

紫外-可见光谱水质测量仪器的应用

刘 震

(河海大学水文水资源学院 , 江苏 南京 210098)

摘要 基于紫外-可见吸收光谱分析技术的水质测量仪器 , 具备在线、连续、实时的测量能力 , 在现场或野外进行水质在线监测时 , 直接沉入待测水体的不同深度 , 快速识别硝酸盐、亚硝酸盐和大部分有机污染物 , 获得连续、实时的水质数据 , 并能对多种水质参数进行同时测量分析 , 具有速度快、无污染、重复性好、精度高、维护量少等优点。在河流、湖泊、饮用水水源地等处的水质预警预报系统中加以应用 , 可以成为水质污染事故早期预警预报的有效工具。

关键词 紫外-可见光谱 ; 水质监测 ; 实时 ; 在线

中图分类号 : TM935.21 文献标识码 : B 文章编号 : 1004-693X(2008)01-0069-03

Application of a water quality monitoring instrument based on UV-vis spectroscopy

LIU Zhen

(College of Hydrology and Water Resources , Hohai University , Nanjing 210098 , China)

Abstract It is necessary and important for us to obtain water quality parameters and their variation tendency rapidly , reliably and in time in water quality monitoring. The water quality monitoring instrument based on UV-vis absorption spectroscopy is able to measure water quality online , continuously and real-time. During field survey of online water quality , the instrument can identify nitrate , nitrite and most of the organic pollutants rapidly , offer continuous and real-time water quality data , and measure and analyze different parameters simultaneously when the instrument is placed in different depths of water. With the advantages of rapidness , no pollution , fine repeatability , high precise and maintenance-free , the instrument is suitable for water quality early-warning and forecasting system and it would efficient in the early-warning and forecast of the pollution accidents in rivers , lakes and water supply areas.

Key words UV-vis spectroscopy ; water quality monitoring ; real time ; online

在水质监测活动中 , 在线、连续、实时地测量与分析 , 是迅速、及时、可靠地获得水质参数及其变化趋势的有效方法。目前 , 国内外的水质在线仪器设备种类很多 , 原理涉及物理、化学、生物等多种学科。主要有 : ①站表式。模拟传统化学法分析过程 , 通过将水样采集、分析、数据传输过程完全自动化 , 从而实现分析过程的在线化。测试参数主要包括总氮 (TN)、总磷 (TP)、氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$)、总有机碳 (TOC)、化学需氧量 (COD) 等。该方法精度高 , 但设备昂贵 , 管路系统和控制系统复杂 , 调试困难 , 故障率高。采用试剂较多 , 使用过程会带来二次污染 , 运行成本

高。②投入式。采用离子电极、生物膜、光谱分析技术等制成的水质探头 , 可以直接投入被测水体中 , 对常规 5 参数 (温度、pH 值、浊度、溶解氧、氧化还原)、有机化合物含量、氮化合物含量等进行在线监测。其中 , 基于紫外-可见吸收光谱分析技术的水质监测仪器 , 不使用电极和膜 , 具有分析速度快、无污染、重复性好、精度高、维护量少等优点 , 在现场或野外在线使用 , 直接沉入待测水体的不同深度 , 快速识别硝酸盐、亚硝酸盐和大部分有机污染物 , 可以很好地实现连续、实时的水质监测 , 在河流、湖泊、饮用水水源地的水质预警预报系统中加以应用 , 完成水质预警预报

的任务。
紫外-可见吸收光谱水质分析方法是通过建立紫外-可见吸收光谱数据与水质参数之间的相关关系和数学模型,并在此基础上根据被测水样的紫外-可见吸收光谱数据分析结果定量地得到相应的水质参数数值^[1]。
等 为 290 ~ 350 nm ;DOC、NO₂ 为 350 ~ 380 nm ;浊度、总溶解固体为 380 nm。

1 紫外-可见吸收光谱水质监测仪

紫外-可见光谱波长范围从 200 nm 到 760 nm ,可测定结构比较复杂的化合物和混合物中各组分的含量。紫外-可见吸收光谱水质监测仪基于这一原理,通过一套光学、电子和机械部件构成的仪器获得样品的紫外-可见吸收光谱数据,根据数学模型计算和预测相应的水质参数及变化趋势。

1.1 原理

紫外-可见吸收光谱法是分子吸收光谱方法,是根据物质的吸收光谱研究物质的成分、结构和相互作用的方法,其定量分析的基础是朗伯-比尔(Lambert-Beer)吸收定律^[1-2]。即物质在一定浓度的吸光度与它的吸收介质的厚度成正比,数学表达式如下:

$$A = \lg(I_0/I) = Kbc \tag{1}$$

式中: A 为吸光度; I₀ 为入射光强度; I 为透射光强度; K 为摩尔吸光系数, L/(mol·cm); b 为液层厚度, cm; c 为吸光物质的浓度, mol/L。

1.2 光谱分析

不同的化学物质对不同波长的光吸收强度不同,每一种物质都对应有确定的紫外-可见吸收光谱,吸收光谱体现了物质的特性,是进行定性、定量分析的基础。不同溶液对不同波长的光吸收程度各不相同,几乎所有的有机化合物在紫外-可见光区都有特定的吸收。特定化学物质对特定波长的光吸收性较强,特别是硝酸盐、亚硝酸盐、芳香烃类物质、浊度、色度、有机碳含量等对不同波长的吸收不同,其敏感波长在 200 ~ 700 nm 之间。如果只用 254 nm 的波长照射,只能获得比较少的化学物质作用。而用多波长扫描,则可以得到不同波长的吸收谱,该谱能清晰地反映出水体中多种物质的分布。用相应的标准物校准,取得相应的特征吸收光波波长以及吸收率与该指标的对应关系,就可以从仪器的检测结果来推断需要的参数指标。

水体中不同的水质参数和组分所对应的吸收光谱分析区间如图 1 所示。其中,硝酸盐、亚硝酸盐的光谱区间在 200 ~ 250 nm,低分子化合物、芳香族化合物、蛋白质、短链脂族化合物、有机溶剂等的光谱区间在 250 ~ 290 nm,有机酸、腐殖酸、生物降解产物

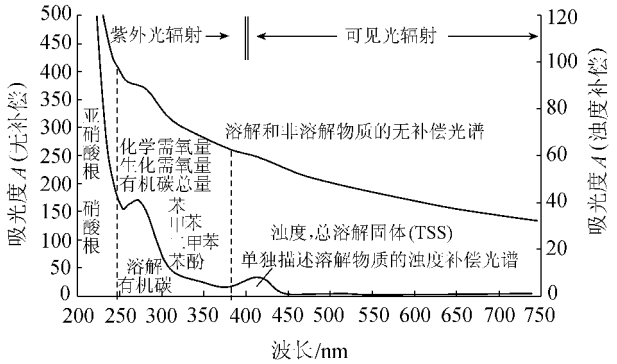


图 1 紫外-可见吸收光谱分析

吸收光谱中,吸光度 A 最大处的波长称为最大吸收波长 λ_{max}。同一物质,浓度不同时光吸收光谱曲线形状基本相同,其 λ_{max} 不变,但 A 随浓度增大而增大。采用 λ_{max} 测定 A,灵敏度最高。图 2 是 KMnO₄ 溶液的吸收光谱, C₁、C₂、C₃ 为不同浓度值, mol/L; C₁ < C₂ < C₃。可以看出, KMnO₄ 溶液对 525 nm 左右的绿色光吸收程度最大,即 KMnO₄ 溶液的 λ_{max} 等于 525 nm。当待测组分的 λ_{max} 受到共存杂质干扰,或待测组分的浓度过高时,可以选用其他吸收峰进行测定。

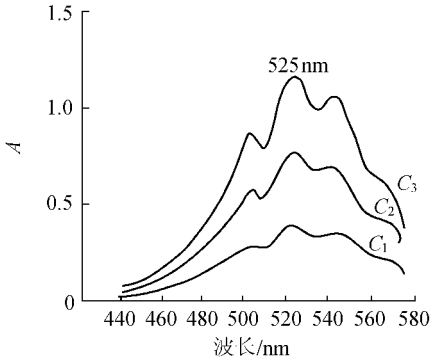


图 2 KMnO₄ 溶液的吸收光谱

1.3 一般结构

紫外-可见吸收光谱分析仪的一般结构如图 3 所示。光源主要采用卤素钨灯、氘灯或氙灯。氙灯发光效率高,强度大,光谱范围覆盖紫外、可见和近

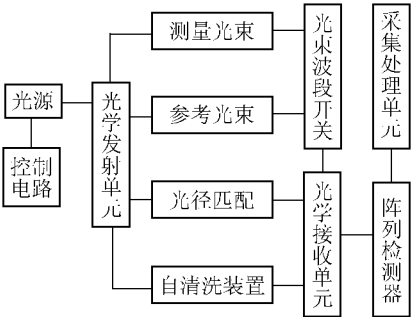


图 3 紫外-可见吸收光谱分析仪的一般结构

红外区,优势突出。传统检测器采用光电倍增管,1次只能测量1个波长点的数据,完成整个光谱区域测量的时间较长,不能适应瞬态过程全分析的要求,而且需要精密的光谱扫描机械装置(正弦机构)与分光系统配合使用,因此整个仪器结构复杂,体积庞大,容易损坏。随着技术和制造工艺的发展,目前检测器可以采用电荷注入器件(CID)、电荷耦合器件(CCD)、线阵图像传感器(MOS)等新器件。这类检测器具有多个光敏单元和自扫描功能,因此在作光谱测量时可同时采集多个波长点的数据,将这些数据输入计算机或微处理器进行分析与处理。采用多通道检测器,结合计算机技术,不仅可以提高光谱分析的速度,还可以简化仪器的光学系统结构,缩小仪器的体积,使仪器小型化^[2-3]。

仪器主要技术参数要求:波长范围 200 ~ 760 nm;使用环境温度 0 ~ 45℃;光波路径宽度 2 ~ 100 mm;压力为标准 0.1 MPa ~ 1 MPa;电源为外接 12 V 电压;标准界面为 RS 232/485/CAN 总线/其他标准总线;远程通讯为调制解调器^[4-5]。

1.4 软件设计

紫外-可见吸收光谱分析仪的总控软件主要功能包括:①采集与处理。各种物质紫外-可见吸收光谱数据的采集与预处理;②分析与运算。数据平滑、求导、积分,进行函数运算,自动寻找峰值,进行浓度分析、多组分分析、动力学分析、水质分析;③存储与显示。光谱图和数据作为文件进行管理、存储和读取,光谱图随意移动、放大、缩小、重叠;④软、硬件参数的校准与控制。波长的准确性、杂散光水平、基线的校准、光源的输出功率、A/D 转换的同步、数据写入内存与传输至计算机的控制。

2 应用

2.1 校准

紫外-可见吸收光谱分析设备运用的是基于相关分析的间接式测量方法,也就是对试样与已知浓度的标样进行吸收光谱的比较,进行定量分析,因此设备实际使用前必须经过校准。校准的方法一般设为3种:①全程校准。针对硝酸盐、BTX、浊度等参数,适用于污水处理厂的入流、出流和曝气池、河流、地下水、造纸厂、啤酒厂等场合的在线测量。②局部校准。在使用全程校准不能达到精确度要求时,经过采样、贮存和实验室分析的高质量的标准测定过程,用两点法进行校准。③高级校准。得到类似非常精确分析的测量,可以采用主成分分析、偏最小二乘拟合等方法。

2.2 参数分析

多种物质的浓度与其光谱吸光参数之间存在极好的相关关系($R^2 > 0.9$),从而可以得到高精度的测量结果。同时定量检测的综合性参数包括:硝氮、DOC、TOC、COD、浊度、电导率、色度、水中的油类物质等,单纯物质检测项目:硝酸盐、亚硝酸盐、苯、甲苯、二甲苯、苯酚、浊度、颗粒物、色度等。多种参数使用紫外-可见吸收光谱分析与标准实验室分析比较,结果如图4所示。

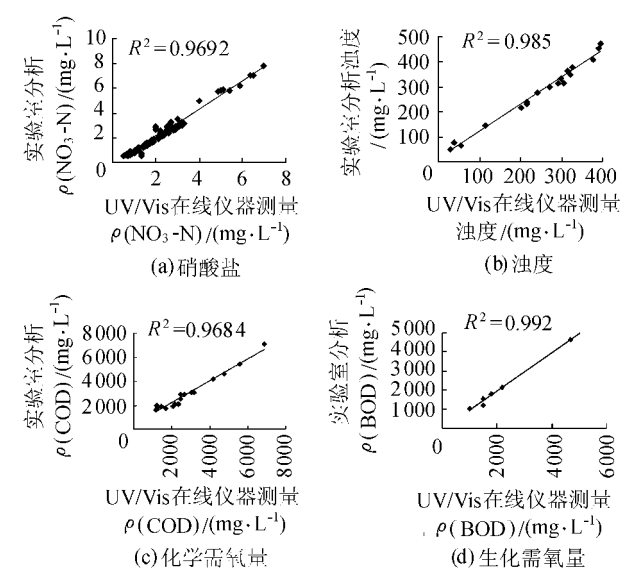


图4 在线仪器测量与实验室分析比较

3 结论

紫外-可见吸收光谱分析仪性价比高,交叉敏感性低,重复性好,精度高,测量范围大,长期稳定性好,可同时测量有机碳化合物、硝酸盐、浊度等参数,并且可以通过相应软件分析得到更多其他参数,如化学耗氧量(COD)、生化耗氧量(BOD)等。仪器也有一定的局限性,对于高含沙量、悬浮颗粒过多、COD等指标较低的水体,使用结果欠理想。

在线、连续、实时测量的紫外-可见吸收光谱分析仪,符合分析仪器集成化、小型化、智能化发展方向^[6-8],满足信息化水质监测系统建设的要求;投入式的结构和模块化、专用化的设计^[9],使用中没有二次污染,极低的维护保养成本,使其具有广泛的使用前景。在针对突发性水污染事件的水质预警预报系统中,数据采集单元是基本和关键的单元,使用紫外-可见吸收光谱分析仪作为传感器,可以提高系统的快速反应能力,对于无法预知的突发性水污染事件,真正起到预警预报的作用。

(下转第94页)

4 可持续利用的建议

4.1 进一步完善管理法律法规体系

现有地下水管理的法律法规对回灌控制地面沉降、地下水监测设施的保护、市政建设抽取地下水的行为尚未有严格的规定。为有效保护上海市地下水资源,做到合理开发利用,实现可持续利用,有效控制地面沉降等地质灾害的发生,保护和改善生态环境,建议进一步完善上海地下水管理的法律法规,划定地下水禁采区、超采区,实现地下水的统一规划、合理配置。

4.2 进一步改善使用结构

要逐步调整地下水开采布局,优先利用地表水,全面统一规划上海水资源。改善地下水使用结构,鼓励地下水用户改用自来水(地表水)。对以地下水为供水水源的公共供水企业,采用集约化方式,通过地表水供水管网的延伸予以切换。对使用地下水作生产、生活的用户单位,如条件成熟可改接自来水的,建议政府部门对改接自来水的地下水用户制定相应的配套政策并在资金上予以补贴,做到水到并封。

4.3 合理开采,优水优用

地下水含有丰富的矿物质,是优质饮用水。如能在合理开采的计划下采用管道直供、桶装等多种形式,将优质地下水供市民饮用,将对优化饮用水结构、改善饮用水水质具有较大意义。

现行地下水水价与自来水相比偏低,未能充分体现地下水的价值,不利于对地下水的保护性开发。建议在地下水开发利用中体现优水优用的原则,提高生产性用水水价,通过经济杠杆防止地下水的低质使用,引导用户从使用地下水转向使用地表水。有效控制浪费,达到优水优价、优水优用的目的。

4.4 加大科技投入,提高管理水平

开展科研工作,提高地下水管理的科技含量。有必要建立地下水地理信息系统,将上海市地下水的各项信息集中传输至中央控制系统,运用先进的技术手段,不断提高管理水平。

4.5 加强管理,节约用水

节约用水和科学用水,应成为地下水水资源管理的首要任务。要加强地下水的计划用水、节约用水管理工作,严格控制和压缩在用深井数量,在地下水紧缺和地面沉降严重的地区禁止开凿新井,对自来水管网到达地区积极采用自来水置换地下水。对暂时无法用自来水取代的公共供水,要做好查漏巡检,防止跑、冒、滴、漏,达到节约使用地下水的目的。

4.6 进一步加强人工回灌,改善城市环境

保护和改善生态环境,是保障上海社会经济可持续发展的重要工作。地下水人工回灌既能够补充地下水资源量,又可有效地维持或抬高地下水位,达到控制地面沉降的目的。为了保证地下水人工回灌量,建议采取以灌用结合为主的方式,鼓励用户多回灌,同时合理布置专用回灌井,常年进行人工回灌,以弥补目前回灌量的不足,使地下水人工回灌从灌用结合逐步转向专业回灌。

参考文献:

[1] 汪松年.上海市水资源普查报告[M].上海:上海科学技术出版社,2001:72.
[2] 上海市水务局.2005年上海市水资源公报[R].上海:上海市水务局,2006.
[3] 上海市水务局.1998年上海市水资源公报[R].上海:上海市水务局,1999.

(收稿日期:2006-09-03 编辑:傅伟群)

(上接第71页)

参考文献:

[1] 陈培榕,李景虹,邓勃.现代仪器分析实验与技术[M].北京:清华大学出版社,2006.
[2] 万峰,范世福.光谱分析用多通道检测器的工作原理和选用[J].分析仪器,2003(1):19-22.
[3] 倪一,黄梅珍.紫外可见分光光度计的发展与现状[J].现代科学仪器,2004(3):3-7.
[4] 陈捷光,范世福.光学式分析仪器[M].北京:机械工业出版社,1989.
[5] JOHANSSON J, CAUCHI M, SUNDGREN M. Multiple fiber-

optic dual-beam UV/VIS system with application to dissolution testing[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2002, 29:469-476.
[6] 金国藩,周兆英.仪器仪表的微型化、集成化和智能化[J].现代科学仪器,2000(3):7-8.
[7] KURZWEIL R. Spiritual machine[J]. R&D Magazine, 1999, 41(7):14-21.
[8] 金钦汉.分析仪器发展趋势展望[J].中国工程科学,2001(1):85-88.
[9] 范世福.现代分析仪器发展的前沿技术和设计思想[J].分析仪器,2000(1):1-4.

(收稿日期:2007-10-10 编辑:高渭文)