

可见分光光度计及化学需氧量检测系统的研究

李茜楠 祁欣

(北京化工大学理学院 环境有害化学物质分析北京市重点实验室 北京 100029)

摘要: 阐述了可见分光光度计在化学需氧量(COD)检测方向的研究方案,给出了可见分光光度计光路和电路两部分的研究方法。仪器光路采用了对称切尔尼特纳分光结构,并采用全息平面衍射闪耀光栅作为分光元件,使得检测光在光谱能量和光谱分辨率上都得到了提高。电路方面采用高速度高精度对数放大器 \log_{114} ,使得电路检测精度和响应速度得到了提高。通过对 COD 标准液的标定测量,并与 HACH-DR61000 紫外可见分光光度计进行对比,证明仪器在 COD 检测方面的系统性能和准确性稳定可靠。

关键词: 化学需氧量;切尔尼特纳系统;标定曲线

中图分类号: TP216 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.10

Study on visible spectrophotometer and chemical oxygen demand detection system

Li Qiannan¹ Qi Xin¹

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemical Analysis, Beijing 100029, China)

Abstract: This article expounds the research of the spectrophotometer used in determined the chemical oxygen demand (COD), discusses the research method of the optical system and electronic system. Optical system using symmetrical Czerny Turner system, and use the holographic plane diffraction grating as light splitting element, which improves the spectral energy and spectral resolution. Electronic systems using the high speed high accuracy logarithmic amplifier \log_{114} , improves the detecting precision and response speed. Use the COD standard solution calibration Instrument, Compared with HACH-DR6000, that proved the COD detection system's performance and accuracy are stable and reliable.

Keywords: chemical oxygen demand; Czerny-Turner system; calibration curve

1 引言

随着社会生产的发展,自然界中的水质环境日益恶化。各类水污染中,有机物污染是现在增长最快和情况最为严重的污染。其中,化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)是评价水体受有机物污染程度的重要指标,也是水质监测的一个重要项目。它指在一定的条件下,采用一定的强氧化剂处理水样时,所消耗的氧化剂的量。

目前 COD 的检测大都采用重铬酸钾硫酸回流法^[1],但这种方法的分析周期长,干扰因素多,能源浪费较为严重,且所用试剂中含有大量银盐、汞盐及铬盐,造成的二次污染严重。而分光光度法^[2]检测 COD 具有便捷、快速、廉价、环保等特点,因此,现在成为被研究的热点方法。

介绍了可见分光光度计的光学系统与光接收系统^[3]的研究过程,通过对光栅闪耀波长的选择,使其极其适合对

COD 的检测。并采用双光束接受分别作为检测光和参比光,很好的抵消了光源波动对仪器的影响,提高了仪器的稳定性。同时尽量用集成元件替代小元件实现等效功能,选用非常适合光度检测的高精度对数放大器^[4] \log_{114} ,对参比信号和检测信号进行对数处理,实现了吸光度与电压值的精确转换。最后通过与美国 HACH 公司 DR6000 紫外可见分光光度计的实验对比,可知所研究的可见分光光度计对 COD 的检测具有稳定可靠的性能。

2 可见分光光度计对 COD 检测的原理

2.1 可见分光光度计检测原理

朗伯比尔定律^[5]是光吸收的基本定律,适用于所有的电磁辐射和所有的吸光物质,包括气体、固体、液体、分子、原子和离子。朗伯比尔定律是吸光度法、比色分析法和光电比色法的定量基础。光被吸收的量正比于光程中产生

光吸收的分子数目。其式(1):

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = kcd \quad (1)$$

式中: I_0 , I 为入射光及通过样品后的透射光强度; A 为吸光度(absorbance); c 为样品浓度; d 为光程, 即盛放溶液的液槽的透光厚度; k 为光被吸收的比例系数; T 为透射比, 即透射光强度与入射光强度之比。因此, 在固定溶液层厚度和吸光系数时, 吸光度和浓度成线性关系。

2.2 光度法检测 COD 的基本原理

分光光度法检测 COD 主要原理是指在强酸性溶液中, 过量的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)在以硫酸银(Ag_2SO_4)作为催化剂的条件下, 氧化水中还原性物质, 使一定量的 Cr^{6+} 被还原为 Cr^{3+} , 于波长 610 nm 左右处, 对 Cr^{3+} 进行吸光度测定, 根据 Cr^{3+} 的量计算 COD 的浓度。

实验采用一定浓度的 COD 标准溶液进行曲线的标定, 根据相应浓度对应的吸光度值, 做出工作曲线。从而测量未知浓度的溶液时, 通过工作曲线中的吸光度即可对应出相对的溶液浓度。

3 可见分光光度计的光路研究

可见分光光度计光学系统^[6]的研究是整个仪器的核心部分, 光学系统的合理性和稳定性决定了光度计的性能指标, 因此必须重视对于光学系统的研究。分光光度计的光学系统主要分为外光路、单色器及光度室等。研究主要围绕着输出能量与杂散光来进行的, 研究目的要达到的效果为高的输出能量和尽量低的杂散光。因此设计的每一个环节都要考虑到它的输出能量与杂散光的关系。

3.1 外光路

分光光度计的外光路主要是将光源^[7]的光聚集在单色器的入口上, 有些设计通常会选用透镜来进行光的聚集, 但透镜产生的光学像差会影响整个系统的稳定性。因此本设计的外光路选用凹面反射镜来实现将光源的光成像在单色器的入口上如图 1 所示。

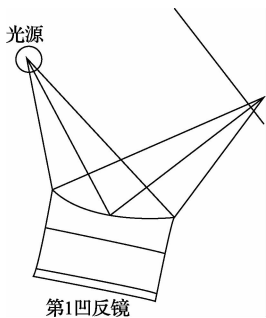


图1 外光路系统

对于凹面反射镜来说, 相等的条件下, 其相对孔径越大, 光能量的利用率越高。因此选择口径为 30 mm, 半径为 42 mm, BK7 材料表面镀铝膜的凹面反射镜。确定了反射

镜的口径以后, 外光路中的光源与凹面反射镜的光轴入射夹角越小, 能量利用率越高。而光源的入射角决定了后面光路系统的走向, 若选择较大的入射角, 则能量利用率会降低且会导致后光路出现互相遮挡的可能, 而太小则光源容易对后光路产生较大的杂散光, 因此最终的入射角选择 40° 。此角度不仅将光源与后光路系统有效地分开, 保证了光源对后光路的最小影响, 同时也为入射光源提供了较大的角度。

3.2 单色器

单色器采用的是对称切尔尼-特纳型光栅单色器^[8]。所设计的单色器如图 2 所示。

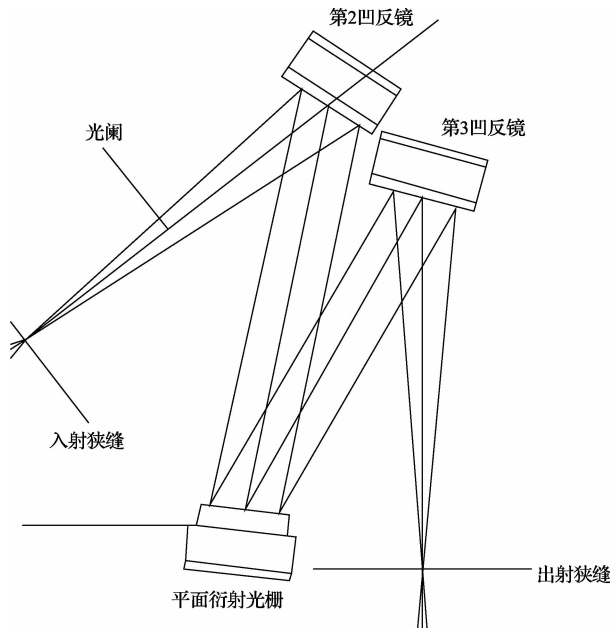


图2 单色器系统

在研究的过程中对光栅的选择尤为重要, 通常光栅的一级衍射光能量只有入射光的 4% 左右, 而这么小的能量对后续的电路系统要求很高, 因此, 为了提高衍射光的能量, 考虑选择全息平面衍射闪耀光栅, 它不仅提高了在特定波长的衍射光能量, 同时全息光栅与通常使用的刻划光栅相比, 又减少了产生的杂散光。COD 的检测波长为 610 nm 左右, 因此选择光栅^[9]刻度为 1 200 L/mm, 闪耀波长 560 nm, 此闪耀波长与 COD 的检测波长基本相匹配。如图 2 所示, 经外光路聚集的光通过第 1 凹面反射镜变成平行光, 平行光入射到全息平面衍射光栅^[10], 分光之后再通过第 2 凹面反射镜进行聚光, 最后通过单色器的出射狭缝宽度来选择波长。

3.3 光度室

光度计的光采集采用双光束接收^[11], 一束光作为参考光束; 另一束光通过样品池作为检测光, 参考光除了作为信号处理的参考外, 还有一个很重要的作用, 就是抵消光源的波动, 以提高仪器的稳定性。经过单色器出射的单色光, 经

透镜变为平行光,通过滤光片去除光栅的高级次的衍射杂光,最终通过1:1的分光片,将单色光分成检测光和参比光。可见分光光度计的光路设计整体系统工作原理如图3所示。

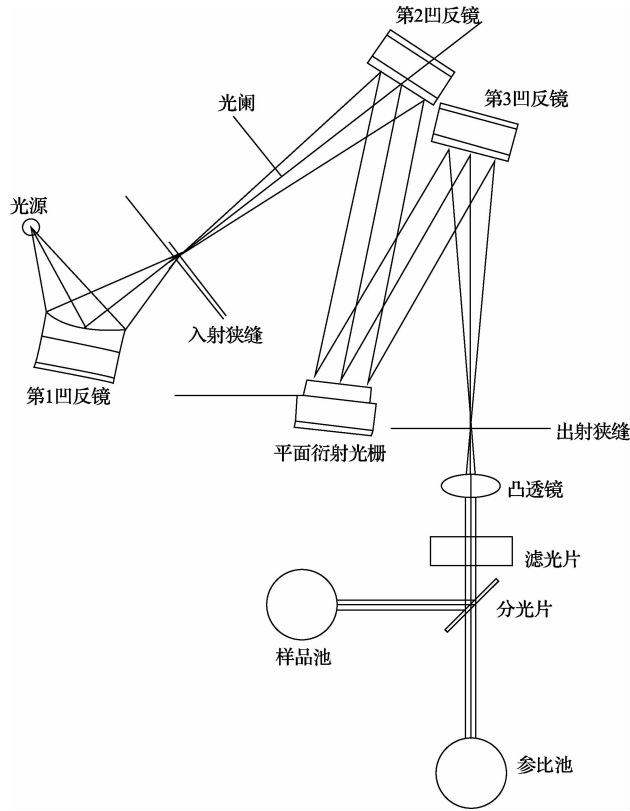


图3 光路系统整体原理

4 可见分光光度计的电路研究

4.1 光电接收器件

光学系统出来的单色光通过被测溶液之后,需要用光电转换器件进行接收并对所接受的信号进行转化,将光信号转换为电流信号。设计选用光接收器件为光电二极管BPX65,光电二极管BPX65是一种pn结型半导体元件,当光照射到pn结上时,半导体内电子受到激发,产生电子空穴对,在电场作用下产生电势,将光信号转换成电信号。它具有高光敏性,低的漏电流,可接收的波长范围为350~1100 nm,其光电流与光照度的关系如图4所示。

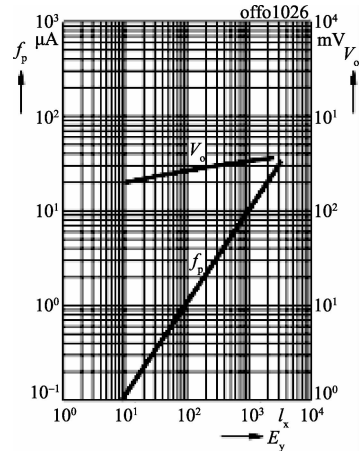


图4 光电流与光照度的关系

4.2 信号放大电路

信号放大电路^[12]采用2级放大,第1级将电流信号转化为电压信号,第2级将电压信号放大,放大电路如图5所示。

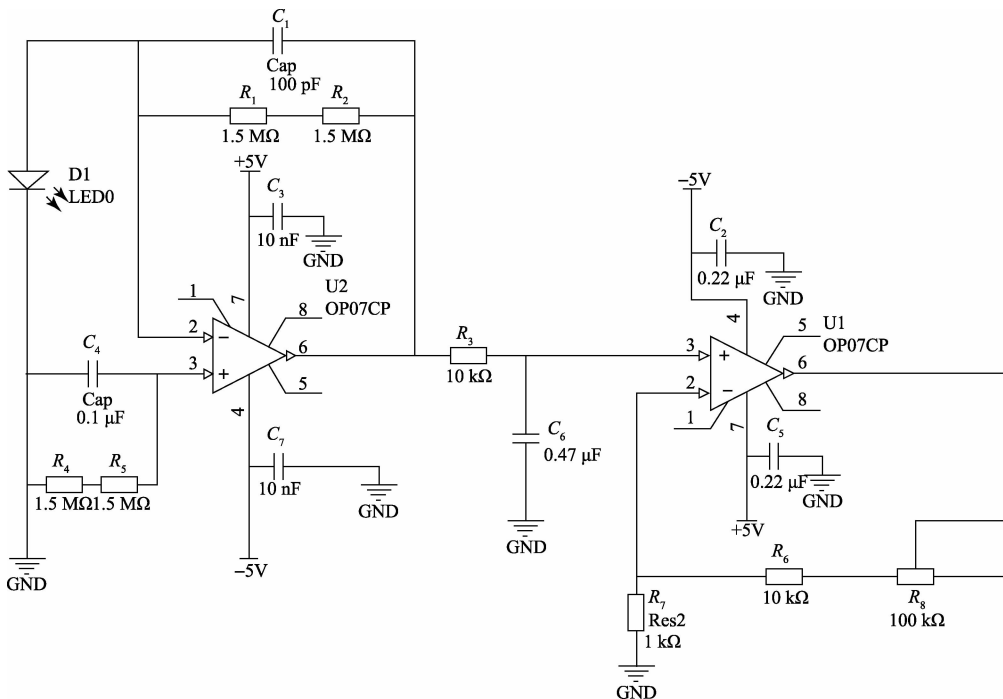


图5 信号放大电路

图中, D_1 为光电二极管, 将光信号转换为电流信号, 电流信号经过 I/V 转换电路, 将电流信号转化为电压。由于运放的输入电流随温度而变化, 使得在大阻值电阻上形成电压漂移, 所以在运放的负向输入端接入阻值相同的电阻以补偿温度漂移。 C_1 和 C_4 为旁路电容, 用来抵消运放的噪声; 电容的作用是降低系统的带宽, 减小输出噪声, C_1 和 C_4 越大, 则噪声输出越小, 但太大会造成系统响应过慢, 此处取 1 000 pF; 运放的输出端接一低通滤波器, 主要是为了将高频噪声进行衰减; 由于硅光电二极管的光电流较小, 为了减小运放偏置电流对测量结果的影响, 必须选取低偏置电流的运放, 此外还得考虑运放温漂、失调电流、失调电

压等参数, 综合考虑, 此处选取的是运放 OP07CP, 其具有低噪声、低偏置电流、低失调电压等特点。光电转换进行初级放大之后再接入一个放大电路, 主要是为了进一步放大电压以达到要求。

4.3 对数放大电路

对数放大电路采用德州仪器推出的一款高速度高精度对数放大器 log114, 设计的 log114 对数放大电路如图 6 所示。log114 是一款由 2 个对数放大器、1 个差分放大器、2 个独立的运算放大器集成于一个芯片构成的直流高速度、高精度的对数放大器, 非常适合于吸光度的测量。

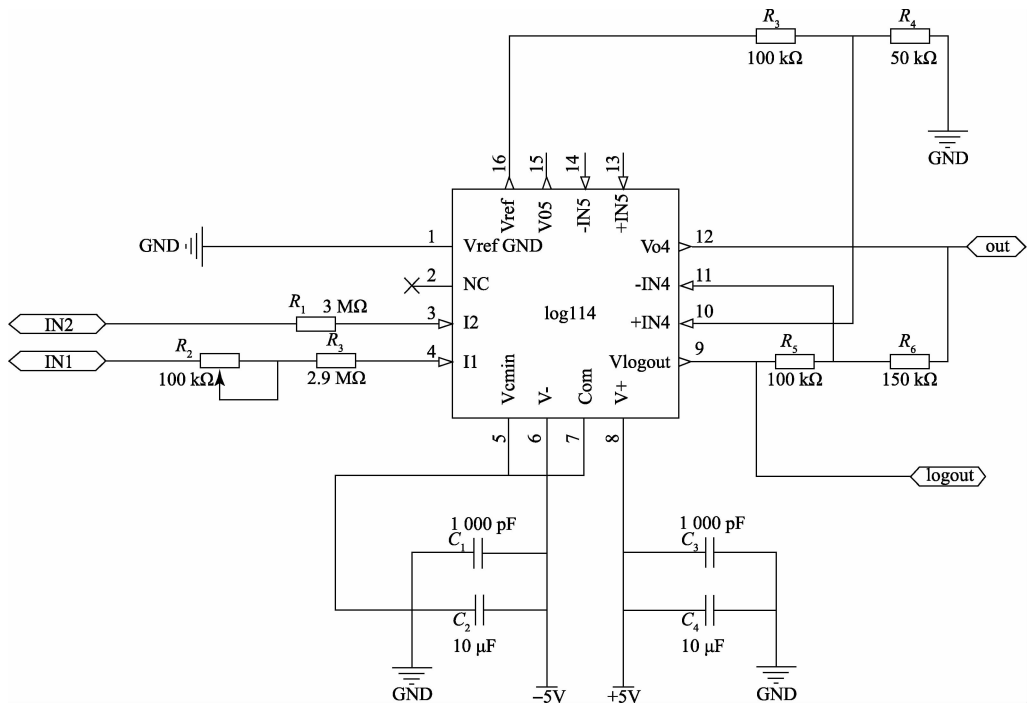


图 6 对数放大电路

由 log114 的性能和设计的电路原理可知:

$$V_{\log\text{out}} = 0.375 \times \log(I_1/I_2) \quad (2)$$

$$V_{\text{out}} = (1 + \frac{R_6}{R_5}) \frac{R_1}{R_3 + R_1} V_{\text{ref}} - \frac{R_6}{R_5} V_{\log\text{out}} \quad (3)$$

式中: $V_{\text{ref}} = 2.5 \text{ V}$, 是芯片内部的参考电压。

信号放大器输出的两个电压使用对数放大器输入端的两个相同的电阻转换为电流信号, 输入到 log114。若不考虑电路误差的影响, 两束信号产生的光电流之比相等于是对数放大器电流输入值之比。若将一参考电流接入对数放大器的一端输入端 I_1 , 将经比色池后的透射光在光电池上产生的光电流接入对数放大器的另一输入端 I_2 , 那么经对数放大器放大输出的电压 $V_{\log\text{out}}$ 将直接反映溶液吸光度。

参比信号输入端的电流为 I_{ref} , 采用蒸馏水作为空白溶液, 则吸光度 A_1 为 0, 首先测量单色光经过标准溶液时

的对数放大器的 logout 输出电压 V_1 , 然后将吸光度未知的待测溶液 A_x 注入比色池中, 测得对数放大器的输出 V_x , 则:

$$V_x - V_1 = k \times (\lg \frac{I_{\text{ref}}}{I_x} - \lg \frac{I_{\text{ref}}}{I_1}) = k \times \lg(\frac{I_1}{I_x}) \quad (4)$$

式中: $k = 0.375$, 根据朗伯比尔定律可知:

$$A = \lg(\frac{I_0}{I}) \lg(\frac{1}{T}) = kcd \quad (5)$$

式中: A 为吸光度, I_0 为入射光强, I 为透射光强, T 为透射比, c 为吸光物质的浓度, d 为吸收层厚度, k 为吸光系数。因此有:

$$A_x - A_1 = \lg(\frac{I_0}{I_x}) - \lg(\frac{I_0}{I_1}) = \lg(\frac{I_1}{I_x}) \quad (6)$$

式中: I_1 为空白溶液透射光强, I_x 为待测溶液透射光强。

在相同条件下,光电池产生的电流只与感应光强有关。因此有:

$$\lg\left(\frac{I_1}{I_x}\right) = \lg\left(\frac{I'_1}{I'_x}\right) \quad (7)$$

由式(4)、(6)、(7)可知:

$$A_x = \frac{V_x - V_1}{K} + A_1 = \frac{V_x - V_1}{K} \quad (8)$$

利用此原理,在同样环境下可测出某未知浓度溶液的吸光度,则根据吸光光度法即可得出未知溶液浓度。

5 实验结果

该可见分光光度计主要实现对 COD 的检测,因此测量波长^[13]定在 610 nm 处,分别对电路和吸光度进行测试。

5.1 对数电路测试

对数放大电路进行测试,在对数放大器一输入端加固定参比电压,另一端加以给定电压,在输出端测量对数放大器的输出 $V_{\log\text{out}}$ 及 V_{out} 。电路测试结果如表 1 所示,关系曲线图如图 7 所示。

表 1 对数放大电路测试结果

输入电 V_{in}/V	输出电压 $V_{\log\text{out}}/V$	$\frac{V_{\text{参比}}}{V_{\text{in}}}$	$\lg\left(\frac{V_{\text{参比}}}{V_{\text{in}}}\right)$	V_{out}/V
3.000	0.040	1.000	0	2.013
0.910	0.189	3.297	0.518	1.782
0.300	0.369	10	1	1.531
0.094	0.571	31.847	1.501	1.241
0.030	0.753	100	2	1.020

测试条件: $V_{\text{参比}}=3V, V_{\text{CC}}=+5V, V_{\text{EE}}=-5V$

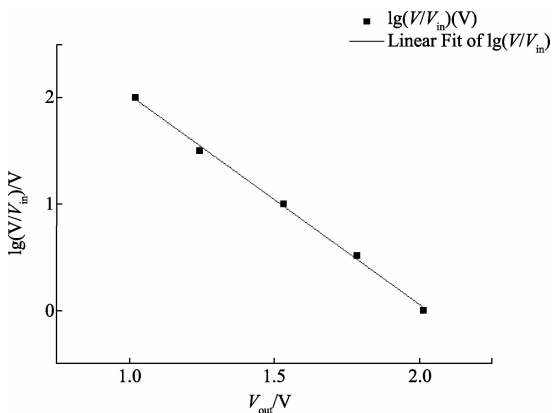


图 7 对数放大电路关系曲线

经过拟合得到关系表达式为:

$$\lg\left(\frac{V_{\text{参比}}}{V_{\text{in}}}\right) = 3.99061 - 1.96873 \times V_{\text{out}}$$

线性拟合相识度 $R=0.99729$, 标准偏差 $SD=0.0165$ 。

通过测试数据可知对数放大器能很好的完成对数运算。

5.2 吸光度工作曲线标定

由对数放大器的测试可知,输出电压与吸光度呈线性关系,因此用已知浓度的 COD 标准液对仪器进行标定,根据输出电压值,即可得到吸光度与 COD 含量的关系。

用邻苯二甲酸氢钾配制 COD 含量为 0 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L 的标准溶液,对所设计仪器进行曲线标定。测量数据表 2 所示,关系曲线图如图 8 所示。

表 2 标准 COD 含量的吸光度值

标准 COD 含量 /(mg/L)	吸光度 /Abs	透射比 (%)	输出端电压 V_{out} /V
0	0.001	99.8	2.0266
5	0.096	80.2	1.9783
10	0.194	64.0	1.9285
20	0.394	40.4	1.8271
30	0.585	26.0	1.7299
40	0.788	16.3	1.6268

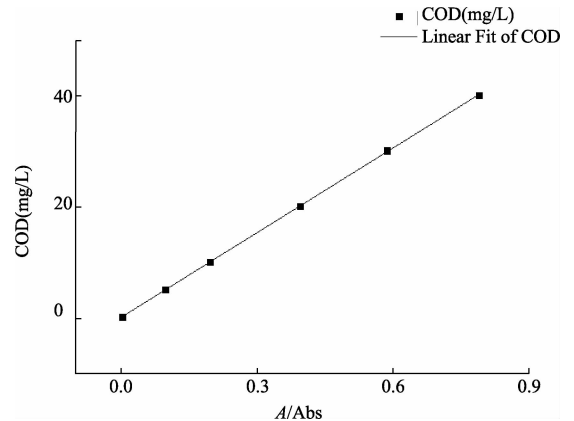


图 8 吸光度与 COD 含量关系曲线

经过拟合得到的所设计仪器的吸光度(x)和 COD 含量(y)关系表达式为:

$$y = 50.84203x + 0.06188$$

线性拟合相似度 $R=0.9991$ 。通过数据和曲线可知,吸光度和 COD 含量具有良好的线性关系。

5.3 稳定性测试

将仪器样品池装蒸馏水,调整仪器零点,使其显示 COD 含量值为 0,观察 20 min,每隔 2 min 记录 1 次,数据如表 3 所示。

表 3 仪器稳定性测试

序号	测量值 /mg · L ⁻¹	序号	测量值 /mg · L ⁻¹
1	0.00	6	0.00
2	0.01	7	0.01
3	0.00	8	0.02
4	-0.01	9	0.01
5	-0.02	10	0.00
稳定性(mg/L)		0.04	

根据表中数据可知,仪器的最大测量值与最小测量值的差值为 0.04,稳定性达到仪器检测标准。

5.4 与 DR6000 的示值误差对比实验

使用国家标准物质提供的化学需氧量(COD_{Cr})测定仪检定用标准溶液,对仪器进行示值误差的检定,并以美国 Hach 的 DR6000 紫外可见分光光度计作为对比。将标准溶液分别 10 组。检测结果如表 4 所示。

表 4 与 HACH DR6000 的对比测试数据

次数	自制仪器/mg · L ⁻¹	DR6000/mg · L ⁻¹
1	40.02	40.05
2	36.48	36.56
3	31.26	31.23
4	28.69	28.65
5	23.35	23.36
6	21.51	21.45
7	16.58	16.56
8	13.51	13.53
9	6.13	6.15
10	3.18	3.21

表数据可知:自制仪器的测量误差平均值 $\Delta S = 0.034$ mg/L。

实验结果表明:仪器具有很好的示值误差,且仪器测量效果稳定可靠。

6 结 论

本文研究了可见分光光度计对 COD 检测,采用对称式切尔尼特纳结构和使用全息平面衍射闪耀光栅,使得仪器的光谱能量和光谱分辨率大大提高。同时电路中采用双光束接受,避免了光源不稳定的影响,使用高精度的对数放大器,使仪器在检测精度和灵敏度上得到提升。通过实验,对数放大器的拟合公式线性拟合度 $R=0.99729$,能

很好的完成对数运算。对仪器进行曲线标定并与 HACH 公司的 DR6000 进行对比实验,证明仪器的性能和准确度稳定可靠。

参考文献

- [1] 牟伟腾,安红光.重铬酸钾法与氧化微回流法测定 COD 的对比试验研究[J].化工技术与开发,2012,41(12):41-43.
- [2] 郭英.快速消解分光光度法测定化学需氧量[J].环境科学导刊,2011,30(2):94-96.
- [3] 陈健,凌振宝.近红外光谱仪数据采集系统的研制[J].电子测量与仪器学报,2012,26(1):72-77.
- [4] 王直,刘晶晶.全自动生化分析仪吸光度测量的对数放大电路设计[J].电子设计工程,2012,20(22):107-110.
- [5] 李忠光.植物生理学实验中朗伯-比耳定律及其推导公式的探讨[J].植物生理学通讯,2010,46(1):73-74.
- [6] 温波,颜昌翔.便携式分光测色仪光学设计[J].应用光学,2011,32(1):18-22.
- [7] 王彝,谷玉海,哈亮.基于 C8051F410 单片机的钨灯电源设计[J].自动化与仪表,2011(1):43-46.
- [8] 薛庆生,陈伟.改进的宽波段车尔尼-特纳光谱成像系统设计[J].光学精密工程,2012,20(2):233-240.
- [9] 陈晓怀,杜国山,程真英.光栅测量系统的误差研究[J].电子测量与仪器学报,2012,26(3):187-191.
- [10] 王少水,朱兴邦.光栅型光谱仪波长准确度校准方法[J].光电工程,2014,41(1):73-76.
- [11] 罗苏笙,郭庆.基于虚拟仪器的双波长流通池式分光光度计[J].国外电子测量技术,2012,31(4):68-71.
- [12] 王秀华.前置低噪声放大器的研究与设计[J].电子测量技术,2013,36(6):35-37.
- [13] 汪龙祺,阚珊珊.一种光谱仪器波长定标电控系统设计[J].国外电子测量技术,2013,32(5):52-56.

作者简介

李茜楠,在读硕士研究生。主要研究方向为可见分光光度计。

E-mail:lqnbnct@126.com

祁欣(通讯作者),博士,教授。主要研究方向为超声检测及水质监测。

E-mail:qixin@mail.buct.edu.cn