

微型分光光度计的研制及其在六价铬水质 在线分析仪中的应用

卢欣春*, 袁颖华, 孙颖奇, 赵舒迪, 罗勇钢

南瑞集团(国网电力科学研究院)有限公司, 江苏 南京 211000

摘要 基于交叉非对称式 Czerny-Turner 系统, 研制了一种宽光谱、高分辨率的微型分光光度计。采用三次多项式拟合的方法对该分光光度计进行波长标定, 测得其相对波长误差小于 0.1 nm。采用该分光光度计搭建一套实验测量系统, 并配制显色剂与六价铬标准溶液, 测试该系统的性能。结果表明: 该分光光度计能够满足六价铬水质在线分析仪的应用需求, 为实现高精度、多波长水质参数在线监测提供了解决方案。

关键词 光学设计; 水质监测; 分光光度计; 波长标定; 光谱分辨率

中图分类号 O433.1; TH744.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.122201

Development of Micro-Spectrophotometer and Its Application in Online Hexavalent Chromium Water Quality Monitoring Instrument

Lu Xinchun*, Yuan Yinghua, Sun Yingqi, Zhao Shudi, Luo Yonggang

NARI Group Corporation/State Grid Electric Power Research Institute, Nanjing, Jiangsu 211000, China

Abstract A high resolution wide-spectral micro-spectrophotometer is developed based on the asymmetrical cross Czerny-Turner system. The wavelength of this spectrophotometer is calibrated by the three polynomial fitting method, and the relative error of wavelength calibration is less than 0.1 nm. This spectrophotometer is used to set up an experimental measurement system, and the chromogenic agent and the standard chromium solution are formulated to test the performances of this system. The results show that this spectrophotometer can meet the application requirements of the online monitoring of hexavalent chromium water quality, which provides a solution for realizing high-precision, multi-wavelength water quality parameter online monitoring.

Key words optical design; water quality monitoring; spectrophotometer; wavelength calibration; spectral resolution

OCIS codes 220.3620; 300.6190

1 引言

随着我国经济的高速发展以及工业化、城镇化的深入推进, 水污染程度不断加剧, 国民的生产和生活用水安全受到威胁, 水质在线自动监测与水环境治理正日益成为政府及社会的关注焦点。现有的在线分析仪通常是基于光电比色法, 采用单波长的 LED (发光二极管) 发射器与接收器对通过样品池的样品进行测量分析, 其测量波长单一, 无法实现多波长水质参数监测^[1]。此外, LED 光源存在一定的谱线宽

度, 其发射光谱实为一窄波段的谱带, 在光学测量中会引入非特征谱线的干扰, 测量精度低^[2]。而分光光度法监测参数不同, 水样在显色反应后的光谱特征也会不同, 通过测得的吸光度值可获知水样中对应污染物的含量高低, 可实现多波长水质参数监测, 且测量精度高^[3-5]。目前基于分光光度法的分光光度计一般采用步进电机驱动分光元件对波长进行扫描, 其体积和质量较大, 功耗大、造价高, 无法实现在线监测^[6]。

针对上述问题, 本文基于交叉非对称式 Czerny-Turner 系统, 研制一种微型化、宽波段、高分辨率的

收稿日期: 2018-04-10; 修回日期: 2018-05-18; 录用日期: 2018-07-05

基金项目: 江苏省省级现代服务业发展专项引导资金(JS10006)

* E-mail: luxinchun@sgepri.sgcc.com.cn

分光光度计,并将其应用于六价铬水质在线分析仪中,对不同浓度的六价铬标准溶液进行测量及分析。结果表明,该光度计可实现对水样六价铬含量的监测,可为多波长水质参数监测提供高效便捷的解决方案。

2 微型分光光度计

所设计的微型分光光度计由光栅分光系统和信

号采集处理系统两大部分组成。光栅分光系统将经光纤导入的复合光分解为各种不同波长的单色光,并垂直聚焦于 CCD(电荷耦合元件)探测器上,ARM(advanced RISC machines)处理器产生驱动 CCD 的时序信号,将光信号转换成电信号,信号经滤波放大后再经模拟数字(A/D)转换器转换,最后通过 USB 口传送给计算机(PC),具体设计框图如图 1 所示。

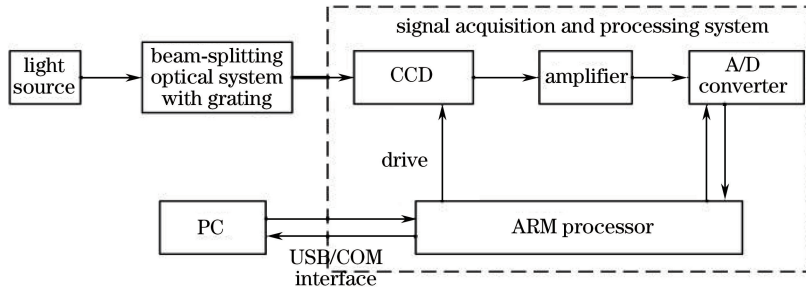


图 1 分光光度计设计框图

Fig. 1 Design diagram of spectrophotometer

2.1 光路设计

图 2 为基于交叉非对称式 Czerny-Turner 结构设计的微型分光光度计的光学系统。该结构采用交叉式光路,使系统结构紧凑,避免二次和多次衍射,易于控制杂散光,且有效地减小了体积,有利于实现系统微型化^[7-8]。图 2 中,S 为入射狭缝, M_1 为准直镜,G 为光栅, M_2 为聚焦镜。表 1 为该光学系统的具体结构参数。所设计系统的光谱分辨率可达到 1.5 nm,谱面宽度为 16.5 mm,光谱范围为 200~900 nm,谱线宽度约为 35.4 μm 。光电探测选用实验室现有的 TOSHIBA 公司的 TCD1304AP 线阵 CCD 探测器,该探测器的像元尺寸为 8 μm (光谱方向) \times 200 μm ,像元数为 3648 个,像元分辨率小于 35.4 μm ,谱面宽度大于 16.5 mm,且在探测器表面镀紫外增强膜,可使其光谱响应范围由 400~1100 nm 延伸至紫外谱段,该探测器完全满足分光系统的设计指标要求。

表 1 分光系统的结构参数

Table 1 Structural parameters of beam splitting system

Surface type	Radius / mm	Thickness / mm	Tilt / ($^{\circ}$)
S		40.0	
M_1	80.0	35.0	8
G	Infinity	37.5	18
M_2	152.4	65.0	28

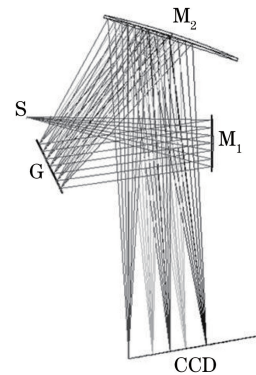


图 2 微型分光光度计的光学系统结构图

Fig. 2 Structural diagram of optical system of micro-spectrophotometer

为验证系统的光谱分辨率是否达到设计指标,分别在 200,400,550,700,900 nm 处各取 5 个波长间隔为 1.5 nm 的光波,相应的点列图如图 3 所示。

根据瑞利判据,由图 3 可知,分光系统完全可以分辨 5 个典型的波长处波长相差 1.5 nm 的各个波,900 nm 处的光谱分辨率略低于其他波段。虽然设计时为了提高系统的分辨率,牺牲了非色散方向的像质,使得非色散方向上存在像散,但像散并不影响光谱分辨率,仅会造成能量的浪费,在实际使用时可通过提高积分时间弥补^[9-10]。

采用 ZEMAX 软件,调整像面位置作为补偿,模拟装调过程中的调焦,对分光系统进行公差分析,得到的公差分配结果如表 2 所示。

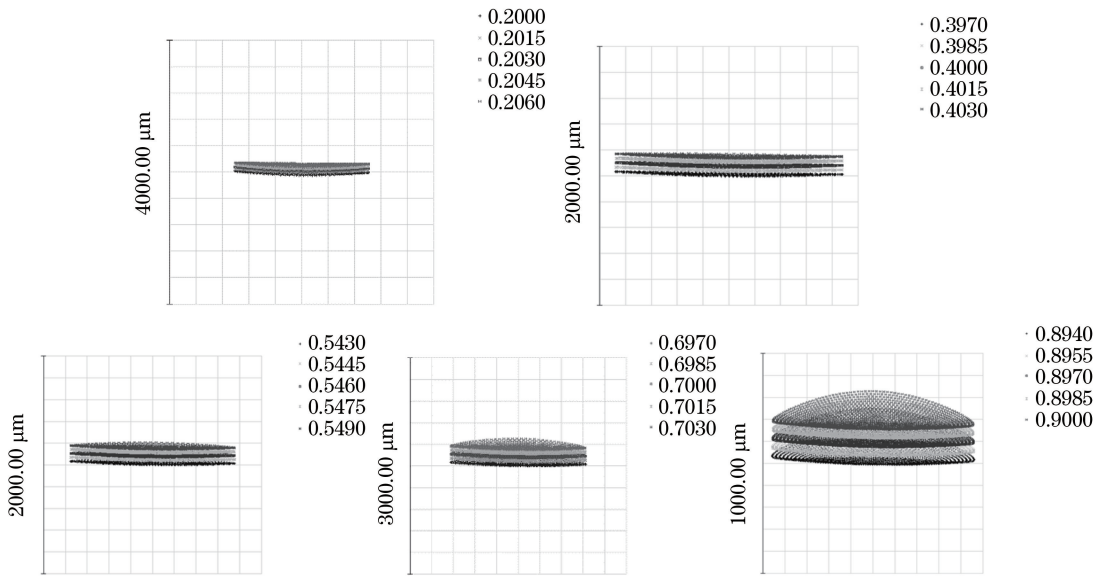


图3 系统点列图。(a) 200 nm;(b) 400 nm;(c) 550 nm;(d) 700 nm;(e) 900 nm

Fig. 3 Spot diagrams of system. (a) 200 nm; (b) 400 nm; (c) 550 nm; (d) 700 nm; (e) 900 nm

表2 分光光度计的公差分配

Table 2 Tolerance distributions of spectrophotometer

Tolerance type	M_1	M_1 to G	G	G to M_2	M_2
Index tolerance Δn	2C		2C		2C
Abbe tolerance ΔV	2C		2C		2C
Fringe tolerance N (546.1 nm)	1				1
Surface irregularity tolerance ΔN (546.1 nm)	0.5				0.5
Surface decenter tolerance /mm	0.05		0.05		0.05
Surface tilt tolerance /($'$)	1		1		1
Interval tolerance Δd /mm		0.05		0.05	
Compensator of back focus /mm			0.1		

由表2可知,该分光系统的公差分配合理,可以满足实际应用的要求,可作为后续的产品加工及装配的参考标准,用以确保产品质量。

2.2 电路设计

微型分光光度计采用线阵 CCD 探测器接收光学系统像面光谱。用电路系统采集线阵 CCD 探测器上的像面光谱,将其转换为数字信号进行存储并以一定的通讯协议与上位机进行数据交换^[11]。图4为微型分光光度计的电路系统设计框图,以线阵 CCD 探测器为核心,包括 MCU (microcontroller unit)、FPGA (field-programmable gate array)、高速模数转换器(ADC)、滤波放大、时钟 ΦM (master clock)、积分清除栅(ICG)及转移栅(SH)等功能电路。

在 4 MHz 时钟频率驱动下,CCD 探测器的像元信号移位输出频率为 1 MHz。不使用电子快门功能时,探测器的最小积分时间约为 3.8 ms。为了不影响 CCD 探测器的最小积分时间,电路系统选用

标称转换速率为 2×10^6 /s 的 16 位高速 ADC,并选用 FPGA 设计专用的高速数据采集电路。电路系统设计包含 4 MB 静态随机存取存储器(SRAM),可以缓存约 20 frame 像面光谱数据。通讯接口方面,选用 STM32 系列处理器作为电路系统,支持 USB、232/485 等通讯接口。

3 波长标定

微型分光光度计最终输出的是强度与波长的关系曲线,而光电 CCD 探测器探测到的则是各光谱光强的峰值数据与像元数之间的对应关系。为确定光度计整个光谱范围内各波长在 CCD 探测面上所在的位置,从而为光谱分析提供波长标准,需要对微型分光光度计进行波长标定,使波长与像元数一一对应^[12]。目前,分光光度计的定标通常采用三次多项式拟合的方法,其关系式为

$$\lambda_p = \lambda_0 + C_1 p + C_2 p^2 + C_3 p^3, \quad (1)$$

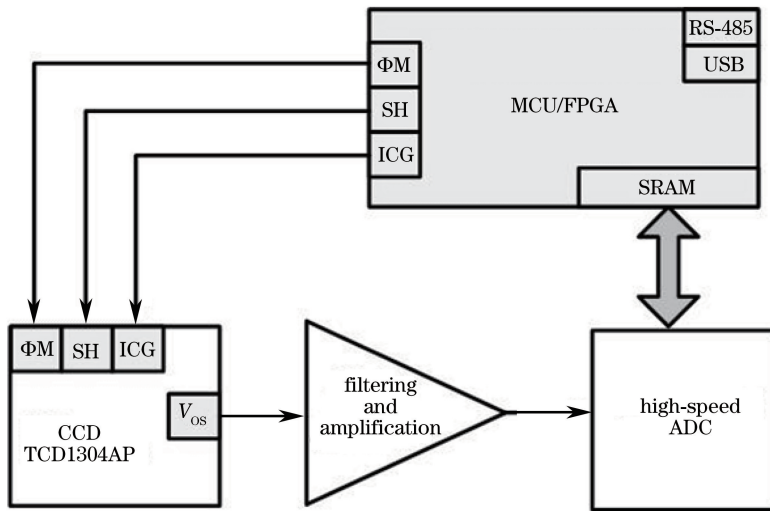


图4 微型分光光度计电路设计原理框图

Fig. 4 Schematic of circuit design for micro-spectrophotometer

式中： λ_0 为第一个像元对应的波长； C_1 、 C_2 及 C_3 为各项系数； p 为像元数。只要已知若干波长与像元对，即可得到全谱面波长与像元数的对应关系。

波长定标实验装置示意图如图5所示，主要由

校准光源、光纤、分光光度计和计算机等组成。采用美国海洋公司 HG-1 汞氩校准光源，对该光度计进行波长标定，并将得到的实测谱线与标准谱线进行对比，所得数据如表3所示。

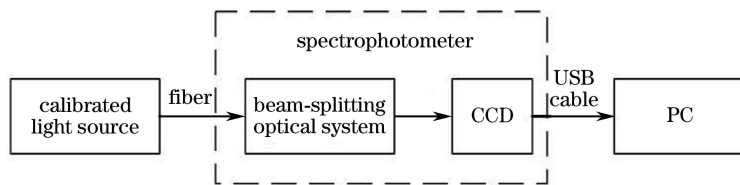


图5 波长定标实验装置示意图

Fig. 5 Schematic of wavelength calibration experimental setup

表3 波长标定数据

Table 3 Wavelength calibration data

Fitting coefficient	Pixel number	Standard wavelength /nm	Calibration wavelength /nm	Relative error /nm
-46.066926	801	253.652	253.665	0.013
0.3842309	1111	365.015	365.029	0.014
$-1.1850444 \times 10^{-5}$	1312	435.833	435.739	-0.094
$-8.4414396 \times 10^{-10}$	1633	546.074	546.105	0.031
	1731	579.066	579.150	0.084
	2087	696.543	696.534	-0.009
	2296	763.511	763.439	-0.072
	2581	852.144	852.177	0.033

由表3可知，标定之后的实测光谱波长与标准光谱波长之间的最大误差不超过0.1 nm，图6为标定后校准光源的光谱图，由图6可知，该光度计还存在较多的高阶光谱，可以通过镀膜处理消除高阶光谱。

光谱分辨率是影响分光光度计定量分析误差的主要因素之一，也是衡量仪器性能的重要参数。选

用国家标准^[13-14]中规定的546.07 nm这一波长特征谱线进行光谱分辨率测量，并从光谱图中找到其特征峰最大强度值一半处所对应的两个波长值，分别为545.4 nm和546.4 nm，如图7所示。由图7可知，待测分光系统在该点的光谱带宽为1.0 nm，满足系统技术指标的要求。

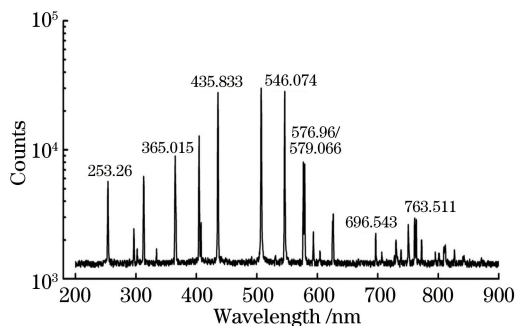


图6 校准光源光谱图

Fig. 6 Spectrogram of calibration light source

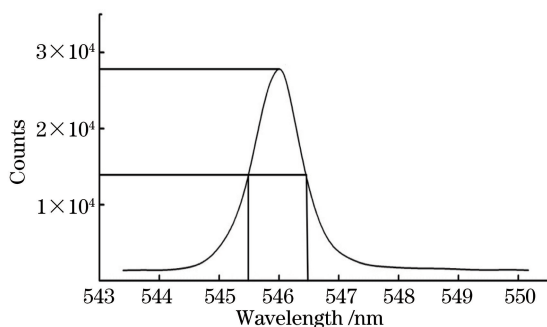


图7 分辨率测试光谱图

Fig. 7 Spectrum of resolution testing

4 实验及分析

将该光度计应用于六价铬水质在线分析仪中,图8为其测量系统示意框图。分析仪主要由电气控制模块、顺序注射模块、光度计、样品池、光源及废液池构成。电气控制模块控制水样、标液、显色剂分别

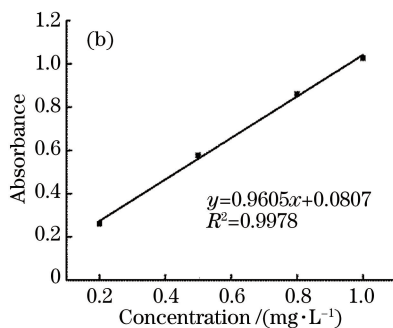
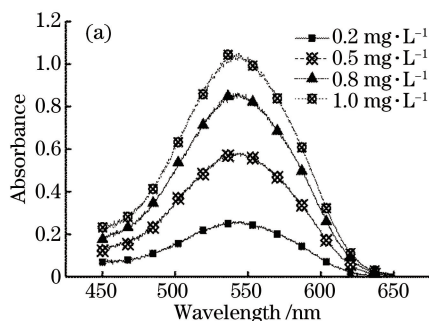


图9 六价铬水质在线分析测量系统工作曲线。(a)吸光度曲线;(b)线性拟合曲线

Fig. 9 Working curves of online hexavalent chromium water quality monitoring system.

(a) Absorbance curves; (b) linear fitting curve

由图9(b)可知,当六价铬溶液的质量浓度范围为 $0.04\sim 1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,测量系统所测得的吸光度线性相关系数 R^2 为0.9978。即设计的微型分光光度计可应用于六价铬水质在线分析仪中,实现对水样中六价铬含量的监测。

通过顺序注射模块进入样品池待测;光源发出的光经光纤入射至样品池,被待测水样吸收后经光纤入射至微型分光光度计;分光测量后,光度计将数据上传至电气控制模块中进行数据储存与处理;测量结束后,废液经由顺序注射模块排至废液池中^[6]。

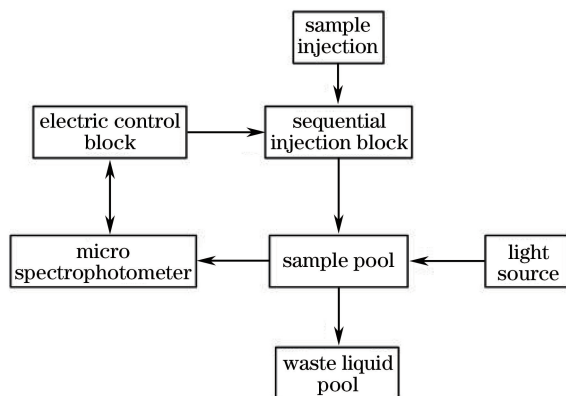


图8 六价铬水质在线监测系统示意图

Fig. 8 Schematic of online hexavalent chromium water quality monitoring system

配制六价铬标准溶液、混合酸与显色剂,可以通过测量不同浓度的六价铬标准溶液经显色反应后的吸光度值来评价微型分光光度计在线监测的可行性。图9为六价铬水质在线分析测量系统对不同浓度六价铬标准溶液的测量结果,图9(a)为不同浓度六价铬标准溶液所对应的吸光度曲线。将其浓度与吸光度值一一对应,可得到该测量系统的线性特性曲线,如图9(b)所示。利用该特性曲线,根据被测样品的吸光度值,即可推算出该样品的浓度。

5 结论

基于交叉非对称式 Czerny-Turner 系统,研制了一种宽光谱、高分辨率的微型分光光度计,具有结构紧凑(整机长宽高为 $80\text{ mm}\times 45\text{ mm}\times 26\text{ mm}$),

波段范围宽(200~900 nm),分辨率高(1.0 nm)等特点。采用三次多项式拟合的方法对光度计进行波长标定,测得系统的相对波长误差小于0.1 nm。将所设计的微型分光光度计应用于六价铬水质在线分析仪中,对不同浓度的六价铬标准溶液进行了测量及分析。结果表明,该光度计满足六价铬水质在线分析仪的测量要求,可实现对水样中六价铬含量的监测。后续可进一步扩展仪器功能,实现多参数的水质监测。

参 考 文 献

- [1] Sun Y Q, Luo Y G, Zhao S D, *et al.* Application and experimental study on fiber optical spectrometer for online water quality monitoring instrument of hexavalent chromium [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2016(6): 109-113.
孙颖奇, 罗勇钢, 赵舒迪, 等. 光纤光谱仪在六价铬水质在线监测仪中的应用与实验研究[J]. *现代科学仪器*, 2016(6): 109-113.
- [2] Li C H. UV-Vis spectrophotometer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 97.
李昌厚. 紫外可见分光光度计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 97.
- [3] Liu J, Feng P, Wei B, *et al.* Design of acquisition and transmission system for water COD monitoring based on UV-VIS spectroscopy and wireless sensor networks [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(1): 013002.
刘娟, 冯鹏, 魏彪, 等. 基于WSN的紫外-可见光谱水质COD监测仪采传系统设计[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(1): 013002.
- [4] Lü Y H. Research and design of an online multi-parameter water quality analyzer based on spectrophotometric method [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2012: 15-20.
吕杨华. 基于分光光度法的多参数在线水质监测仪的研究与设计[D]. 浙江: 浙江大学, 2012: 15-20.
- [5] Guo J Z. The design of the water on-line detecting system of COD based on UV absorption [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2009: 13-16.
郭经泽. 基于UV法水质COD在线检测系统设计[D]. 天津: 河北工业大学, 2009: 13-16.
- [6] Li C, Cao W X, Cheng Y Y, *et al.* Development of a micro-fiber spectrometer and its application in measuring nutrient elements in seawater [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2010, 29(2): 12-16.
李彩, 曹文熙, 程远月, 等. 光纤光谱仪的研制及其在海水营养要素检测中的应用[J]. *热带海洋学报*, 2010, 29(2): 12-16.
- [7] Fan X G, Tang M, Wang X, *et al.* Optical system for asymmetrical crossed Czerny-Turner Raman spectrometer with high luminous flux [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(4): 0422001.
范贤光, 汤明, 王昕, 等. 高光通量交叉非对称Czerny-Turner拉曼光谱仪光学系统[J]. *光学学报*, 2016, 36(4): 0422001.
- [8] Li Q N, Qi X. Study on the spectrophotometer optical system with high resolution [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2015, 13(3): 59-63, 70.
李茜楠, 祁欣. 高分辨率分光光度计光学系统的研究[J]. *光学与光电技术*, 2015, 13(3): 59-63, 70.
- [9] Yu L, Lin G Y, Zhang Z H. Optical design of broadband advanced Wadsworth grating imaging spectrometer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(6): 0622001.
于磊, 林冠宇, 张子辉. 宽谱段改进型Wadsworth光栅型成像光谱仪光学设计[J]. *光学学报*, 2016, 36(6): 0622001.
- [10] Liu J P, Tang Y, Huang G, *et al.* Design method of optical system of improved Czerny-Turner imaging spectrometer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(3): 0322007.
刘健鹏, 唐义, 黄刚, 等. 改进型Czerny-Turner成像光谱仪光学系统设计方法[J]. *光学学报*, 2012, 32(3): 0322007.
- [11] Cheng L. Research and application of micro spectrometer system [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2008: 45-47.
程梁. 微型光谱仪系统的研究及其应用[D]. 浙江: 浙江大学, 2008: 45-47.
- [12] Xu D Y, Tong J P, Gao J X, *et al.* Fiber spectrometer optical simulation optimization and calibration [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(5): 0516003.
徐丹阳, 童建平, 高建勋, 等. 光纤光谱仪光路模拟优化及波长标定[J]. *中国激光*, 2015, 42(5): 0516003.
- [13] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. On-line ultraviolet/visible spectrum analyzer: GB/T 25481-2010 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理

委员会. 在线紫外/可见分光光谱分析仪: GB/T 25481-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

- [14] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Ultraviolet, visible, near-infrared

spectrophotometers: JJG178-2007[S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2008.

国家质量监督检验检疫总局. 紫外、可见、近红外分光光度计检定规程: JJG178-2007[S]. 北京: 中国计量出版社, 2008.