

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0617-04

便携式光电水质分析仪*

张敏明 刘德明 余敦录

(华中科技大学光电子工程系, 武汉 430074)

提要 根据光电比色原理设计研制了便携式光电水质分析仪,介绍了仪器的工作原理以及硬件系统和软件系统的设计方法,讨论了与传统仪器的对比测试实验结果和误差,分析表明仪器达到中大型精密分析设备的测试性能。

关键词 比色, 水质检测, 便携

中图分类号 TN249 文献标识码 A

Portable Colorimeter

ZHANG Min-ming LIU De-ming YU Dun-lu

(Department of Optoelectronics Engineering, HUST, Wuhan 430074)

Abstract A portable colorimeter is developed based on colorimetry. The principle of the instrument, the basic structure and the overall design of hardware and software system are described. The performance of the instrument is tested and compared with the traditional one. The results show that the portable colorimeter achieves the performance of the exact instruments.

Key words colorimetry; water quality analysis; portable

1 引言

随着国家对水资源的保护和污染防治越来越重视,各级环保部门和企业对水质监测的需求日益增长。在发达国家和地区,现场直读型仪器已广泛应用,但目前我国的水质监测基本上处于现场采样、实验室分析阶段,测试仪器以手动、半自动为主。我国政府1999年和2000年连续两年把开发拥有自主知识产权的便携式智能水质分析仪器列为科技部当前优先发展的高技术产业化重点领域。

目前常用水质分析方法有重量法、容量法、分光光度法、荧光光度法、原子吸收法、原子荧光、电极法等。由于分光光度分析过程不需加热蒸发、烘干,不需电离,不需高温高压;其次,光度分析中的比色法光路结构紧凑,分离光学器件少,且测试光为分立波长,采用适当的设计非常适合便携化设计要求。

2 光吸收基本定律^[1]

当一束平行单色光通过任何均匀、非散射的固

体、液体或气体介质时,光的一部分被吸收,一部分透过介质,一部分被器皿的表面反射。设入射光强为 I'_0 ,吸收光强为 I_a ,透过光强为 I_t ,反射光强为 I_r 。在吸光光度分析中,通常将样品和空白溶液置于同样质料和厚度的吸收池中,然后让光强为 I'_0 的单色光分别通过吸收池,再测量 I_t 。因此,反射光强度基本上是不变的。上式可简化为

$$I_0 = I_a + I_t \quad (1)$$

透过光强 I_t 与入射光强 I_0 的比值称为透光度或透光率,用 T 表示

$$T = I_t/I_0 \quad (2)$$

光吸收定律[布格(Bouguer)-朗伯(Lambert)-比耳(Beer)定律]

$$A = \log(I_0/I_t) = \log(1/T) = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (3)$$

其中 A 为吸光度, b 为吸收层厚度(cm), C 为吸收物的浓度(M), ϵ 为摩尔吸光系数($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

3 光电比色检测

常用单光路分光光度仪和光电比色仪工作原理图如图1所示。

* 国家科学仪器科技攻关计划(96-A23-02-14)资助课题。

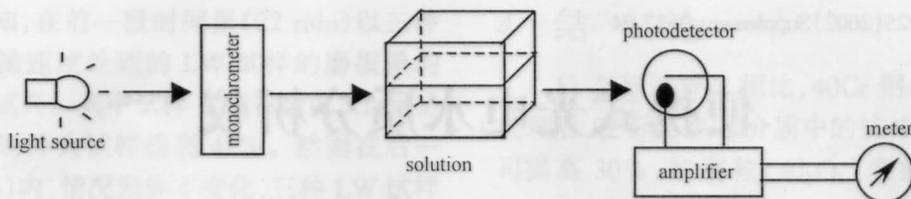


图1 常用比色计工作原理图

Fig.1 Principle diagram of common colorimeter

测量方法:根据显色反应特性由单色器选择相应入射波长,然后先在比色皿中放入空白溶液,由测量仪表记录出射光强 I_b , 再在比色皿中放入试样,重新记录出射光强 I_s , 显然,透光率 $T = I_s/I_b$, 从而推算出吸光度 A 。

在测试条件一定时,(3)式中的摩尔吸光系数 ϵ 和吸光层厚度 b 是常量,因此吸光度 A 正比于吸收物浓度 C , 这样得到一条工作曲线如图2所示。

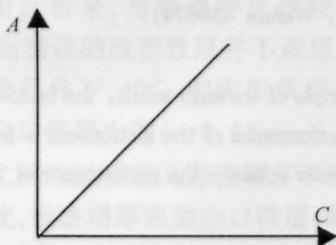


图2 工作曲线

Fig.2 Calibration curve

4 便携式光电水质分析仪的研制

根据比色原理,结合微处理器技术,研制出了“蓝光”便携式智能光电水质分析仪(以下简称“蓝光分析仪”)的实验样机。样机外观尺寸为 $210\text{ mm} \times 125\text{ mm} \times 70\text{ mm}$, 重约 1 kg , 充电电池供电,连续工作时间约 10 h , 这些特性适合仪器的便携应用。

4.1 光路系统

1) 单色器

作为便携化光电分析仪器,在原理结构上由于市场目标及成本已定位,可调谐激光与光声调制原理由于技术的工业成熟度及成本等方面目前不及光栅单色器,而作为便携需要,光栅单色器复杂精密的光路结构明显比不上滤光片适用。本仪器采用了6个滤光片,其中心波长分别为 420 nm 、 460 nm 、 510 nm 、 530 nm 、 570 nm 和 605 nm , 带宽 $\pm 5\text{ nm}$ 。测试时由微处理器控制步进电机驱动嵌有滤光片组的滤光片盘进行自动定位选择。

2) 光源

采用新型宽谱冷光源代替传统的钨灯,其工作

电流远小于钨灯,发热量极小,发光光强迅速稳定。

3) 测光方案

仪器采用单光路方案。在设计目标确定的性能要求下,单光束直流测量的简洁、可靠、低成本方面的优点明显超过双光束和一路半测光方案。作为补偿,仪器采用了光源反馈恒流单元、数据平均处理等措施减小单光路测试固有的系统误差。

4.2 电路系统

1) 微控制器部分

以51系列单片机为核心,扩展一片I2C总线的AT24C16作为数据存储;显示器采用 128×128 点阵的图形LCD模块;配置RS232串口与微机通信或直接连接微型打印机打印测试结果。电源模块采用充电电池和市电(带适配器)供电,内嵌自动充电模块。

2) 信号检测和处理部分

系统采用硅光电池为探测器。二极管阵列方案虽有高速测量及数据处理方面优势,但针对传统分析用分光市场定位用武之地有限,而在精度、生产基础方面不如真空光电器件及半导体光电器件,且成本略高,因此无需采用二极管阵列方案,后两者间硅光电池体积小、供电简单,在便携应用中的优势显而易见。

A/D采用分立元件构成的多通道12 bit双积分型转换器。量程可调、精度可调是采用分立元件的最大优点;由于短波长光强远小于长波长入射光强,系统采用了两组积分常数,以提高短波长测试的精度。

4.3 软件系统

1) 标准工作曲线

在理想状况下, $A \propto C$ 。在实际应用中,考虑到51系列单片机的运算性能,采用线性函数对标准试样的测试结果进行拟合定标

$$A = d + K \cdot C \quad (4)$$

定标工作完成后将 d 和 K 值写入存储器,在实际测试时微处理器将根据 A 值计算出 C 。

2) 程序设计^[2]

根据实际应用的要求,主要设计了以下若干子程序:

- 初始化、图形 LCD 多级汉字菜单界面、键盘处理子程序;
- 12 bit A/D 转换与处理程序,实际测试精度达到 10 位(1/1024);
- 工作曲线的测量、计算子程序;
- 滤光片自动定位选择子程序;
- 测试数据分类存储、打印与微机通信子程序;
- 系统抗干扰、低功耗软件功能设计。

5 样机性能测试结果和分析

5.1 测试方法

在室温下配置浓度分别为 0.2 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、8 mg/L 的一系列六价铬标准浓度溶液。在 722 型分光光度计 510 nm 波长处用空白溶液 ($T_0 = 100\%$) 调零,用 10 mm 比色皿测定上述标准系列溶液的吸光度,绘制的工作曲线如图 3 所示。在“蓝光”分析仪上,选用 3# 滤光片(中心波长 = 510 nm),同样用空白溶液 ($T_0 = 100\%$) 调零,用直径 21 mm 的比色管测定吸光度并绘制工作曲线如图 4 所示。

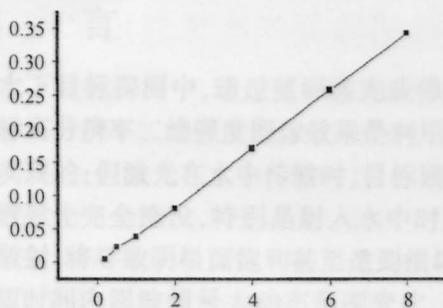


图 3 722 分光光度计工作曲线

Fig. 3 Calibration curve of 722 spectrophotometer

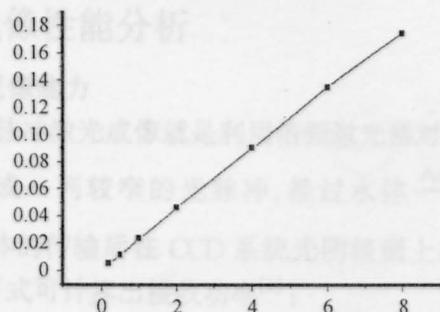


图 4 “蓝光”分析仪工作曲线

Fig. 4 Calibration curve of “blue” analyzer

5.2 误差分析

分别对两组数据(C_S, C_{0i})和(C_S, C_{1i}) ($i = 1,$

2,3,4,5,6)作线性拟合,得到各自的拟合曲线方程(5)、(6)

$$A_0 = -0.00344 + 0.0433 \cdot C_0 \quad (5)$$

$$A_1 = -0.00214 + 0.02175 \cdot C_0 \quad (6)$$

然后分别将 A_{0i} 和 A_{1i} 代入(5)、(6)式计算得到 C_{0i} 和 C_{1i} ,再根据(7)式计算浓度 C 的相对误差 ΔC_{0i} 和 ΔC_{1i}

$$\Delta C_{ji} = \frac{C_{ji} - C_S}{C_S} \times 100\%$$

$$(j = 0, 1; i = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (7)$$

测试和计算数据如表 1 所示。

表 1

Table 1

No. i	Standard concentration $C_S/10^{-6}$	722 colorimeter		
		A_{0i}	C_{0i}	$\Delta C_{0i}/\%$
1	0.2	0.004	0.172	-14.0
2	0.5	0.021	0.564	12.8
3	1.0	0.038	0.957	4.3
4	2.0	0.081	1.95	2.5
5	4.0	0.171	4.02	0.5
6	6.0	0.258	6.04	0.7
7	8.0	0.342	7.98	0.3

No. i	Standard concentration $C_S/10^{-6}$	Blue light colorimeter		
		A_{1i}	C_{1i}	$\Delta C_{1i}/\%$
1	0.2	0.006	0.177	-11.5
2	0.5	0.012	0.453	-9.3
3	1.0	0.023	0.959	-4.1
4	2.0	0.046	2.017	0.9
5	4.0	0.090	4.039	0.9
6	6.0	0.135	6.109	1.8
7	8.0	0.174	7.901	-1.2

假设 $A_{ji} = d_j + K_j \cdot C_{ji}$ ($j = 0, 1; i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), 则有

$$\Delta C_{ji} = \frac{\Delta A_{ji}}{S_{Si} \times K_j} \times 100\% \quad (8)$$

由于两种分析仪的吸光度 A 读数精确到 0.001, 由读数四舍五入引入的截断误差 ΔC_{ji}^* 如表 2。

表 2

Table 2

Item	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta C_{0i}^*/\%$	11.5	4.6	2.3	1.2	0.6	0.4	0.3
$\Delta C_{1i}^*/\%$	23.0	9.2	4.6	2.3	1.2	0.8	0.6

显然,表 1 中异常误差项 $\Delta C_{01}, \Delta C_{02}, \Delta C_{11}$ 和

ΔC_{12} 主要是数据读数的截断误差引起的。

6 结 论

“蓝光”便携式水质分析仪具有以下特点和优势:

1) 主机微型化,测试和分析过程自动化;精度高:透过率 T 的分辨率为 0.1%,测试数据精度为 1%;测试速度快;测试结果(物质浓度、吸光度)可直接显示,非常方便水质分析的现场应用;

2) 模块化结构设计,功能齐全,具有灵活的用户定制特性。仪器由光学模块、检测模块、输入输出模块、电源模块和软件系统五个主要部分构成。根据用户需要简化光学模块和软件可以方便的实现仪

器定制。允许用户增删测试项目、自行定义新项目,并且所有操作由中文菜单引导完成;

3) 数据分析模型具有更大的灵活性,可以根据实际情况即时调整浓度因子或者自定义测试项目,提高测试结果的准确性;

4) 设计和实现过程贯彻产品化设计思路,小型化、轻量化、接口标准化,设计工艺化、模块化、少加工、易质控、易装配、易装运、易维护,批量制造成本低。

参考文献

- 1 武汉大学. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 1993
- 2 李 华. MCS-51 系列单片机实用接口技术. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999

物质名称	测试范围	测试精度	测试速度
氨氮	0.01-100.0	±0.5%	10s
亚硝酸盐氮	0.01-100.0	±0.5%	10s
硝酸盐氮	0.01-100.0	±0.5%	10s
总氮	0.01-100.0	±0.5%	10s
总磷	0.01-100.0	±0.5%	10s
总有机碳	0.01-100.0	±0.5%	10s
溶解氧	0.0-20.0	±0.2%	10s
电导率	0.0-1000.0	±0.5%	10s
浊度	0.0-100.0	±0.5%	10s
温度	0.0-50.0	±0.1℃	10s

$$(8) \Delta C_{12} = \frac{\Delta A}{A} \times \frac{1}{K} \times \frac{1}{2} = \Delta C$$

由 100 D 的分辨率可知, 最大误差为 0.001, 由式 (8) 可知, ΔC_{12} 主要取决于 $\Delta A/A$ 的精度。

Table 1. Test range, accuracy, and speed of various parameters.

参数	测试范围	测试精度	测试速度
氨氮	0.01-100.0	±0.5%	10s
亚硝酸盐氮	0.01-100.0	±0.5%	10s
硝酸盐氮	0.01-100.0	±0.5%	10s
总氮	0.01-100.0	±0.5%	10s
总磷	0.01-100.0	±0.5%	10s
总有机碳	0.01-100.0	±0.5%	10s
溶解氧	0.0-20.0	±0.2%	10s
电导率	0.0-1000.0	±0.5%	10s
浊度	0.0-100.0	±0.5%	10s
温度	0.0-50.0	±0.1℃	10s

3. 实验系统及某些关键技术

实验中, 光源为 405 nm 的蓝色 LED 光源, 发射的光由光学系统接收, 经过光栅分光后变成光栅, 经透镜聚焦到光电倍增管的电子倍增管上, 经光电倍增管放大后, 形成一定的脉冲信号, 经光子计数器计数, 并经过 A/D 转换, 由单片机控制, 经串口通信, 将数据传送到 PC 机上, 由 PC 机进行数据处理和显示。



Fig. 1. Relationship between concentration and absorbance. The graph shows a linear trend, indicating that absorbance is directly proportional to concentration.