

## Based on the Dimensional Fluorescence Spectra of Water DOM Detection

Pan Jinyan   Cheng Pengfei\*   Yao Jiayang

North China University of Science and Technology College of Electrical Engineering,  
Tangshan

**Abstract:** A new device of online detection of dissolved organic matter (DOM) in water was developed. The optical filter part of the detection system uses the filter disc. As a monochromator, the rotating disc can produce continuous UV—visible spectrum in 230 nm to 500 nm. The photoelectric detection device uses a photomultiplier spectral response ranging from 185 nm to 650 nm, a maximum response at 340nm wavelength. In the signal processing part, the wavelet entropy based on denoising algorithm is used to verify that the wavelet analysis method has a good effect of signal and noise separation for the fluorescent signal.

**Key words:** Dimensional fluorescence spectra; DOM; Online detection system; Wavelet entropy

Received: 2020-08-18; Accepted: 2020-08-27; Published: 2020-08-31

# 基于三维荧光光谱水体 DOM 检测

潘金燕 程鹏飞\* 姚家旻

华北理工大学电气工程学院, 唐山

邮箱: chengpengfei@ncst.edu.cn

**摘 要:** 本文研究了一种新型的在线监测水中溶解性有机物 (DOM) 的检测装置。仪器的滤光部分采用滤光器圆盘, 旋转的圆盘作为一种单色器可以产生 230 ~ 500 nm 连续的紫外—可见光谱。光电检测器件选用光电倍增管, 光谱响应范围为 185 ~ 650 nm, 在 340 nm 处有最大响应波长。信号处理部分采用基于小波熵的荧光信号去噪算法, 验证了小波分析法对荧光信号有着良好的信噪分离效果。

**关键词:** 三维荧光光谱; DOM; 在线检测; 小波熵

收稿日期: 2020-08-18; 录用日期: 2020-08-27; 发表日期: 2020-08-31

Copyright © 2020 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



## 1 引言

可溶性有机物 (Dissolved Organic Matter, DOM) 是指存在于土壤和水体中由一系列大小、结构不同的分子组成, 且可通过  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜的有机物混合物。DOM 是自然水体中最主要的有机物存在形式, 影响着多种水质污染指标 [1]。因此, 研究 DOM 的含量具有十分重要的意义。

三维荧光光谱法表征样本随激发波长和发射波长变化时的荧光强度, 光谱图可以表示为三维投影图或者等高线图 (又称指纹图) [2]。由于有机物都有其本身的特征荧光峰, 因此三维荧光具有较高的选择性, 适合于分析复杂的多组分水体混合物。

在荧光分析中, 常选取最大峰值波长对应的荧光强度作为研究对象, 传统的消噪方法是采用滤波器滤除带外噪声, 在降低噪声的同时却平滑了信号的尖峰成分。利用小波处理信号, 相当于对信号进行低通和高通滤波, 选用适当的阈值将信号的细节信息筛选出来, 达到有效滤除噪声和保留信号峰值信息的目的。

## 2 荧光机理

有机物溶液的荧光强度与该溶液的吸光程度及溶液中荧光物质的量子产率有关。由朗伯—比尔定律可得到溶液荧光强度 [3]:

$$I_F = Y_F \cdot A \cdot I_0 (1 - 10^{-\varepsilon c L}) \quad (1)$$

式中:  $A$  为仪器常数,  $Y_F$  为物质的荧光量子产率,  $I_0$  为透射光强度,  $\varepsilon$  为荧光物质的摩尔吸光系数,  $c$  为荧光物质浓度,  $L$  为荧光在样品中的透射光程。

将式 (1) 整理得到:

$$I_F = K \cdot c \quad (2)$$

其中

$$K = 2.3 Y_F \cdot A \cdot I_0 \varepsilon L \quad (3)$$

当测量仪器与样品组分确定后,  $K$  为常数。从上述可知, 用适当波长、适当强度的光激发具有一定荧光效率的物质, 通过高灵敏度的光电检测即可间接

获得物质的浓度信息。

DOM 中的芳香环、未饱和脂肪链等荧光基团是产生分子荧光的结构基础，其荧光特性包含了与结构、官能团、构型、非均质性、分子内与分子间单位动力学特性有关的信息。不同 DOM 组分内含有的荧光基团有很大差异，特征位置的激发 / 发射 (ex/em) 荧光中心也不同，从而荧光峰的位置和荧光强度也不同。

### 3 检测仪器设计

由于仪器工作于现场，工作环境恶劣，外界干扰和噪声很大，因此对仪器的设计有较高要求。

#### 3.1 光源部分

系统用脉冲氙灯作为光源，提供 200 ~ 800 nm 波长的激发光。氙灯在紫外—可见光区发射连续的，强度很强的光谱，氙灯的工作状态受工作环境的影响小，辐射稳定。

#### 3.2 分光部分

主要部件有入射狭缝、聚焦镜、滤光器圆盘、斩光器、角度传感器和光纤入射端等 [4]。其中，最关键的部分是滤光器圆盘，其可在驱动电机的带动下旋转，而旋转的圆盘作为一种单色器可以连续产生 200 ~ 500 nm 的紫外—可见光。

#### 3.3 测量部分

主要由光线出射端、石英片、试样盒和光电倍增管组成，光电倍增管 (PMT) 是一种能将微弱的光信号转换成可测电信号的光电转换器件。由于该系统产生的荧光微弱，因此选择的光电倍增管的放大倍数可达 10<sup>7</sup> 倍，能够将微弱的荧光信号转换成放大的电信号。

水体 DOM 的在线测量仪器结构如图 1 所示。

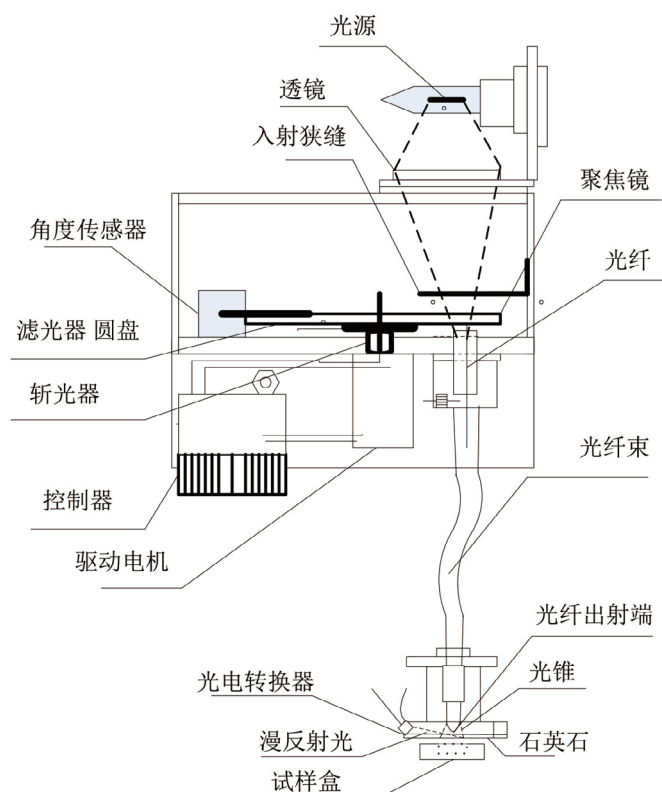


图 1 水体 DOM 的在线测量仪器结构图

Figure 1 The structure of DOM on-line measurement

## 4 实验结果和分析

### 4.1 样品的三维荧光光谱测定

为了验证此检测系统的可行性,研究人员在秦皇岛市区汤河和平桥(点位1)和汤河入海口处(点位2)实地测量了河水中溶解有机物的三维荧光光谱和浓度。用10%盐酸溶液和去离子水洗净的塑料桶采集水面下20 cm处约1000 mL样品。同步扫描激发和发射波长,扫描范围分别为200 ~ 460 nm和260 ~ 580 nm,步长均为5 nm。计算机根据扫描荧光光谱数据生成三维荧光光谱等高图(图2和图3)。

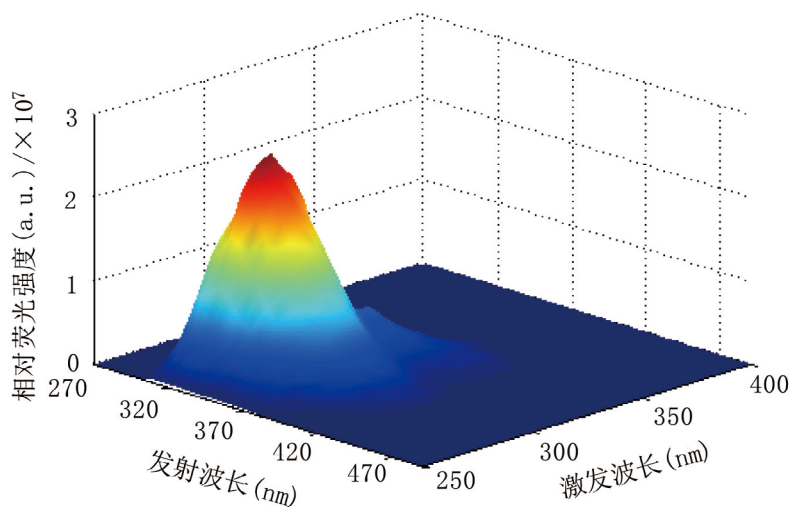


图 2 水体 DOM 三维荧光光谱图

Figure 2 Three-dimensional fluorescence spectrum of water DOM

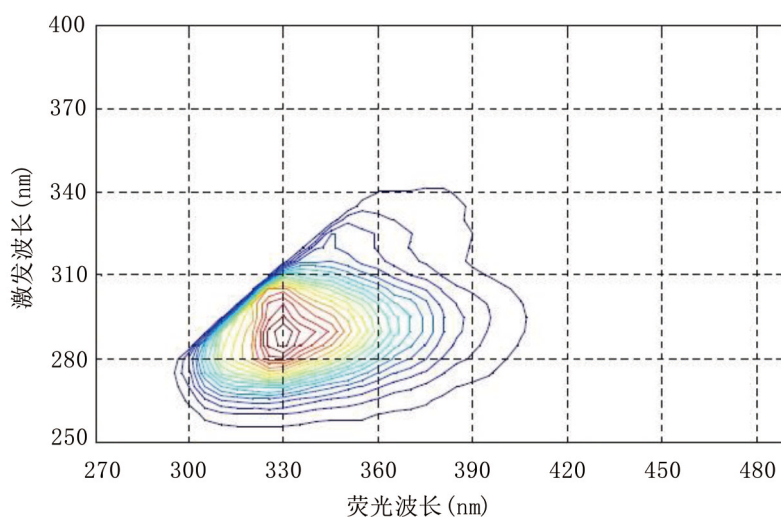


图 3 水体 DOM 三维荧光光谱指纹图

Figure 3 Three-dimensional fluorescence spectrum fingerprint of water DOM

根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 对检出限的规定, 经 11 次空白试验得标准偏差, 并用 3 倍的标准偏差除以工作曲线的斜率, 求得方法的检出

限为  $0.15 \text{ mg} / \text{kg}$  [5]。

## 4.2 小波熵去噪处理

在 Matlab 软件环境下, 荧光信号的采样点数为 1024, 设置分解层数为 5 层, 小波函数为 db7, 阈值选择软阈值, 将原始荧光信号、染噪荧光信号、通过小波熵去噪分析法重构的信号以及通过传统的小波去噪分析法重构的信号做了一个仿真对比。如图 4 所示, 染噪荧光信号噪声污染强度很大, 真实信号被淹没于噪声中, 水中油的浓度与其幅值及衰减时间有密切的关系, 从图中可以看出很难从染噪荧光信号中判断出幅值及衰减时间 [5] [6]。在这种大强度的噪声污染下, 通过比较两种去噪方法, 小波熵去噪分析法去噪的波形较好, 失真较小, 重构信号中大部分噪声已被去除, 信号完整平滑, 而且与原始理想荧光信号相比, 最接近原始理想信号, 既保留了原始信号中应有的细节部分信息, 又去除了噪声中的突变与尖峰。

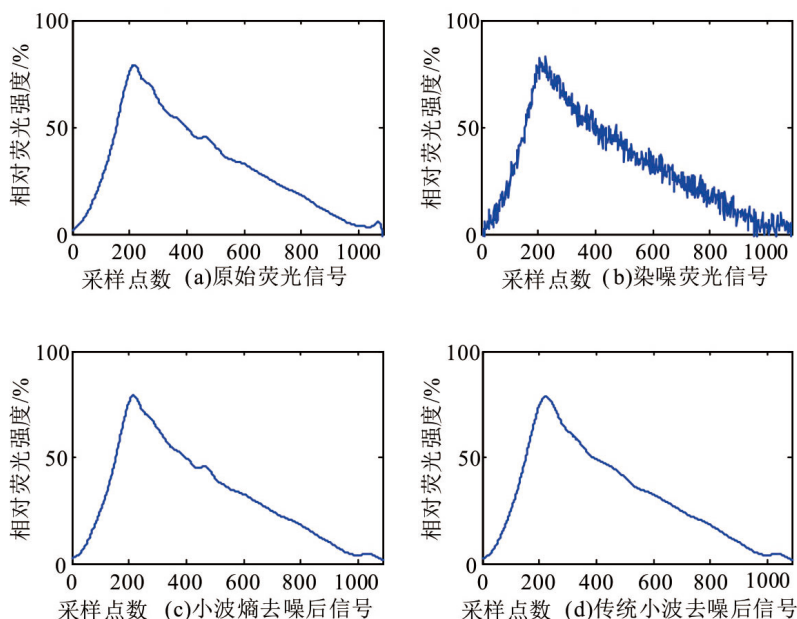


图 4 染噪荧光信号去噪效果对比图

Figure 4 Comparison chart of denoising effect of denoising fluorescent signal

## 5 结论

本文研究了基于三维荧光光谱技术的 DOM 检测系统与传统的测量系统相比,具有灵敏度高、选择性好、操作方便、环保等优点。采用滤光器圆盘作为单色器,可以产生连续的光谱。另外,此检测系统可应用于多种其他物理量,如海藻、痕量金属等含量的测量,在多种测量领域有着广阔的应用前景。

## 基金项目

国家自然科学基金资助项目(61771419);河北省自然科学基金资助项目 F2019209323, F2019209443);唐山市科技计划项目(18130204a)。

## 参考文献

- [1] 施俊,王志刚,封克. 水体溶解有机物三维荧光光谱表征技术及其在环境分析中的应用[J]. 大气与环境光学学报, 2011, 6(4): 243-251.
- [2] 许金钩,王尊本. 荧光分析法(第三版)[M]. 北京:科学出版社, 2007.
- [3] 王志刚,刘文清,李宏斌,等. 三维荧光光谱法分析巢湖 CDOM 的空间分布及其来源[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 275-279.
- [4] 李敏赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京:科学出版社, 2008.
- [5] 张海燕,周德庆. 荧光分光光度法测定水产品中石油烃的方法研究[J]. 海洋水产研究, 2008, 29(4): 107-111.  
<https://doi.org/10.1007/s00292-008-1050-y>
- [6] 孟春婵. 基于荧光机理的水中矿物油检测技术的研究[D]. 燕山大学, 2013.