出石油污染物可以通过其荧光峰值波长、寿命和荧光强度来描述, 为利用石油污染物的荧光特性进行油的浓度监测提供了理论依据。目前, 紫外荧光法已在加拿大、美国、瑞士、俄罗斯等发达国家和地区被广泛应用并被列为天然水、饮用水、污水中矿物油(石油类)质量浓度测定的国家标准(Lambert, 2003)。

国内 20 世纪 80 年代初期开始研究荧光光谱法用于矿物油检测。而今, 随着光纤传感和计算机数据处理技术在矿物油测量研究中的运用, 我国在水中油测量技术正朝向灵敏度高、方便快捷、实时在线测量的方向发展。

在利用紫外荧光法研制水中油检测仪器方面, 国外的发展水平领先于国内, 美国的 Turner 公司、

HACH 公司、加拿大 Arjay 工程公司等水污染监测设备生产厂家目前都有相关的水体石油污染监测设备, 其研究开发工作正在趋向成熟。

我国在此方面的研究正迎头赶上。国家海洋局、山东省科学院海洋仪器仪表研究所、燕山大学等单位分别开展了荧光分析法的在线监测仪器的研制, 北京理工大学、中国海洋大学、天津大学等单位在机载、船载激光雷达海洋监测方面也有大量的研究。

2 探头整体设计

探头分两个部分: 检测装置部分和数据采集部分。检测装置包含激发光源、滤光片、水样池、光电探测器等, 数据采集部分包括流压转换-前置精密放大器、模数转换器、微机接口、显示器等组成, 如图 2 所示。

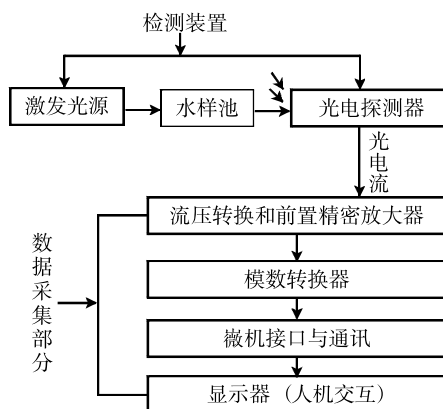


图 2 系统总体设计框图

检测装置通过激发光源激发水中的油分子产生荧光信号; 光电探测器进行光电转换, 输出电流信号; 流压转换-前置精密放大器将电流信号转换为模拟电压信号并精确放大; 模数转换器将模拟电压信号转换为数字信号; 计算机接口负责与上位机通讯来实现软件控制; 显示器提供数据输出和人机交互界面。

2.1 检测装置设计

检测装置由管套、O 型密封圈、激发光源、滤光片、光电探测器等组成, 如果光源单色性不能满足条件, 则需要在光源下加装一片单色器滤光片。为了屏蔽杂光干扰, 须在探测器端装入一只选通或截止滤光片, 只接收指定波长范围的荧光信号

(400–550 nm)。由于设计检测装置为可浸入式测量, 本文将光源、探测器按照一定角度, 集成在同一平面, 如图 3 所示。

图中, 自上至下、自左至右依次是套筒(上下各一)、套管(左右各一)、激发光源(紫外 LED)、滤光片、O 型圈、激发光、荧光、光电二极管。

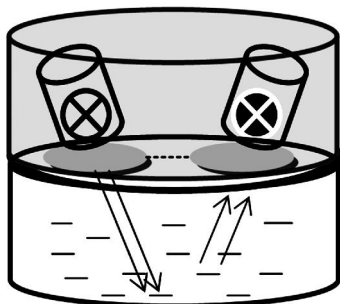


图 3 检测装置示意图

图中上半部分管筒灰色表示为暗室, 暗室内光源与光电管互成一定角度, 以使得在该入射几何角度下, 更利于散射荧光信号的接收。经过多次试验测定, 在对同一溶液的测量中, 该角度在 20° ~ 30° 之间时, 输出电压值最高, 如表 2 所示。

表 2 光源与光电管之间不同角度下的光电电压输出值 (单位: mV)

| 浓度/角度 | 0° | 22.5° | 25° | 30° | 60° | 90° |
|---------|-------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 5 mg/L | 47.73 | 215.25 | 206.46 | 204.73 | 79.06 | 110.17 |
| 10 mg/L | 65.02 | 426.86 | 389.55 | 368.07 | 107.9 | 169.43 |

光源和探测器分别用管套固定, 镶嵌在与溶液接触的螺口盖上, 以保证每次测量角度不变。此外在示意图下方的套筒上凿有进水口和排水口, 测量时倒置此装置, 可以消除水中气泡对检测过程的影响。

本系统装置中激发光源选用紫外发光二极管(LED)。与传统的激发光源相比, 紫外 LED 激发光功率小, 亮度低, 但正因其驱动电压低 (2–5 V), 功耗低、散热少、体积小, 加之输出光强稳定, 便于检测分析仪器的小型化。实验中我们用紫外 LED 在激发 1~25 mg/L 的石油标准样液, 产生的荧光能够被检测到, 可见 LED 也可以满足检测装置对于激发光源的基本要求。

光电器件的选择要考虑以下几个因素: 与芳香烃物质发出的荧光光谱范围相匹配、高的反应灵敏

度、高的转换速度和较小的暗电流。

光电倍增管具有高增益、高灵敏度、响应快速等特点, 在探测微弱光信号方面是一个重要的探测器件, 然而用于水中油荧光检测还是存在一些问题。光电倍增管需要偏置高压供电, 如将光电倍增管置于黑暗环境下工作或者屏蔽水下光线, 这使得检测系统设计变得十分复杂。

考虑到便携式设计, 光电探测器选用光电二极管。通过选用与实验荧光光谱范围相匹配的光电二极管, 即可满足其作为光电传感器件的条件。

激发光源和光电二极管都有体积小、功耗低的优势, 便于在探头上的安装和固定, 满足浸入式探头设计的要求。

2.2 数据采集部分设计

数据采集部分的电路控制系统由流/压转换-前置精密放大器、模数转换器、微机接口、显示器等部分组成。

海洋水体中石油污染物含量较少时, 由紫外光源激发所发射的荧光的强度是非常微弱的 (V.M. Klimkin et al, 1993)。微弱信号放大器是本控制系统设计的关键, 系统必须能够实现微弱信号的精确放大并拥有很强的抗干扰能力。由于光电探测器输出的是微弱的电流信号, 须经过电流-电压变换把电流信号转换成电压信号。转换后的微弱电压信号通过放大电路的放大, 最后利用低通滤波器滤除混杂在信号中的高频噪声。图 4 是数据采集部分的结构框图。

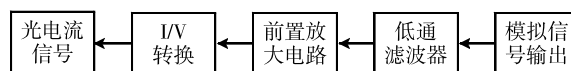


图 4 微弱信号检测前置放大电路的整体结构

在进行微弱信号检测过程中, 为了减少集成运算放大器对电路的干扰, 应选择接近理想运算放大器的芯片 (Lourenço et al, 2006; 张石锐等, 2009)。理想运放具有较小的输入偏执电流、输入偏执电压和零漂, 具有较大的共模抑制比和输入电阻。前置放大电路原理图如图 5。

经 AD 转换得到的数字信号, 可经过 RS232 串口通讯到上位机, 通过编写上位机程序在显示器显示数据, 以进一步实现人机交互。

2.3 传感器探头的结构

综合以上, 将检测装置部分和数据采集部分硬

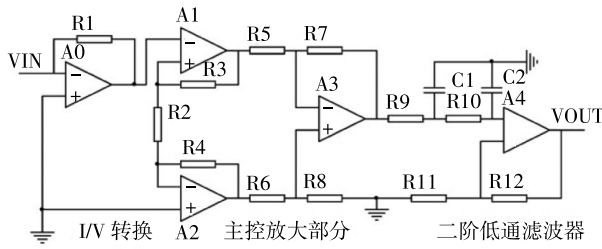


图 5 微弱信号放大电路原理图

件设计完毕后，组装成水中油在线检测探头。如图 6 所示。

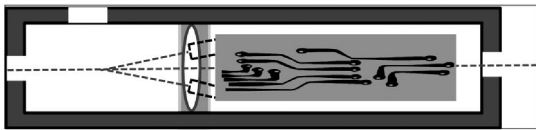


图 6 探头结构示意图

如图，检测部分和数据采集部分中间由螺口盖隔开，其上集成了光电检测装置；左侧检测装置部分留有自动进水和排水口，安装机械或者电动动力装置后可实现自动进、排水；在两口关闭的状态下，此部分为暗室；数据采集部分的电路和电源电路集成在一块印制电路板上，置于右侧的暗室中，电路板线路通过右侧开孔与外界相连。

3 实验与实验结果分析

前文提到，荧光强度 I_f 与激发光强度 I_0 成正比，增强 I_0 可以提高分析灵敏度（夏达英等，2002；Clarence et al, 1992）。实验中在保持输出恒定的前提下，尽量提高激发光的光谱强度。

3.1 标准样品的测定

本实验对溶液浓度的确定，采用制备标准曲线反演的方法。标准曲线采用装置测量 1、5、15、25 mg/L 4 组原油标准溶液，读出输出电压，以浓度为横轴，电压值为纵轴拟合，如图 7。

拟合结果为， $y=3.65+42.32x$ ， $R^2=0.999$ 式中 y 为输出电压， x 为溶液浓度。拟合结果表明浓度与电压值有很好的线性关系。

重配几组溶液（1，2，5，12，15，25 mg/L）测出光输出电压值，代入标准曲线计算浓度。测量结果如表 3。

表 3 结果显示，本文设计的传感器能够对浓度在 1 mg/L 以上的原油标准溶液进行较好的区分，

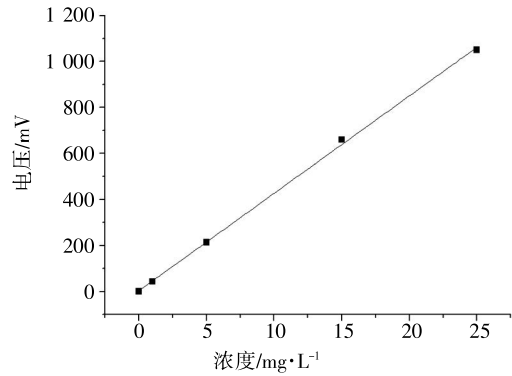


图 7 绘制标准曲线

表 3 自制传感装置的测量结果（单位：mg/L）

| 浓度/ mg·L ⁻¹ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 平均值 | 误差 | SD | RSD/% |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 1 | 1.12 | 1.00 | 1.12 | 1.19 | 1.10 | 1.11 | 0.11 | 0.06 | 5.49 |
| 2 | 1.83 | 1.90 | 1.78 | 2.07 | 1.90 | 1.90 | -0.10 | 0.09 | 4.78 |
| 5 | 5.26 | 4.86 | 5.13 | 5.17 | 5.12 | 5.15 | 0.11 | 0.19 | 3.71 |
| 12 | 11.01 | 11.04 | 11.51 | 11.22 | 11.08 | 11.17 | -0.83 | 0.18 | 1.64 |
| 15 | 15.63 | 15.79 | 15.70 | 15.91 | 15.51 | 15.71 | 0.71 | 0.14 | 0.88 |
| 25 | 24.97 | 25.02 | 25.40 | 24.81 | 24.54 | 24.95 | -0.05 | 0.28 | 1.12 |

注：SD 为标准偏差，RSD 为相对标准偏差。相对标准偏差(RSD) = 标准偏差(SD)/计算结果算术平均值(X) × 100 %

根据标准曲线拟合出的测量结果，准确度较高。

实验对较低浓度的标准溶液的测量做了进一步探索。利用已知浓度标准溶液作为母液用去离子水稀释，分别配制成 0.05，0.1，0.2，0.5 mg/L 的溶液，以去离子水为空白对照，使用自制传感装置测量。测量中发现输出电压信号虽然仍呈梯度变化，但区分度不高，从示波器来看输出电压信号有重叠；将电压值代入标准曲线中性线较差。表 4 记录了对该组溶液的测量的示波器输出电压值。

表 4 测量较低浓度标准溶液的输出电压（单位：mV）

| 浓度/ mg·L ⁻¹ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 平均值 | SD | RSD/% |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| 0.00 | 17.81 | 18.62 | 17.57 | 21.64 | 15.58 | 18.24 | 1.97 | 10.80 |
| 0.05 | 21.71 | 20.16 | 23.68 | 20.84 | 22.52 | 21.78 | 1.24 | 5.69 |
| 0.10 | 28.08 | 25.32 | 27.18 | 26.69 | 27.48 | 26.95 | 0.93 | 3.46 |
| 0.20 | 30.79 | 27.67 | 28.15 | 32.66 | 31.5 | 30.15 | 1.93 | 6.41 |
| 0.50 | 36.46 | 38.21 | 34.66 | 35.04 | 34.23 | 35.72 | 1.45 | 4.07 |

从表 4 看，几组输出电压值的梯次区分不够，但基本符合随着浓度的增大输出电压呈升高趋势，且除空白对照组外，其余几组溶液的相对标准偏差均 < 7 %，表明了传感装置良好的电气性能。考虑到本文设计使用 LED 做激发光源，且较低浓度的

标准溶液荧光信号较弱,更容易收到噪声干扰,这对探头激发光强度和微弱信号的采集放大提出了更高要求。

3.2 对比实验

为了表征自制装置在测量上的性能,实验中采用国外仪器作对比。采用美国 Turner Designs 公司生产的 C3 在线水下荧光仪作为对比对象。Turner Designs C3 在线水下荧光仪是一款能够实现现场监测的探头式传感器装置,它可对原油、成品油、叶绿素、蓝绿藻等参数进行实时自动监测 (Turner Designs Co., 2011)。

实验在同等条件下进行。C3 水下荧光仪和自制装置均为连续测量,所产生的 5 组结果分别为 5 次测量中的等长时间内实验数据的均值。C3 荧光仪的测量结果如表 5 所示。

表 5 美国 Turner Designs 公司生产的 C3 水下荧光仪测量结果 (单位: mg/L)

| 浓度/ mg·L ⁻¹ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 平均值 | 误差 | SD | RSD% |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 1 | 1.01 | 1 | 1.01 | 1.02 | 1 | 1.01 | 0.01 | 0.01 | 0.74 |
| 2 | 1.96 | 1.97 | 1.96 | 1.96 | 1.97 | 1.96 | -0.04 | 0 | 0.24 |
| 5 | 4.93 | 4.96 | 4.92 | 4.97 | 4.95 | 4.95 | -0.05 | 0.02 | 0.34 |
| 12 | 12.27 | 12.32 | 12.28 | 12.22 | 12.24 | 12.27 | 0.27 | 0.03 | 0.28 |
| 15 | 13.97 | 13.99 | 13.94 | 13.92 | 14.07 | 13.98 | -1.02 | 0.05 | 0.37 |
| 25 | 24.26 | 24.32 | 24.33 | 24.35 | 24.21 | 24.29 | -0.71 | 0.05 | 0.21 |

将 C3 水下荧光仪和自制装置的测量结果为横、纵坐标做图,并拟合各自测量结果的线性,以表征自制传感探头装置与 C3 水下荧光仪的测量结果的对比。如图 8 所示。

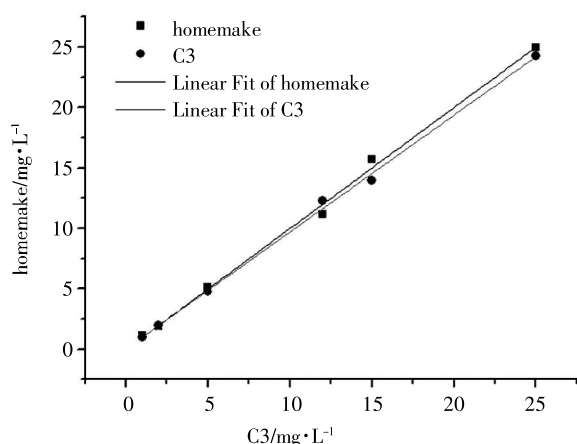


图 8 自制装置与 C3 荧光仪测量结果对比图

从图 8 可以看出,自制装置与 C3 荧光仪测量

结果均具有较好线性,自制装置与 C3 荧光仪测量结果吻合较好,这说明在原油样液浓度在 1 ~ 25 mg/L 之间时,本检测装置和 C3 荧光仪测量结果相差不大。

从表 4、5 可以看出,和 C3 水下荧光仪相比,自制传感装置的测量误差与相对标准偏差较大,但亦在工程误差允许范围内。实验结果表明,对于 1~25 mg/L 数量级的标准原油样液,本传感装置能够做到区分和测量,而且浓度越高,相对标准偏差越小。

3.3 实际样品的测定

实验实际样品采样点位于烟台某港口码头。此处海域疑遭污染等原因,水面上漂浮有油膜,故推测该处海水遭受油类污染严重。取回的海水样品首先在实验室应用荧光法测量,测量后记录样品浓度值;随后对样品加标后用自制探头进行测量。测试结果见表 6,从测量结果看,使用自制探头的加标回收率在 90.0 %~120.0 %之间,确认了本传感探头良好的准确度。

表 6 实际样品加标回收测量结果 (单位: mg/L)

| 样品/浓度 (mg·L ⁻¹) | 实验室 测定值 | 加标量 | 加标后 测定值 | 回收率/% |
|--------------------------------|------------|-----|------------|-------|
| 样品 1 | 0.43 | 0.5 | 1.02 | 118.0 |
| 样品 2 | 0.54 | 1 | 1.61 | 107.0 |
| 样品 3 | 0.57 | 2 | 2.47 | 95.0 |

4 结果讨论与分析

表 4-5 显示,自制传感探头在一定浓度范围内,在测量结果上达到了与成熟仪器相当的水平,但与国外先进仪器相比而言,自制装置的标准偏差和相对标准偏差较高,体现在仪器的稳定性仍待提高;对较低浓度溶液测量方面,该传感装置目前能做出一定区分,灵敏度有待提高,可尝试从光源光强、信号采集与放大与降低电路工频噪声方面进一步改进;在实际样品的加标回收实验中,该仪器表现出了较好的准确度。

另外,多数海洋水体中成分复杂,受污染水体的污染物组分多样,实际油类污染含量较低的情况下更容易受到其他荧光物质(如有机质等)的干扰(徐仕容等, 2009),这要求传感器在灵敏度和准确度上进一步研讨。

5 结论

本文采用的紫外-荧光分析法，使用单色紫外发光二极管（LED）作为激发光源，光电二极管作为探测器，二者都有体积小、功耗低的优势，便于在探头上的安装和固定，探头式的设计适于集成于海岸台站、浮标上进行长期在线测量。此外，探头的浸入式测量方式，避免了水体中悬浮颗粒和气泡对测量产生的影响。

本文设计的传感器装置对水中油含量的检测，无需萃取等预处理，测量精度 0.1mg/L，测量误差 <10%，相对标准偏差 <6%，对加标回收后的实际水样的测定，也证明了该器具有一定的准确度。与其它方法相比，紫外荧光法具有低耗、高效、环保的优点，符合对海洋水体在线监测的国际技术潮流。但是实验中发现该装置对水中油含量在 1 mg/L 以下的原油标准溶液分辨率较差，与国外先进仪器相比，仍待于在灵敏度、稳定性上进一步探究。

参 考 文 献

Clarence L D, Michael C L, 1992. Solvent systems for use in oil and gas wells, US Patent, 5152907, Oct. 6.
 Lourenço N D, Chaves C L, Novais J M, et al, 2006. JC Pinheiro. HM, Diniz D UV spectra analysis for water quality monitoring in a

fuel park wastewater treatment plant. *Chemosphere*. 65 (5): 786-791.

Lambert P, 2003. A literature review of portable fluorescence-based oil-in-water monitors. *Journal of Hazardous Materials*, 102: 39-55.

Turner D, 2011. C3 Submersible Fluorometer User's Manual. P/N 998-2300, Sep-19.

Klimkin V M, Sokovikov V G, Fedorishchev V N, 1993. New Possibilities for Remote Analysis of Oil Products on Water Surface. *Atmos. Oceanic Opt.* 2 (6): 115-123.

冯巍巍, 王锐, 孙培艳, 等, 2011. 几种典型石油类污染物紫外激光诱导荧光光谱特性研究. *光谱学与光谱分析*, 31 (5): 1168-1170.

李宝铨, 吴远健, 李超, 2010. 污染水体中油监测方法的研究进展. *广东化工*, 37 (4): 261-262, 265.

栾晓宁, 王春艳, 李颖, 等, 2009. 从浓度定量分析探讨异丙醇作原油萃取剂的可行性. (2): 151-156.

潘钊, 2011. 基于荧光光谱分析的石油类污染物识别测量方法及其实验研究. 秦皇岛: 燕山大学.

史丽娟, 2009. 水质在线监测技术研究及应用. 长春: 长春理工大学孙福生, 2011. 环境分析化学, 北京: 化学工业出版社, 379-380.

夏达英, 张士魁, 李宝华, 2002. 水中矿物油荧光特性实验研究, *黄渤海海洋*, 20 (2): 91-98.

项光宏, 闻路红, 王静, 等, 2010. 水质在线监测技术研究及应用. *控制工程*, S1 (17): 111-113.

徐仕容, 段明, 张健, 等, 2009. 荧光法测定油田污水中的含油量. *石油与天然气化工*, 38 (3): 258-261.

张石锐, 郑文刚, 黄丹枫, 等, 2009. 微弱信号检测的前置放大电路设计. *微机计算机信息*, 25 (23): 223-225.

(本文编辑: 李晓光)