

机油类产品激光诱导荧光时间特性的研究*

王茜 † 魏光辉

(北京理工大学光电工程系, 北京 100081)

(2001 年 9 月 5 日收到, 2001 年 11 月 3 日收到修改稿)

介绍了一种由三倍频 Nd:YAG 激光器、单色仪、光电倍增管以及信号采集处理系统构成的激光荧光寿命测量系统及其测量原理和方法, 讨论了如何去除激发光脉冲宽度和探测系统响应速度对测量结果的影响, 并实际测量了一种应用广泛的燕山机油的荧光寿命. 本系统具有简便、快捷、准确以及成本低等优点, 适合用于未来实用化机载水面监测激光荧光雷达遥感系统中.

关键词: 激光诱导荧光, 荧光寿命, Nd:YAG 激光器, 光电倍增管

PACC: 3350, 3370F, 4255R

1. 引 言

由于激光诱导荧光的灵敏度高, 选择性好, 因此, 近几年来在环境污染监测中越来越受到重视^[1]. 水中油类污染物也可以利用激光诱导荧光技术来进行监测和鉴别. 通常, 是通过测量油类的激光诱导荧光光谱, 利用荧光谱的不同强度和形状来鉴别是否存在油类污染物以及油的种类^[2-6]. 对于含有明显不同荧光基质的油, 例如, 原油、重油、精炼油等, 由于它们的激光诱导荧光谱明显不同, 这种方法是比较有效的. 但对于所含荧光基质类似的油, 由于其激光诱导荧光谱非常类似, 难以利用荧光谱分布来区分^[7]. 这时就需利用其激光诱导荧光的时间特性来加以判别, 要测量其荧光寿命.

本文利用紫外激光脉冲作为激励源, 光电倍增管作为光探测器, 测量了一种应用比较广泛的机油——燕山机油的荧光谱衰减曲线, 并给出了去除激发光脉冲宽度和探测系统响应速度影响后实际的荧光谱衰减曲线和荧光寿命. 利用光电倍增管作探测器可得到荧光随时间的衰减曲线, 采用光电倍增管阵列也可测量荧光光谱分布曲线. 此外, 用光电倍增管作探测器可以对探测信号进行调制滤波, 从而减小背景的干扰. 光电倍增管还具有成本低的优点, 因此, 是未来实用化机载水面监测激光荧光雷达遥感

系统的理想探测器.

2. 测量原理

当某种物质被一束激光激发后, 该物质的分子吸收能量后从基态跃迁到某一激发态上, 再以辐射跃迁的形式发出荧光回到基态. 当激发停止后, 分子的荧光强度降到激发时最大强度的 $\frac{1}{e}$ 所需的时间称为荧光寿命. 根据爱因斯坦公式, 若荧光分子是单组分化合物, 其从激发态到基态的变化可以用指数衰减定律来描述, 即荧光强度曲线随时间呈单指数衰减形式

$$F(t) = F_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1)$$

其中, $F(t)$ 是 t 时刻的荧光强度, F_0 是初始时刻的荧光强度, τ 就是荧光寿命.

Fantasia 等人首先建议将荧光寿命作为表征原油特征的量^[8], Measures 等人在此基础上引入了谱寿命的概念^[9]. 定义荧光谱寿命 $\tau(\lambda)$ 为单位波长间隔内测得的荧光指数衰减时间. $\tau(\lambda)$ 与整个发射带寿命 τ 的关系为

$$\frac{1}{\tau} = \int \frac{g_f(\lambda)}{\tau(\lambda)} d\lambda / \int g_f(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

其中, $g_f(\lambda)$ 为荧光线性函数.

$\tau(\lambda)$ 的测量原理同 τ 一样, 可以测量某一波长

* 国家高技术研究发展计划 批准号 863-308-14-03(6) 资助的课题.

† 电话: 68912568, E-mail: annewang@263.net

的荧光强度随时间的衰减曲线

$$F(t, \lambda) = F_0(\lambda) e^{-t/\tau(\lambda)}, \quad (3)$$

$F(\tau, \lambda) = \frac{1}{e} F_0(\lambda)$ 所对应的时间即为 $\tau(\lambda)$ 。

在实际测量中,通常用很短的激光脉冲来激发荧光物质,采用光电倍增管来测量荧光强度衰减曲线。当激发光脉冲持续时间以及探测器响应时间与被测荧光物质的荧光寿命相比足够小时,其对荧光寿命测量结果的影响可以忽略不计。若不能满足这一条件,则需考虑激发光脉冲宽度以及探测器响应速度对测量结果的影响。此时,测量到的荧光强度随时间的变化信号可以表示为

$$f(t) = R(t) \otimes P(t) \otimes F(t) = S(t) \otimes F(t), \quad (4)$$

其中, $R(t)$ 为探测系统的响应函数, $P(t)$ 为激发光脉冲随时间的分布函数, $F(t)$ 为荧光物质本身所发出的荧光强度随时间的衰减函数。这里, $S(t) = R(t) \otimes P(t)$ 是探测系统接收激发光脉冲所产生的输出信号。这样,通过实验测得 $f(t)$ 和 $S(t)$, 由(4)式解卷积即可得到 $F(t)$ 。当测量是针对某一波长进行时,得到的是 $F(t, \lambda)$, 根据(3)式可计算出此波长的荧光寿命 $\tau(\lambda)$ 。

3. 实验系统和方法

3.1. 实验系统

实验系统主要包括激光激励源和荧光信号探测系统,原理框图如图1所示。其中,三倍频 Nd:YAG 激光器作激励源,其主要技术指标为:输出波长 355nm, 脉冲宽度 10ns, 重复频率 5Hz, 脉冲能量 10mJ。光电倍增管选用日本 Hamamatsu(滨松)公司生

产的 1P21, 其光谱响应范围 300nm—650nm, 峰值响应波长 400nm, 阳极信号上升时间 2.2ns。激光器发出 355nm 紫外激光脉冲照射到样品上, 激发样品产生荧光。荧光由光纤收集后传送到单色仪(Acton 公司制造, MS257 型)的入射狭缝上, 经单色仪分光, 再经出射狭缝投射到光电倍增管的光敏面上, 光电倍增管输出的电信号经放大后由数据采集系统转换成数字信号, 输入计算机进行数据处理。实验中所采用的样品为燕山机油, 装在本身无基底荧光的石英盒中。

3.2. 实验方法

首先测量样品的激光诱导荧光信号随波长和时间的分布曲线。转动单色仪的光栅选取一个测量波长, 然后发射一定能量的激光脉冲激发样品。样品产生的相应波长的荧光信号经光电倍增管接收后转换成电信号, 由数据采集系统转换成数字信号输入计算机, 从而获得此波长荧光强度随时间的变化曲线。由于激发光的波长为 355nm, 为避免其对荧光探测系统的影响, 在光谱仪入射狭缝前加了阻挡 355nm 激光的滤光片。因此, 荧光波长的扫描范围从 360nm 开始, 步进波长为 10nm。此外, 考虑到每次发射的激光脉冲能量会有所波动, 为了减小其对测量结果的影响, 对每次测量结果进行 16 次平均。

之后测量激发光脉冲随时间的分布曲线。将单色仪的输出波长调到 355nm, 去掉阻挡 355nm 的滤光片。移走样品盒, 让激发光脉冲通过衰减片后直接入射到单色仪的入射狭缝上。此时得到的即为激发光脉冲通过探测系统输出的信号。用此信号去解卷积通过探测系统测得的样品激光荧光信号随时间的分布曲线, 即可得到样品本身的激光荧光信号随时间的衰减曲线, 从而计算出样品的荧光寿命。

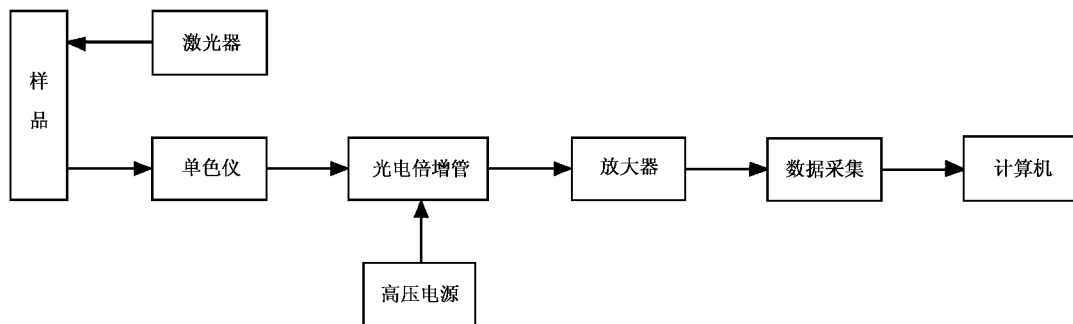


图1 激光诱导荧光信号探测系统原理框图

4. 实验结果

利用上述实验系统对燕山机油的荧光谱衰减曲线进行了测量,所得到的样品不同波长的激光荧光信号随时间的变化曲线如图 2 所示。

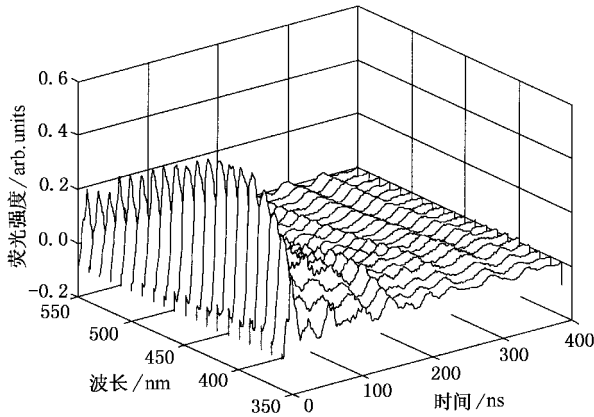


图 2 燕山机油的激光荧光信号随时间和波长的分布

由图 2 中各波长荧光时间衰减曲线的峰值可得到样品的荧光谱分布曲线^[10]。用此方法得到燕山机油的荧光发射谱同文献 [7] 中给出的轻油的荧光发射谱形状基本一致。根据文献 [7] 的报道,轻油的荧光衰减曲线可采用双指数衰减函数来拟合,即

$$F(t) = F_1 e^{-t/\tau_1} + F_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (5)$$

其中 F_1, F_2, τ_1, τ_2 分别为轻油中两种组分的初始荧光强度和荧光寿命。

以峰值波长 410nm 荧光衰减曲线为例,如图 3 所示,其中离散数据点为实验结果,实线为数值拟合的结果。实验数据采用非线性最小平方拟合,拟合函数为双指数形式,拟合质量通过 χ^2 判据来评价。两种组分的荧光寿命分别为 $11.4 \pm 0.6\text{ns}$ 和 $104.3 \pm 1.6\text{ns}$ 。需要指出的是,这是在未去除激发光脉冲宽度以及探测器响应速度的影响之前得到的结果。

探测系统接收激发光脉冲所产生的输出信号如图 4 所示,此信号即为激发光脉冲和探测系统响应函数卷积的结果。从测量结果可知输出信号脉冲的半宽度为 11ns。

通过实验得到探测系统接收荧光信号输出的波形以及接收激发光脉冲输出的波形,利用(4)式即可解卷积得到荧光物质本身的激光荧光信号随时间的衰减函数,结果如图 5 所示,其中离散数据点为解卷积结果,实线为数值拟合的结果。由拟合结果可知两

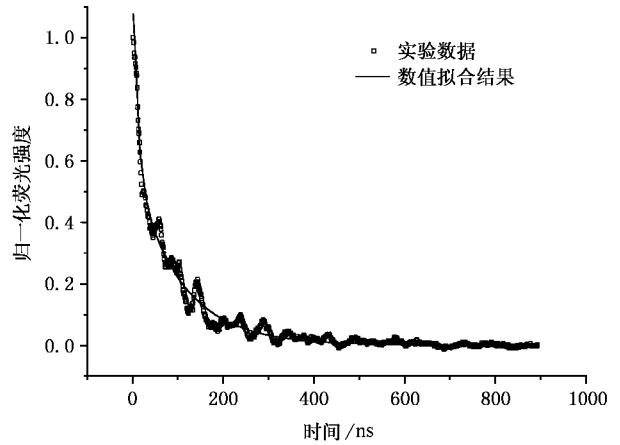


图 3 燕山机油的 410nm 荧光衰减曲线

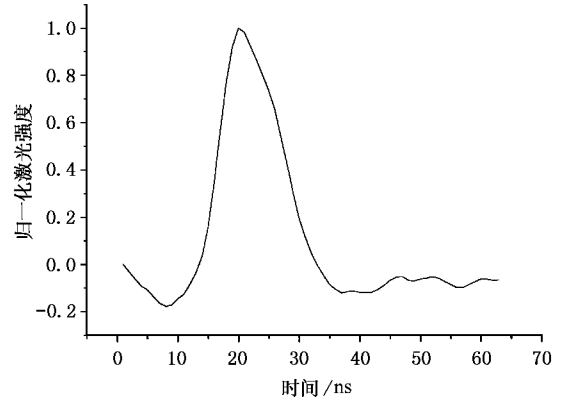


图 4 探测系统输出的激发光脉冲波形

种组分的 410nm 荧光寿命分别为 $2.62 \pm 0.16\text{ns}$ 和 $97.8 \pm 0.9\text{ns}$ 。此结果接近文献 [7] 中所报道的轻油的荧光寿命,只是由于轻油的种类以及所测的荧光波长不同,数值上有所差别。因此,利用这种方法测量油类物质的荧光寿命是可行的。

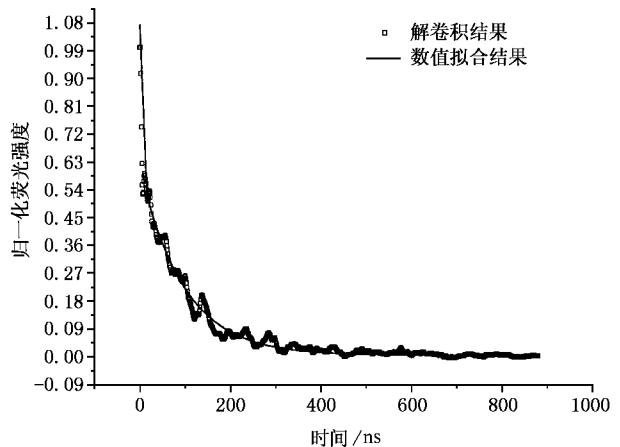


图 5 解卷积后得到的燕山机油 410nm 荧光衰减曲线

5. 结 论

利用本文给出的三倍频 Nd:YAG 激光器和光电倍增管系统可以比较准确地测量物质的激光荧光寿命. 通过单色仪选择测量波长, 可以得到样品的激光荧光光谱维和时间维的三维分布图像. 分析每一荧光波长的时间特性曲线, 通过解卷积的方法可以

去除激发光脉冲宽度以及探测系统时间响应特性的影响, 得到该波长样品的实际荧光寿命. 以此为根据可进行油类污染物种类的鉴别.

这种方法具有简便、快速、准确以及成本低的优点, 适合用于未来实用化机载水面监测激光荧光雷达遥感系统.

作者感谢阎吉祥教授和李家泽教授的帮助, 以及何漪、刘杰和于常青同学在实验中的帮助.

- [1] Cui Z F, Chen D, Feng E Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2151 (in Chinese) 崔执凤、陈 东、凤尔银等 2000 物理学报 **49** 2151]
- [2] Saito Y, Kanoh M and Hatake K 1998 *Appl. Opt.* **37** 431
- [3] Chudyk W, Carrabba M and Kenny J 1985 *Anal. Chem.* **57** 1237
- [4] Bublitz J, Dickenhausen M and Gratz M 1995 *Appl. Opt.* **34** 3223
- [5] Abramov I, Yeremin V and Lobov L 1997 *Atmos. Oceanic Phys.* **13** 232

- [6] Theriault G and Newbery R 1992 *J. Andrews SPIE* **1796** 115
- [7] Rayner D M and Szabo A G 1978 *Appl. Opt.* **17** 1624
- [8] Fantasia J F, Hard T M and Ingrao H G 1971 *DOT/Transportation Systems Center U S Coast Guard, Report TSC-USCG-71-7*
- [9] Measures R M, Garleck J, Houston W R *et al* 1975 *J. Remote Sensing* **1** 95
- [10] Wang Q Q and Wei G H 2001 *Acta Photon. Sin.* **30** 1289 (in Chinese) 王茜、魏光辉 2001 光子学报 **30** 1289]

Study on the time characteristic of the laser-induced fluorescence of engine oil^{*}

Wang Qian-Qian Wei Guang-Hui

(Department of Opto-Electronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 5 September 2001 ; revised manuscript received 3 November 2001)

Abstract

In this paper, an experiment system, which is composed of an ultraviolet laser pulse generator, a spectrometer, a photomultiplier tube (PMT), and a signal processing system, is demonstrated for measuring the time characteristic of laser-induced fluorescence of engine oil. The measurement theory is analyzed, and the way to measure the time-resolved fluorescent spectra and the fluorescent life-time is proposed. The time-resolved fluorescent spectra and the fluorescent life-time of a kind of widely-used engine oil named YanshanTM engine oil are measured.

Keywords : laser induced fluorescence, fluorescent life-time, Nd:YAG laser, photomultiplier

PACC : 3350, 3370F, 4255R

* Project supported by the National High Technology Program of China (863-308-14-03(6)).