

水体有机物在线荧光监测仪的研制

李震, 廖伟, 宋腾, 房琦

(深圳市水务科技有限公司, 深圳 518030)

摘要: 为保障水质安全, 实现水体中有机污染物的在线监测, 基于荧光检测原理, 设计了一种水体有机物在线荧光监测仪。监测仪包括荧光检测装置、流路及采样模块、电源模块、工控机及触摸屏、数据库及分析软件、数据传输模块; 详细介绍了荧光检测装置的组成结构; 给出了监测仪的光学参数、电气参数和结构参数, 并对其性能进行了测评; 监测仪光谱检测范围为 300~750 nm, 检测时间小于 10 s; 采用色氨酸水溶液作为样品进行实验测试, 监测仪线性度判定系数 R^2 为 0.95, 荧光强度检测结果的相对标准偏差 (RSD) 为 2.68%; 监测仪远程数据传输可靠稳定, 维护周期为每月一次; 该监测仪可以对水体有机污染物进行实时监测, 能够及时获取水质信息, 检测速度快, 无需检测试剂, 有效避免化学试剂对环境可能造成的二次污染。

关键词: 水质监测; 荧光检测; 有机物; 紫外 LED; 在线监测

Development of Online Fluorescence Monitor for Organic Matter in Water

Li Zhen, Liao Wei, Song Teng, Fang Qi

(Shenzhen Water Technology Co., Ltd., Shenzhen 518030, China)

Abstract: In order to ensure the safety of water quality and realize the online monitoring of organic pollutants in water, based on the principle of fluorescence detection, an online fluorescence monitor for organic matter in water was designed. The monitor includes fluorescence detection device, flow path and sampling module, power supply module, industrial computer and touch screen, database and analysis software, and data transmission module. The structure of fluorescence detection device is introduced in detail. The optical, electrical and structural parameters of the monitor are given, and its performance is evaluated. The spectrum detection range of the monitor is 300 nm—750 nm, and the detection time is less than 10s. Tryptophan aqueous solution was used as the sample for the experimental test. The linearity determination coefficient R^2 of the monitor is 0.95, and the relative standard deviation (RSD) of fluorescence intensity test results is 2.68%. The remote data transmission of the monitor is reliable and stable, and the maintenance cycle is once a month. The monitor can monitor the organic pollutants in water in real time, and can obtain the water quality information in time. It has the advantages of high detection speed and no detection reagent. And it can effectively avoid the secondary pollution caused by chemical reagents.

Keywords: water quality monitoring; fluorescence detection; organic matter; ultraviolet LED; online monitoring

0 引言

随着我国工业化进程的加快, 水资源短缺与水环境污染问题受到人们的广泛关注。对污水进行再生回用, 是缓解水资源短缺和治理水体污染的一种重要途径。在再生水制备技术发展的同时, 其水质安全问题也逐渐成为人们关注的焦点。水体中的污染物, 尤其是有机污染物对人类健康存在着巨大威胁, 它们不仅在水中存在的时间长, 而且有些是潜在的致畸形、致突变和致癌物质^[1]。采用生物毒性评价方法可以有效解决理化指标难以全面评价水质安全状况的问题。水质毒性生物监测仪 RTB (Real-time Toxicity Bio-monitor) 能够通过对比斑马鱼生物行为的分析实现对水质综合状况的监测预警^[2], 但难以确定污染物的具体种类。对于水中有机污染物的检测, 传统采用气相色谱、液相色谱、离子色谱和质谱的联用技术等方法来进行^[3]。

由于在检测时一般会用到大型仪器, 需要现场采样后再送回实验室检测, 检测程序复杂、成本高。随着检测技术的不断发展, 有机污染物快速检测技术的研究受到人们广泛关注。在有机污染物检测仪器研究方面, 朱俊如基于分光光度法开发了有机污染物快速检测仪, 检测过程中需要使用相应的试剂^[4]。从绿色环保的角度来讲, 检测过程中所使用的试剂有可能对环境造成二次污染, 同时也增加了检测成本。目前也已经有部分水质监测仪器实现了检测过程的免试剂化, 例如基于紫外—可见光谱分析技术的水质监测仪器^[5-6]。其监测对象通常是反映水中有机物综合状况的指标如化学需氧量 (COD)、生化耗氧量 (BOD) 等, 在水体有机物的具体成分分析方面存在一定的不足。荧光分析法也能够实现免试剂化, 同时具有灵敏度高、检测速度快等优点。其中三维荧光光谱法广泛应用于水体有机污染物

收稿日期: 2020-10-22; 修回日期: 2021-01-08。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFE0112300)。

作者简介: 李震(1986-), 男, 山东人, 博士, 高级工程师, 主要从事水质监测技术及智慧水务方向的研究。

引用格式: 李震, 廖伟, 宋腾, 等. 水体有机物在线荧光监测仪的研制[J]. 计算机测量与控制, 2021, 29(5): 247-250.

的分析, 荧光光谱因与水样一一对应而被称为“水质荧光指纹”^[7-8]。溶解性有机物 (DOM) 是自然水体中有机物的重要组成部分, 它是包括腐殖质、蛋白质和其它芳族或脂族有机化合物的复杂混合物^[9-10]。三维荧光光谱法可以对 DOM 的不同组分进行表征和分析, 也可以对污水处理厂进水质变化情况进行表征^[11-12]。虽然三维荧光光谱法具有信息丰富的优势, 但通常需要使用实验室中的大型荧光光谱仪来完成光谱检测。随着近年来光电子技术的日新月异, 水质光学监测技术也在迅速发展, LED 作为激发光源已被应用于水质荧光检测^[13-14]。深入研究各类有机污染物的具体荧光特性, 基于荧光分析法开发水体有机物在线监测仪, 实现水体有机污染物的快速在线检测, 是水质监测领域的重要研究方向之一。

本文基于荧光分析法设计研制了水体有机物在线式荧光监测仪, 并对仪器性能进行了测评, 该监测仪可以对水体有机污染物进行实时、快速、远程监测, 并且维护简便, 可有效保障水质安全。

1 水体有机物荧光检测原理

荧光分析法是一种可以定性或定量检测物质种类的方法。其基本原理是, 当待测物质分子吸收了波长较短、能量较高的光能后, 从基态跃迁到激发态, 再回落到基态时, 会释放出光子, 产生荧光。荧光分析法通常以发射光谱和激发光谱作为依据^[15]。三维荧光光谱能够反映出荧光强度随激发波长与发射波长的变化关系。通过测量三维荧光光谱图中特征位置处或较小区域内的荧光强度, 可以分析待测组分的含量。荧光峰的位置由激发波长与发射波长来确定, 研究者根据天然环境中各种溶解性有机物的荧光峰位置不同, 将其大致划分为含苯环结构的类蛋白质、类富里酸物质、与微生物代谢有关的类蛋白质、类腐殖酸物质^[9]。在进行荧光分析时, 选择的激发波长通常位于紫外波段。有关研究指出^[9-10], 对于类酪氨酸, 其最大激发波长/最大发射波长分别为 275 nm/310 nm; 对于类色氨酸, 其最大激发波长/最大发射波长分别为 275 nm/340 nm; 对于腐殖酸, 其激发波长为 300~370 nm, 发射波长为 400~500 nm。邰玲等研究指出, 对于城市污水, 在波长 270 nm 左右的紫外光激励下, 城市污水能产生较强的荧光, 荧光峰是 280~530 nm 范围的宽谱峰, 荧光光谱特性的差异可以反映出水质污染的状况^[16]。

2 监测仪设计开发

2.1 系统结构

根据上述检测原理, 对水体有机物在线荧光监测仪进行了设计与实现。该监测仪的系统结构如图 1 所示。监测仪由荧光检测装置、流路及采样模块、电源模块、工控机及触摸屏、污染物—荧光光谱数据库及分析软件、数据传输模块等组成。荧光检测装置用于对待测水体进行荧光检测并将检测数据发送至工控机。流路及采样模块用于水样

的自动采集与流速控制, 以实现水质在线监测。电源模块用于对整机进行供电。工控机及触摸屏用于处理荧光检测模块的输出数据并显示分析结果, 同时作为用户界面接收以及处理用户在触摸屏上的操作指令。污染物—荧光光谱数据库及分析软件中预存有反映污染物荧光特性的具体数据。在实际检测过程中, 分析软件对待测水样的光谱数据进行自动处理, 寻找荧光光谱曲线中的荧光峰, 根据荧光峰的位置、强度等信息, 结合污染物—荧光光谱数据库做出分析判断, 实现对水体有机污染物的实时监测。数据传输模块用于对水质监测数据的远程传输。利用数据传输模块可以将水质监测仪输出的监测结果实时上传到监控平台, 以便对水质变化情况进行统计分析, 及时掌握水质变化趋势。

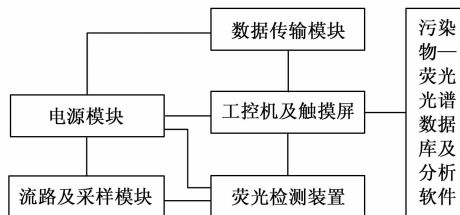


图 1 水体有机物在线荧光监测仪系统结构图

2.2 荧光检测装置

在监测仪的组成结构中, 荧光检测装置属于核心模块。荧光检测装置的光路图如图 2 所示。该装置包括 LED 及其驱动电路、检测池、光电二极管及检测电路、光纤光谱仪等。综合考虑检测需求与性价比, 采用中心波长为 280 nm 的紫外 LED 作为激发光源。所用的紫外 LED 使用恒流源驱动电路, 其工作电流为 20mA。LED 光源具有寿命长、体积小、功耗低等特点。从紫外 LED 出射的激发光经过透镜后入射到材质为石英玻璃的检测池中。为了实现在线监测, 检测池采用流通式设计, 具有一个进水口和一个出水口。在紫外 LED 的对面放置一个光电二极管, 在检测池中无待测水样的时候可以起到检测光源光强度的作用, 以避免光源老化对检测结果带来影响。采用光纤光谱仪 (型号: AvaSpec-ULSi2048L) 对荧光信号进行探测, 荧光信号通过一根石英光纤进入光纤光谱仪。荧光接收方向与激发光入射方向垂直, 以尽可能减小激发光对荧光信号的干扰。石英光纤通过 SMA 接口与光纤光谱仪连接。光纤光谱仪与计算机通过 USB 接口连接, 计算机上的软件可以对检测到的荧光光谱数据进行实时分析处理。图 3 为所设计的荧光检测装置结构图。

2.3 整机设计

水体有机物在线荧光监测仪需要满足在水质监测现场安装使用的实际需求, 具备快速检测能力和远程通信能力, 能够及时发现水质异常事件并上报水质监测数据至监控平台, 同时还应具有维护简便的特点。所研制的监测仪实物照片如图 4 所示。样机包括工控机、触摸屏、电源、

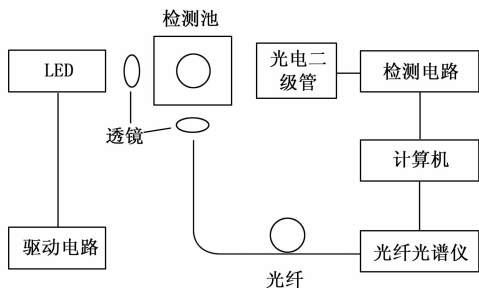


图 2 荧光检测装置光路图

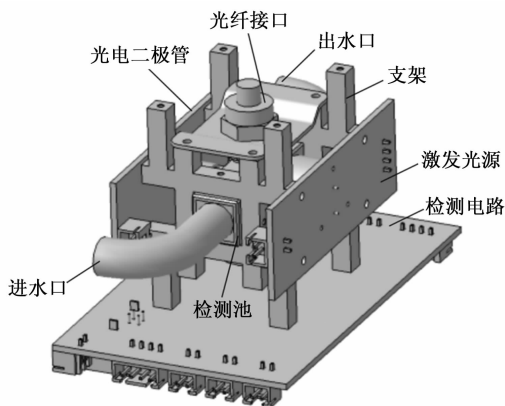


图 3 荧光检测装置结构图

紫外 LED 光源、检测池、光纤光谱仪、蠕动泵、无线传输模块、天线、进出口水管等。其中，天线从样机内部引出，以避免金属外壳对无线信号的影响。工控机负责整个系统的运行控制。在正常工作时，工控机控制紫外光源打开，然后开启蠕动泵。在蠕动泵的作用下，待测水体从进水口流入，经过检测池，从出水口流出。光纤光谱仪的检测数据传入工控机进行处理分析，并在触摸屏上显示。监测仪的监测数据可以通过无线传输模块进行远传，实现远程在线监测。



图 4 水体有机物在线荧光监测仪照片

3 监测仪性能测评

3.1 主要技术参数

水体有机物在线荧光监测仪是光机电一体化设备。

研制过程中需要综合考虑流路、光路、电路设计，解决在线式荧光检测、远程数据可靠传输、模块化设计等关键问题。监测仪的主要技术参数包括光学参数、电气参数、结构参数等。

1) 光学参数。激发光源中心波长: 280 nm;

对作为激发光源的紫外 LED 的光谱进行了测试, 其光谱曲线如图 5 所示。该光源的光谱宽度较窄, 在使用光纤光谱仪进行荧光检测时, 可以将荧光光谱与光源的光谱较为明显地区分开。光纤芯径: 600 μm; 光谱仪分辨率: 1.2 nm。

2) 电气参数。电源要求: 220 V AC, 50 Hz; 额定功率: 62W; 通讯方式: Modbus; 显示屏: 10.4 寸可触摸彩屏, 分辨率 1 024 * 768; 工控机参数: CPU 1.80 GHz, 内存 4G, 硬盘 64G, 操作系统 Windows 7。

3) 结构参数。尺寸为 70 cm * 50 cm * 14 cm; 安装方式: 壁挂式; 进/出水口: 各 1 个。

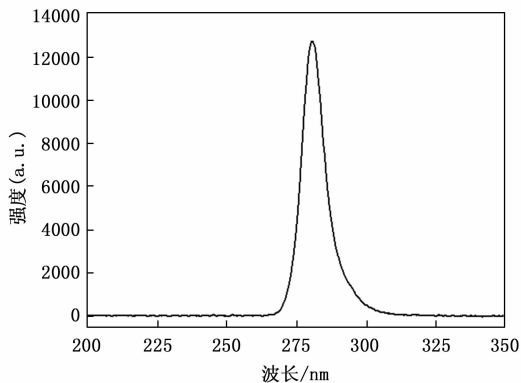


图 5 激发光源光谱曲线

3.2 主要性能指标及实验测试

水体有机物在线荧光监测仪的主要性能指标可分为检测性能类、数据质量类和运行维护类。这三类指标能够较为全面地反映监测仪的性能。

1) 检测性能类指标。主要包括光谱检测范围、检测时间、线性度。在荧光检测时, 光谱检测范围设定为 300 ~ 750 nm。根据荧光峰的位置以及强度, 可以对有机污染物的种类以及浓度进行分析。监测仪抽取待测水样以及荧光检测与数据分析等操作可在 10 s 以内完成, 即检测时间小于 10 s。监测仪检测速度快, 可及时发现水质异常事件, 符合设计要求。为了进一步对监测仪性能进行测试, 采用一系列不同浓度的色氨酸水溶液作为待测样品, 使用监测仪对其分别进行检测, 研究其荧光强度与浓度的变化关系。实验结果如图 6 所示。从图中可以看出, 随着色氨酸水溶液浓度的增加, 检测到的荧光强度不断增大。从图 6 可以看出其荧光强度与浓度呈现出良好的线性关系, 线性度判定系数 $R^2=0.95$ 。

2) 数据质量类指标。主要包括稳定性、监测数据采集

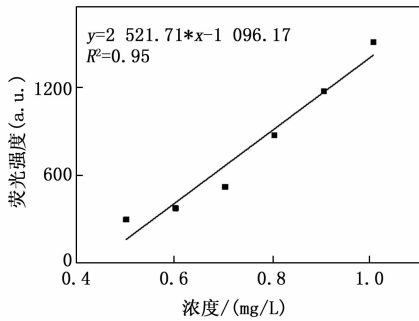


图 6 荧光强度与浓度的变化关系

频率和监测数据丢失率。测试了监测仪在一段运行时间范围内对同一色氨酸水溶液所检测到的荧光强度随时间的变化关系,即对监测仪的稳定性进行了测试,实验结果如图 7 所示。在 1 小时的时间内,荧光强度在有所下降后趋于稳定。经分析,造成荧光强度下降的可能原因为激发光源 LED 工作时发热,导致发光效率下降,可通过优化光源散热结构来改善。采用相对标准偏差(RSD)来评价监测仪的稳定性,根据图 7 中的数据计算得出 $RSD = 2.68\%$ 。对监测仪的数据远传功能也进行了测试。监测数据采集频率为每 5 min 一次。数据无线传输模块根据预设频率周期性读取水质数据,并将水质数据发送至监控平台,通过对监测仪连续运行一天的数据进行测试,上传到监控平台的数据完整、可靠,监测数据丢失率为 0。监测仪能够及时准确地上报水质检测结果,以便监控平台及时将水质异常事件通知相关人员进行处理,符合设计要求。

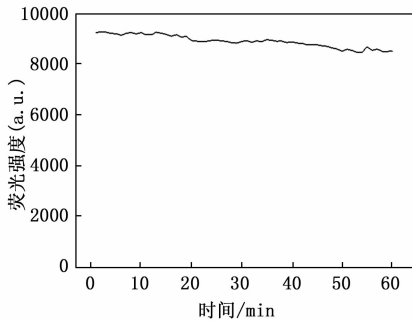


图 7 荧光强度与时间的变化关系

3) 运行维护类指标主要是指监测仪维护周期。监测仪运行过程中无需检测试剂,维护简便,符合监测仪的设计要求。维护周期设定为一个月一次,主要进行流路清洗以及其他必要的检查工作。

4 结束语

本文基于水体有机物荧光检测原理设计研制出水体有机物在线荧光监测仪,对其性能指标进行了测评,并介绍了监测仪的主要技术参数。监测仪采用紫外 LED 作为激发光源,采用光纤光谱仪探测荧光光谱,可完整获取荧光发射光谱。与三维荧光光谱仪相比,该监测仪结构简单、检

测速度快,可以实现水质在线监测。监测仪集成了无线传输模块,能够将水质数据按照预设的采集频率发送至监控平台,实现基于物联网技术的水质远程监测。监测仪无需检测试剂,有效避免了化学试剂对环境可能造成的二次污染,并且在使用过程中维护工作量小。水体有机物在线荧光监测仪可以应用于水源地水质监测以及污水处理过程中的现场监测,实时获取水质信息,当水质异常时及时进行报警,有效保障水质安全。

参考文献:

- [1] 吕 炜. 饮用水中重点有机污染物对人体健康危害的研究进展 [J]. 中国预防医学杂志, 2007, 8 (5): 668-670.
- [2] 谭 琦, 黄凯宁. 城市供水毒性生物监测系统的设计 [J]. 可编程控制器与工厂自动化, 2013 (11): 26-29.
- [3] 李锐峰. 饮用水源地水中有机污染物的检测方法和处理工艺 [J]. 能源与环境, 2012 (5): 91-92.
- [4] 朱俊如. 水体中有机污染物的快速检测方法和仪器的研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2008.
- [5] 魏康林, 温志渝, 武新等. 基于紫外-可见光谱分析的水质监测技术研究进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31 (4): 1074-1077.
- [6] 赵友全, 王慧敏, 刘子毓, 等. 基于紫外光谱法的水质化学需氧量在线检测技术 [J]. 仪器仪表学报, 2010, 31 (9): 1927-1932.
- [7] 武晓莉, 李艳君, 吴铁军. 基于选择性模型组合的三维荧光光谱水质分析方法 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30 (4): 996-1001.
- [8] 谢超波, 吴 静, 曹知平, 等. 大流量河道的水质荧光指纹变化 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34 (3): 695-697.
- [9] 汪玲玲. 三维荧光光谱技术在溶解性有机物研究中的应用 [J]. 环境科学与管理, 2015, 40 (1): 153-155.
- [10] 陈诗雨, 李 燕, 李爱民. 溶解性有机物研究中三维荧光光谱分析的应用 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38 (5): 64-68.
- [11] Hudson Naomi, Baker Andy, Reynolds Darren. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review [J]. River Research & Applications, 2007, 23 (6): 631-649.
- [12] 林成豪, 肖举强. 三维荧光光谱法测定污水处理厂进水水质 [J]. 内蒙古科技与经济, 2016 (6): 103-104.
- [13] 武会江, 张 晓, 王 蒙, 等. 叶绿素荧光检测系统的设计与实现 [J]. 电子测量技术, 2014, 37 (7): 121-124.
- [14] 张光延, 李文涛, 庄建军, 等. 一种嵌入式净水系统在线水质监测装置的研发 [J]. 电子器件, 2020, 43 (2): 427-431.
- [15] 余雅芬. 荧光分析法在水质分析中的应用分析 [J]. 资源节约与环保, 2013 (10): 75.
- [16] 邵 玲, 弓巧娟, 孙 鸿, 等. 荧光光谱法在水质监测中的应用 [J]. 光谱实验室, 2011, 28 (2): 940-945.