

便携式氯离子检测仪的设计

贾波 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: 工业用水中氯离子含量过高会加速对金属设备的腐蚀作用,为快速准确测量工业用水中的氯离子浓度,本文基于硝酸银浊度法,设计了一种散射式氯离子检测装置。硬件结构主要包含光源驱动电路,光束准直结构以及以 Atmega128 为处理器, PIN 光电二极管实现光电转换,低噪声放大器 AD795 实现电流到电压信号变换的光电流处理电路。通过对氯离子标准液进行测量,其结果表明,仪器短时间内可保持良好的稳定性,测试结果相对误差小于 4.08%,表明此方案有良好的应用价值。

关键词: 硝酸银浊度法;氯离子;散射光

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

The design of the portable chloride ion detector

Jia Bo Qi Xin

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

Abstract: High content of chloride ions in industrial water will accelerate the corrosion of metal equipment, A Scattering light measuring instrument which based on silver nitrate turbidimetry is used for Chloride ion detection quickly and accurately. The hardware part of the system—including the light source driving circuit, the structure beam collimation and optical current signal detection module which used Atmega128 as processor, with the use of a PIN photodetector to realize photoelectric conversion and use of a low-noise amplifier AD795 to realize current-to-voltage conversion. By measuring the standard solution, We can conclusion that it has a good stability in short time and the relative error less than 4.08%. It is proved that this scheme has good application value.

Keywords: silver nitrate turbidimetry; chloride ion; scattering light

1 引言

氯离子是水体中的一种常见无机阴离子,普遍存在于工业、农业、以及人们的生活用水中。世界卫生组织在 1984 年将饮用水中氯离子含量的极限值规定为 200 mg/L。对农业灌溉用水则要求小于 100 mg/L,而工业用水则要求更低,我国的《蒸汽锅炉安全技术监察规程》中则明确规定,要求水中的氯离子浓度应小于 25 mg/L^[1]。因此,准确地测出水体中的氯离子浓度,防止其过量造成严重经济损失有着至关重要的意义。

氯离子浓度检测发展至今已有 100 多年的历史,主要测量方法可分为滴定法、分光光度法,离子色谱法和离子选择性电极法^[2]。目前,国内外研制的氯离子分析仪主要基于分光光度法与离子选择性电极法,由于离子选择性电极其原理表明测量结果与水中的温度有关,基于此方法研制

的仪器一般配备专用的恒温装置或加热装置,因此造成自身过重,移动不便,适用于安装在固定位置运行工作,无法满足现场快而及时的分析要求。因此,研发一台能够准确、快速且成本低廉的氯离子分析仪符合水质分析行业的发展方向。

本文基于硝酸银浊度法检测水体中的氯离子。设计了基于主控芯片 ATmega128 的便携式氯离子分析仪,光学部分采用 90°散射光进行测量^[3-4]。该仪器稳定性好、自重小、便于携带,为今后便携式氯离子分析仪的研制提供了参考。

2 硝酸银浊度法检测氯离子的原理

硝酸银浊度法的原理是氯离子在加入稳定剂乙二醇的酸性环境中与硝酸银生成氯化银沉淀,由于乙二醇存在的条件下,沉淀不会立刻析出而是以悬浊液的形式存在,悬浊

液对入射光产生吸收和散射作用,使入射光的光强产生衰减。将接收到的散射光与一定量的标准氯化钠溶液在同样条件下生成的氯化银悬浊液产生的散射光比较,即可计算得出待测溶液中的氯离子浓度。

90°的散射光强与入射光强度关系可以用式(1)表示^[4,5]:

$$I_R = \frac{KNV^2}{\lambda^4} I_0 \quad (1)$$

式中: I_R 为散射光强度, K 为系数, N 为单位容积的微粒数, V 为微粒体积, λ 为入射光波长, I_0 为入射光强度。又根据定义可得:

$$M = NVd \quad (2)$$

式中: M 为被测物质的沉淀物质量, d 为沉淀物颗粒的比重,将(2)式代入式(1)中可得:

$$I_R = KI_0 \frac{MV}{\lambda^4 d} = k'M \quad (3)$$

在测定条件确定情况下,该项为常数。所以散射光强度在一定范围内与沉淀物质量 M 即氯离子浓度成正比关系。对水溶液中氯离子的测量即转化成对散射光强度的测量。

3 氯离子检测仪的设计

本文所设计的氯离子检测仪主要面向工业用水中的氯离子检测,其含量通常在百万分之一的数量级。水体自身清澈,对入射光基本无散射作用,而散射法测量低浑浊度水样时,灵敏度高,精度好,且在测量低浑浊度水样时,由于光源及电路造成的变化对散射法造成的影响要小于透射法。图1为基于此原理设计的氯离子检测仪的系统结构,包括光发射单元、光信号接收与处理单元、计算与显示单元。

3.1 光发射单元

LED光源由于发光角度小,低压供电耗电量低,且发光强度在一定范围内与电流成正比例关系,便于控制光强,故普遍应用于水质分析仪器中,所以本文同样选用LED作电路的核心是以运放加晶体管扩流,运算放大器工作

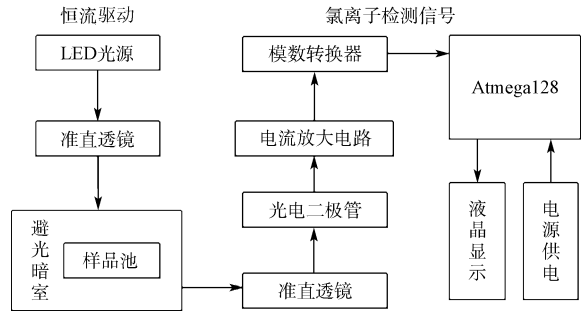


图1 氯离子检测仪硬件结构

为仪器的光源。根据式(1)可知,散射光强度与入射光波长的4次方成反比,波长越短,散射光强度越强,最终选择发射波长为440 nm,半功率角为12°的LED作为光源。光路结构见图2所示,理论情况下经过透镜的光线为平行光,但实际上出射光会因其它因素的影响造成有一定的发散角,所以在透镜后加了光阑对光斑大小进行调整。

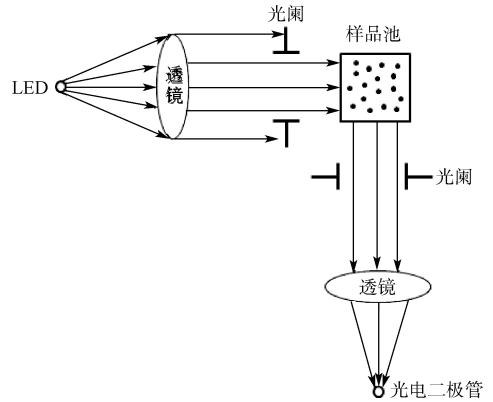


图2 光源与透镜的位置关系

发光二极管的发光强度与电流成线性关系,而与电压成对数关系,也就是说其发光特性对电压的变化比对电流的变化敏感得多。所以选择恒流电路驱动其工作,如图3所示。在电压跟随器的模式下。由LM7805为电路提供+5 V电

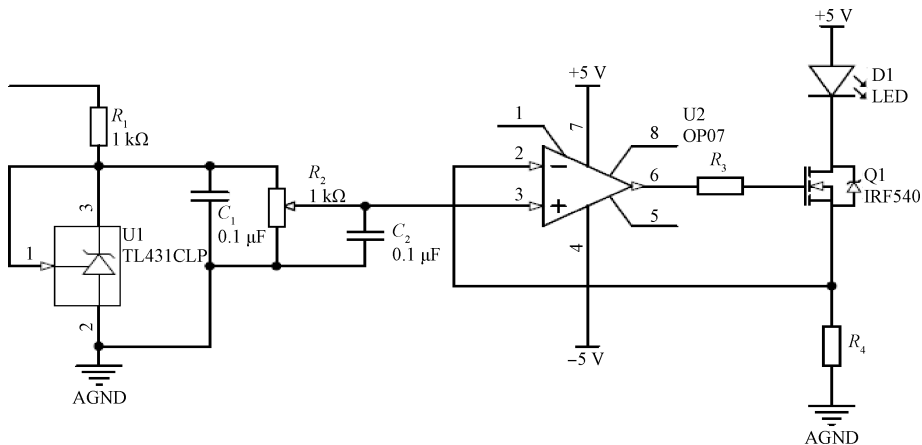


图3 LED光源恒流驱动原理

压供电,它和 TL431 恒压源模块直接输出 2.5 V 构成参考电压,OP07 工作在负反馈状态下,虚短成立,则电阻 R_1 上端电位等于 OP07 负输入端电位等于正输入端电位,根据运放的虚断原理,OP07 没有电流进入,所以流过 LED 的电流等于流过 R_1 的电流。而 R_1 上的压降由可变电阻 R_2 控制,通过调节 R_2 即可达到调节流过 LED 电流的目的。为防止流过电阻 R_1 的电流过大造成其自身温度过高,并根据 LED 的产品手册上对其工作电流的描述,最终确定将电阻 R_1 上的电势差调节成 0.72 V, R_1 选用 AE 公司的金属箔电阻,阻值 36 欧姆,精度 0.01%,温漂 5 ppm,所以当流过 LED 的电流为 20 mA,电阻消耗的热功率为 0.014 4 W,短时间内造成的电阻温漂很小,即光源波动性较小。

3.2 光接收单元与信号前置放大电路设计

光接收单元的核心部件是光电二极管,光电二极管在有光照射在其表面时会产生光电流。光电二极管有两种工作模式即零偏置模式与反偏置模式,零偏置模相对于相比反相偏置具有更低的噪声和更好的线性度,更适合本应用^[6]。其电路图如图 4 所示,前置放大器理论输出为:

$$V_{OUT} = I_d \times R_5 \quad (4)$$

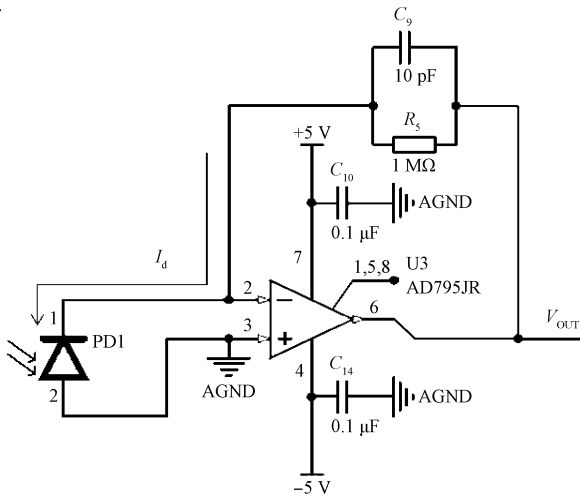


图 4 前置放大电路原理

但由于本仪器设计用来测量的是微量氯离子浓度,所以由散射光产生的光电流较为微弱,且运算放大器的输入失调电压会增大光电二极管的暗电流与运算放大器的输入偏置电流一起经反馈电阻 R_4 产生电压噪声,以及反馈电阻的热噪声。为此,本文选用 AD795 作为前置放大器^[7],其最大输入偏置电流为 1 pA,最大输入偏置电压为 500 μ V,在 0.1~10 Hz 时具有不超过 3.3 μ V 的峰峰值输入噪声,适用于做本案的前置放大器。反馈电阻选择的是 1 M Ω 的金属膜电阻,精度为 1%,对于 1 μ A 的电流有 1 V 的电压输出灵敏度。跨接在电阻两端的电容需要有较小的漏电流且其容量会影响电路的响应速度,这里选用的是

一个体积小、耐压较高、耐温稳定性好的云母电容。图 5、式(5)给出了光电二极管与前置放大电路的等效模型及由前置放大器自身(无光电流时)引起的电压噪声^[9]。

$$V = (1 + \frac{R_f}{R_1})V_{os} + R_f \times I_b = 501.5 \mu V \quad (5)$$

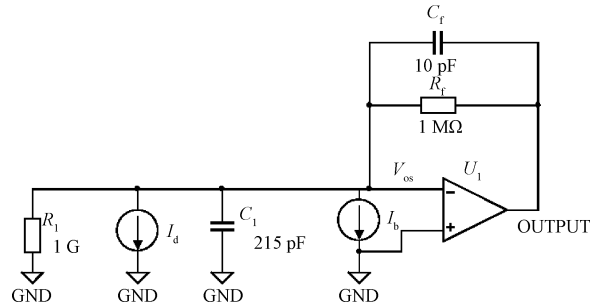


图 5 光电二极管与前置放大电路等效模型

将第一级输出的信号值(电流转换成电压)后第二级再次放大,低通滤波去掉高频噪声干扰后,经 A/D 转换器 AD7708 进行数据转换,送入 ATmega128 单片机进行数据处理及显示。

3.3 软件设计

软件部分基于 Atmega128 处理器设计了延时等待反应稳定,光散射信号采集,中位值平均滤波程序。为防止由生成物自身的不稳定造成干扰,采用中位值平均滤波对采集到的电压信号进行滤波^[8],每次测量对电压进行 7 次采样,对结果进行从小到大排列,去掉最小最大值,对剩下的 5 个电压值进行平均值处理后作为此次测量的结果。程序流程如图 6 所示。

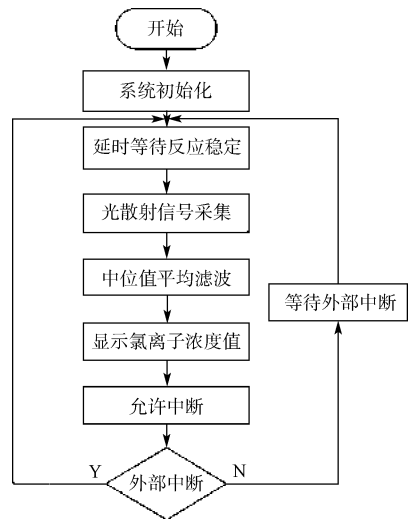


图 6 程序流程

4 仪器的校准曲线标定与测试分析

为确保能够准确的测定氯离子浓度,在对仪器进行标

定测试之前,通过分光光度计进行实验讨论了硝酸银与硝酸用量,稳定剂(乙二醇)的加入量、反应后静置时间对氯化银悬浊液的影响,结果表明,在25 mL的比色管中依次加入2.0 mL HNO₃,2.0 mL 乙二醇,2.0 mL AgNO₃溶液,为最优试剂添加量,本文的实验部分也都是基于此条件进行测试^[9-10]。

4.1 仪器的工作曲线标定

所以,仪器的标定在室内22下进行,将呈有反应试剂而未加入待测液的样品池放入仪器中作为仪器的零点,具体标定数据见表1,拟合得到的线性方程如图7、式(6)所示,

$$R^2=0.9981, y=2.5861x+0.159 \quad (6)$$

表1 氯离子检测仪标定数据

样点	仪表输出电压/V	氯离子浓度/(mg·L ⁻¹)
1	0.172	0
2	0.323	0.08
3	0.982	0.32
4	1.259	0.40
5	0.789	0.64
6	2.429	0.88

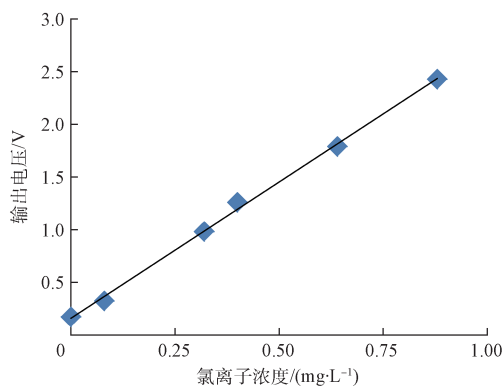


图7 氯离子检测仪标定曲线

4.2 测试实验

为了测试仪器的误差与精密度,对氯化钠(工作基准级)试剂配置成0.25 mg/L和0.50 mg/L的溶液进行测试,每种浓度平行测定5次,把配置的氯化钠溶液浓度作为真值,通过计算得出相对误差,详细结果见表2所示。通过对上述两种浓度进行平行测量,观察到其结果波动较小,计算得相对误差小于4.08%,表明通过此方案设计的样机在0~0.88 mg/L的浓度范围内稳定性与精确度较好,可作为研制商品化仪器的基础参考。

表2 测试结果数据表

标液浓度(mg/L)	测量值(mg/L)						平均值(mg/L)	相对误差(%)
0.25	0.238	0.239	0.243	0.238	0.241	0.2398	4.08	
0.50	0.482	0.495	0.501	0.483	0.505	0.4932	1.36	

5 结 论

本方案基于硝酸银浊度法检测氯离子,通过生成物氯化银的浓度与其90°散射光强度在一定范围内成线性这一关系,通过测量光电流放大后的电压值可得出待测样品的氯离子浓度。仪器的整体结构包括光束准直电路,微弱电流放大电路^[11],二次放大及数据处理及显示部分,整个系统在一定时间内可保持连续稳定工作。

对于氯离子浓度在0~0.88 mg/L的范围内,工作曲线线性度较好,浓度与电压值的拟合方程为 $y=2.5861x+0.159$, $R^2=0.9981$,通过对两种不同浓度的氯离子标准液进行平行测量,其结果表明此样机的稳定性及准确度较好,该方法及硬件系统可作为今后研制氯离子分析仪的参考。

参考文献

- [1] 蒋伟江,张新华. 锅炉水中氯离子的自动测定系统研究[J]. 绍兴文理学院学报:自然科学,2010,30(4):55-57.
- [2] 王晓楠,刘昱,潘献辉,等. 水中氯化物检测及样品

前处理技术研究进展[J]. 理化检验:化学分册,2014(10):1319-1323.

- [3] 兰羽,张顺星. 一种直射式光电浊度计的设计[J]. 国外电子测量技术,2013,32(1):53-55.
- [4] 王丽. 散射式水下浊度测量方法的研究[J]. 国外电子测量技术,2012,31(9):27-30.
- [5] 杨宁,张荣标,徐佩锋,等. 基于微流控芯片的乳胶免疫凝集光电检测方法[J]. 仪器仪表学报,2013,34(6):1395-1400.
- [6] 兰羽,张顺星. 一种直射式光电浊度计的设计[J]. 国外电子测量技术,2013,32(1):53-55.
- [7] 姚志红,宋寿鹏,胡晓婷. 基于STM32的光功率计的设计[J]. 电子测量技术,2015,38(11):126-130.
- [8] 刘翼宁,陈春玲,崔琳. 日光温室控制系统中温湿度采集的滤波方法[J]. 新农业,2015(21):4-7.
- [9] 张砾心,刘长东. 分光光度法测定铅粉中氯的含量[J]. 理化检验:化学分册,2015,51(11):1615-1616.

(下转第170页)