



文章编号:1006-7329(2003)05-0057-04

荧光分析法在水体污染监测中的应用

刘阳春, 郑泽根

(重庆大学 城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要:阐述了荧光分析法的基本原理,介绍了我国用荧光分析法测定水体污染单项指标的现状,以及日本将荧光分析法应用于水体有机污染综合指标的测定情况,对比了荧光分析法与传统的COD、BOD方法,显示了荧光分析法有较大的优越性。建议我国学者借鉴该法,将该法用于对水质的分析。

关键词:荧光分析; 单项指标; 综合指标; 腐殖酸; COD; BOD

中图分类号:X132

文献标识码:A

Application of Fluorescence Analysis in Mensuration of Water Pollution

LIU Yang-chun, ZHENG Ze-geng

(College of Urban Construction and Environmental Engineering,
Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: This article expatiates the basic theory of fluorescence and introduces the condition for mensuration of the single index of water pollution in China and the condition for mensuration of the general index of the organic water pollution by fluorescence method in Japan. By comparing the fluorescence method with traditional COD and BOD, it shows that the fluorescence one is better and suggests Chinese scholars use fluorescence one for reference in analysis of water quality.

Keywords: fluorescence analysis; single index; general index; humic acid; COD, BOD

1 荧光光度法的基本原理

1.1 光谱学原理

以紫外光(或短波可见光)照射试样,被测物分子吸收了与它所具有的特征频率相一致的光线时,则由原来的基态跃迁到第一电子激发态或第二电子激发态中各个不同振动能级,在光照条件下,激发态分子只做短暂的停留,时间极短,约为8~10s,然后便由第二电子激发态的各个不同振动能级急剧下降至第一电子激发态的最低振动能级,在这一过程中发生了无辐射跃迁,即它们由于相互碰撞消耗了相当于这些能级之间的能量,因而不发光。接着由第一电子激发态的最低振动能

* 收稿日期:2003-07-20

作者简介:刘阳春(1974-),女,黑龙江宁安人,硕士生,主要从事水污染防治研究。

级继续下降至基态的各个不同振动能级时,则以光的形式辐射能量,这一过程所发出的光即为荧光。

1.2 定量测定依据

被测物质的荧光强度和溶液浓度之间有一定的定量关系,正是基于这一点,才实现了荧光光度法对环境样品的分析。

根据朗白—比耳定律,透射光强度与溶液浓度的关系为:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{\epsilon bc} \quad (1)$$

式中: I_0 为入射光强度; I 为透射光强度; C 为溶液中荧光物质浓度; b 为液层厚度; ϵ 为摩尔吸光系数。

$$I_0 - I = I_0(1 - 10^{-\epsilon bc}) \quad (2)$$

荧光强度 F 正比于 $(I_0 - I)$ 和荧光量子产率 φ , φ 被定义为由单个吸收光子引发的荧光量子数。

$$\varphi = \frac{\text{发射的量子数}}{\text{吸收的量子数}} \quad (3)$$

由此,可得下式:

$$F = k(I_0 - I)\varphi = KI_0(1 - e^{-2.3\epsilon bc})\varphi \quad (4)$$

式中, k 为比例常数,与荧光物质、介质、入射光波长、荧光波长等因素有关。将上式展开,得:

$$F = KI_0\varphi[2.303\epsilon bc - \frac{2.303\epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(2.303\epsilon bc)^3}{3!} - \dots] \quad (5)$$

当 $\epsilon bc \leq 0.05$ 时,式中第二项以后的各项可忽略不计,则:

$$F = k\varphi I_0 \times 2.303\epsilon bc = K'C \quad (6)$$

由此可知,在低浓度时,溶液的荧光强度与荧光物质的浓度之间成线性关系。

2 荧光分析法在水环境中的应用状况

2.1 国内用于单项指标测定的主要情况

国内在水体环境监测中应用荧光分析法,主要是用于对单项指标的测定。在无机物的荧光分析中,经常用直接荧光法进行测定的元素主要有铍、铝、硼、镓、硒、镁、锌、镉及某些稀土元素等。常采用荧光猝灭法测定的元素有氟、硫、铁、银、钴、镍、铜、钼、钨等。采用动力学荧光法进行测定的有铜、铍、铁、钴、钼、银、金、锌、铝、钛、钒、锰、铈、过氧化氢和 CN^- 离子等^[5];在有机物的荧光分析中,脂肪族有机化合物本身会发荧光的并不多,但有许多都能和某种有机试剂反应,其产物具有荧光特性,可进行荧光分析。例如,醇、肼、醛、酮、有机酸、糖类等。芳香族有机化合物因具有共轭的不饱和体系,很多都能发生荧光,如:多环芳烃、芳族硝基化合物、芳族羰基化合物、酚和醌、杂环化合物、油分等等。在这些物质的测定过程中,荧光分析法显示了它高度的灵敏性、选择性。除了这些常规的荧光分析方法外,基于有机样品的复杂性,一些新的荧光分析方法也越来越多地应用于有机物的分析,这些方法有同步荧光法、三维荧光法、导数荧光法、时间分辨荧光法、相分辨荧光法、荧光动力学法等。

如,四川师范大学的徐成刚等人建立了测定甲基汞的荧光分析方法,该方法是基于罗丹明 B 与甲基汞生成有荧光特性的化合物,在激发波长 575 nm,发射波长 590 nm 测得。方法检出限为 2 $\mu\text{g/ml}$,回收率 96% ~ 105%^[9]。荧光分析法普遍用于矿物油的测定,夏达英等人测量了青岛近岸海域表层受油污染海水的含油量为 0.01 ~ 0.22 mg/l,并对水中矿物油的特性进行了研究^[10]。冯素玲等应用荧光猝灭法测定了痕量亚硝酸根,检出限 2.7 ng/ml^[11]。兰州的赵保卫研究了以汞(II) - (2' - 羟基苯基)苯并咪唑荧光熄灭体系测定痕量硫化物的新方法。并且用于实际水样中硫化物

的测定,取得了满意的结果^[12]。

程定玺根据在醋酸介质中,痕量苯胺对溴酸钾和过氧化氢氧化罗丹明 6G 使其荧光猝灭的反应有抑制作用,建立了阻抑动力学荧光法测定痕量苯胺的新方法^[13]。樊静等用催化荧光动力学法测定了痕量甲醛,在硫酸介质中甲醛可以催化溴化钾氧化罗丹明 6G 的反应,使其荧光猝灭,据此建立了催化荧光动力学分析法测定痕量甲醛的新方法。方法检出限 $5.8 \mu\text{g/l}$,回收率在 96.0% ~ 106% 之间,结果令人满意^[14]。鲍所言用动力学荧光法测定了痕量钒的研究^[15],邵建章用动力学荧光法分析了痕量碘等^[16]。

2.2 国外荧光分析法对有机污染综合指标的测定

从我国环境质量公报可以看出,我国水环境污染以有机污染为主,而水中有机物种类繁多,组成复杂,化学稳定性差,且含量较低,有的只是痕量浓度。因此除了针对需要测定单项指标外,还必须用测定综合指标来反应水中有机物的相对含量。

现阶段对水环境中有机污染物相对含量的分析,通常是用 COD, BOD 进行测评,主要是用于表示溶解性有机物氧化所必需的氧气量。而用荧光分析进行有机物综合指标的测定,我国还未见相关的报道。日本、美国等除了用荧光分析进行单项指标的测定外,还将荧光分析法应用于水体有机物综合指标的测定。日本东芝株式会社的海贺信好与东京理科大学的角田藤则、石井忠浩用荧光分析法对流经东京和神奈川县的多摩川河进行了评价,并根据评价结果将水质划分了类别,而该类别的划分与按照传统的 COD, BOD 测定值进行的类别划分是相呼应的。由此验证了用荧光分析法对水质进行评价的可行性。另外,海贺信好,中野壮一郎等,用荧光分析法对全国各地的自来水及英国、丹麦、美国、法国、德国等国的自来水进行了分析,实验结果表明有些饮用水有较高的荧光强度,特别是在以湖泊沼泽作为饮用水源的英国、丹麦、美国,饮用水中有较高的腐殖酸。而用臭氧、活性炭净水的地方,由于臭氧的氧化、活性炭的吸附作用,腐殖酸的含量较低。并且,还通过荧光分析法分析了河流水、湖泊水、地下水、泉水、自来水,证实了腐殖酸广泛存在于这些水体中。美国的 Lisa Klapper^[21]等,也对腐殖酸进行了荧光分析。进一步研究了腐殖酸的荧光特性。

2.3 荧光分析法用于有机污染综合指标测定的理论分析

天然水体中有机物的来源主要有:(1)自然界动物、植物的尸体和碎片腐败后的产物;(2)人类生活活动的排泄物和垃圾废料;(3)工业生产过程中废弃的有机原料、材料和半成品;(4)农业生产中未被作物吸收的化肥、农药残物和牲畜家禽的粪便、废料等。水体中除了痕量的人工合成的有机物(SOCS)外,更大量存在的是以腐殖质为主的天然有机物(NOM),也称好氧有机物。腐殖质包括腐殖酸和富里酸,而绝大部分是腐殖酸。尽管构成腐殖酸的这些有机物化学结构复杂,无法确定其分子量,但腐殖酸中包含芳香族化合物的苯环,甚至还包括由两个以上的苯环构成的多环芳香族化合物,这种结构为荧光分析法进行测定奠定了基础。COD、BOD 主要是用于表示溶解性有机物氧化所必需的氧气量。而溶解性的有机物大部分是腐殖酸类。海贺信好等人根据这一特点,得到了激发波长 345 nm 发射波长 425 nm 的光谱,从而测出了腐殖酸的浓度,以此作为考察水体中有机物相对含量多少的综合指标。这值得我国从事荧光分析领域研究的工作人员的借鉴。

3 荧光法测定有机污染综合指标的优越性

采用 COD、BOD 这一综合指标来表征水体有机污染,这种方法测定起来十分费时,手续也很繁杂,不能及时监测时刻变化的水质。而且,COD 的测试受加入氧化剂的种类和浓度,反应溶液的 PH 值、反应温度和时间等条件的影响很大。BOD 的测定就更加烦琐,需历时 5 d。特别是从监测的灵敏度来比较,荧光分析法具有很高的灵敏度,其检测限可达 10 - 12。同时,它又具有荧光寿命、荧光量子产率、激发波长、发射波长等多个参数,因而又有比较好的选择性。荧光分析法有高至万分之几的^[5]。而 COD、BOD 一般都用“mg / l”的浓度来表示。荧光分析法取样量少,需任何化学试

剂,具有较高的灵敏度,测试快速、简便。从而可以更快、更准地把握时刻变化的水质,为分析工作带来方便。

参考文献:

- [1] 中国环境状况公报[M].北京:国家环保总局,1999年.
- [2] 黄秀莲,张大年,何燧原.环境分析与监测[M].北京:高等教育出版社,1991.
- [3] 海贺信好,角田藤则,石井忠浩.荧光分析法对环境水质进行评价[J].水处理技术.2001,42(10):7-12.
- [4] 海贺信好,中野壮一郎,林巧,等.净水处理工程中荧光分析法的运用[J].水处理技术.2001,42(4):1-8.
- [5] 陈国珍,黄贤智,郑朱梓,许金钩,等.荧光分析法[M].北京:科学出版社,1990.
- [6] 王琳,王宝贞.饮用水深度处理技术[M].北京:化学工业出版社.
- [7] 环境工程手册[M].北京:高等教育出版社.
- [8] 魏复盛,徐晓白,阎吉昌,等.水和废水监测分析方法指南(下册)[M].北京:中国环境科学出版社,1997.
- [9] 徐成刚,卢红,赁敦敏.甲基汞的荧光测定方法研究[J].四川师范大学学报.2000,23(4):396-398.
- [10] 夏达英,张士魁,李宝华,等.水中矿物油荧光特性试验研究[J].黄渤海海洋.2002,20(2):56-59.
- [11] 冯素玲,唐安娜,樊静.荧光分析法测定痕量亚硝酸根[J].分析实验室.2001,20(2):41-42.
- [12] 赵保卫.荧光光度法测定水样中痕量硫化物[J].中国环境监测.2001,17(3):34-35.
- [13] 程定玺,张红武.阻抑动力学荧光光度法测定苯胺[J].分析化学研究简报.2002,30(6):719-721.
- [14] 樊静,唐莞基,冯素玲,等.催化荧光动力学法测定织物中痕量甲醛[J].分析化学研究简报.2002,30(8):942-945.
- [15] 鲍所言,李书存,孟凡辉,等.动力学荧光法测定痕量钒的研究[J].光谱学与光谱分析.2002,22(2):12-14.
- [16] 邵建章.动力学荧光法分析痕量碘的研究[J].分析试验室.2002,21(4):35-37.
- [17] LISA KLAPPER, Fulvic Acid Oxidation State Detection Using Fluorescence Spectroscopy[J]. Environmental Science and Technology. 2002, 23(5): 1022-1028.

(上接第11页)

参考文献:

- [1] 陈瑞林.中国现代艺术设计史[M].长沙:湖南科技出版社,2002.
- [2] 杨永生.中国四代建筑师[M].北京:中国建筑工业出版社,2002.
- [3] 邹德依.中国现代建筑史[M].天津:天津科学技术出版社,2001.
- [4] 梁思成.中国建筑艺术图集(序)[M].天津:百花文艺出版社,1999.
- [4] 萧默.中国美术通史第7卷:中国近现代美术第八章[M].济南:山东教育出版社,1996.
- [5] 林洙.建筑师梁思成[M].天津:天津科学出版社,1996.