

基于近红外光谱技术的便携式水体浊度检测仪研究*

张 琴 郑立华 李民赞 孙 红 张 瑶 糜修尘

(中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为了快速准确地探测水产养殖中水体浊度,提出了基于近红外光散射/透射综合测量原理,并在此基础上开发了便携式水体浊度光学检测仪。浊度仪使用 AT89S52 单片机作为控制芯片,由发光单元、探测单元和控制单元组成。其中发光单元包括 2 组 860 nm 的 LED 光源及对应的准直透镜;探测单元包括 2 个光电传感器;控制单元包括公共的光源驱动电路、两级放大电路和 A/D 转换电路。对水体浊度检测仪进行了实验室标定试验、性能试验以及现场采样试验和分析。结果表明,该水体浊度检测仪达到了较高测定精度,其标定决定系数 R_c^2 为 0.994,验证决定系数 R_v^2 为 0.999,分辨率为 0.01 NTU,误差为 $\pm 2\%$,达到实用水平。

关键词: 水产养殖 水体浊度 近红外光谱技术 便携式检测仪 散射/透射综合测量原理

中图分类号: O657.33; X853 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)S2-0236-05

Portable Water Turbidimeter Based on NIR Spectroscopy

Zhang Qin Zheng Lihua Li Minzan Sun Hong Zhang Yao Mi Xiuchen

(Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Turbidity of water was a very important parameter in aquaculture. An integrated portable turbidimeter was developed to measure turbidity of water body based on the comprehensive measurement method combined scattering light and transmission light. It used AT89S52 microcontroller as control chip and consisted of the light emission unit, detection unit and control unit. The light emission unit comprised two sets of 860 nm LED light source and the corresponding collimating lens. The detection unit comprised two photoelectric sensors. And the control unit included the light source driving circuit, the two-stage amplification circuit and the A/D conversion circuit. The integrated detector was calibrated in laboratory and carried out field experiments. The results showed that the turbidimeter achieved a high accuracy, the calibration R_c^2 was 0.994 and the validation R_v^2 was 0.999, with the resolution of 0.01 NTU and the error of $\pm 2\%$. It was concluded that the turbidimeter reached the practical level.

Key words: Aquaculture Turbidity NIR Portable turbidimeter Scattering/transmission integrated method

引言

水是池塘养殖鱼类的生活环境。池塘养殖要想达到高产高效的目的,除了要有理想的池塘条件、优质的饲料、健康的鱼种以及合理的放养密度外,还要具备良好的水质。浊度是衡量水质的重要指标之

一,水的浑浊程度以浑浊度作为指标^[1-2]。由于水中含有悬浮物及胶体状态的微粒,使得原是无色透明的水产生浑浊现象,其浑浊的程度称为浑浊度。浑浊度是一种光学效应,它表现为光线透过水层时受到的阻碍程度,这种光学效应不仅与水中悬浮物质的含量有关,而且与它们的大小、形状及折射系数

收稿日期: 2013-06-28 修回日期: 2013-07-06

* “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD21B01)

作者简介: 张琴,硕士生,主要从事电子技术在农业中的应用研究,E-mail: wl2zhangqin@163.com

通讯作者: 郑立华,副教授,主要从事精细农业系统集成研究,E-mail: zhenglh@cau.edu.cn

等有关。

目前浊度分析方法按光接收方式主要分为：透射法 (Lamber-Beer 定律)^[3]、散射法 (雷莱公式)^[4]、表面散射法^[5]、散射光-透射光比值法^[6]和柱积分法^[7]。使用这些方法的商业化产品均已投入生产和应用,但是它们仍然存在以下缺点:测量精度不高、测量范围具有局限性、对外界环境要求高、仪器设计复杂等^[8]。

针对以上问题,本文提出基于近红外光散射/透射综合测量原理,设计和开发综合测量法浊度仪。该浊度仪能够同时测量光的散射和透射综合光强,通过计算待测样本的吸光度来反演浊度。同时测量的方法更好地满足了吸光度条件,保证检测模型的精度。两个探测器同时测量取平均的方式可减少对外界环境的过分依赖,提高准确度,且提供较宽范围的量程。

1 水体浊度的光学测定原理

当一束发光强度为 I_0 的红外光照射到某种水样时,由于水样中悬浮固体和杂质的吸收和散射作用,使穿透过水样的透射光发光强度衰减到 I_t ,而吸收和被散射的发光强度分别为 I_a 和 I_s 。根据 Beer 法则可知,在光程长度 d 一定时,被测物质的吸光度 A 与浓度 c 呈正比,该定理成立条件是被测物质是透明的物质,物质只发生光的吸收,没有光的反射、散射、荧光等现象的发生^[9]。

本仪器采用 2 束入射光同时照射待测液体。首先放入标准溶剂 (蒸馏水) 测定其散射和透射的综合强度,记录并将该数据作为标准值用于水体样本的吸光度计算。然后放入试验溶液 (水体样本) 进行测量,运用测得的透射和散射综合强度来计算吸光度,吸光度的计算公式为

$$A(\lambda) = \lg \frac{I_s(\lambda)}{I_z(\lambda)}$$

(1)

式中 $I_s(\lambda)$ ——标准液 (蒸馏水) 的透射和散射综合强度

$I_z(\lambda)$ ——试验溶液的透射和散射综合强度

2 束入射光同时照射待测样本,保证了 2 个探测端能够同时探测出透射光和散射光的综合光强,通过平均可进一步减低误差,提高仪器的测定精度。

2 便携式水体浊度检测仪设计

2.1 总体设计框图

该仪器采用波长 860 nm 的 LED 灯作为光源^[10],2 束光源呈 90°同时照射水样,在两光源对面安装硅光电池,用来同时探测散射和透射综合强度,

经过信号处理和计算得到水体样本的浊度。仪器总体结构如图 1 所示。

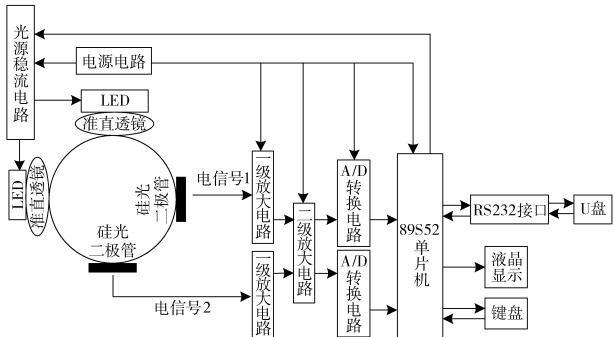


图 1 总体框图
Fig.1 Overall block diagram

仪器由一个 9 V 电池经电源电路转换后给各个电路模块供电,并由一个总开关进行控制。2 个 LED 光源由稳流源供电,发出的光经过准直透镜准直后呈 90°同时入射到待测样本中。入射光经过样本吸收后由 2 个硅光二极管同时采集透射和散射综合光强,采集的信号经两级放大电路放大后分别送入 2 个 A/D 转换器进行模数转换,得到的两路数字信号输入单片机进行平均并根据浊度反演模型计算水体样本浊度。处理后的数据可以通过 U 盘来存储,也可经过液晶显示屏进行即时显示。用户通过键盘进行功能选择。

2.2 光路设计

光路部分是整个仪器最重要的部分,它决定了仪器的测量原理和精度。按照设计原理,要求 2 个光源同时照射,2 个硅光二极管同时采集透射和散射综合光强。为了保证光信号平行入射到水体,在每个光源后面都安装了准直透镜。为了保证数据的准确性,由 2 个硅光二极管同时采集综合光强,并取其平均值作为最终的综合光强。传感器光路结构如图 2 所示。

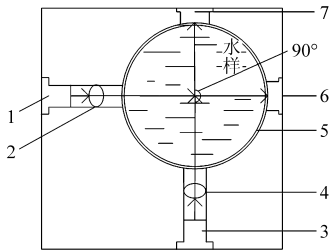


图 2 光路结构
Fig.2 Structure of optical device
1、3. LED 光源 2、4. 准直透镜 5. 采样瓶 6、7. 硅光二极管

2.3 电路设计

2.3.1 电源转换电路和光源稳流电路

便携式检测仪所用电源为 9 V 干电池,而电路中各个芯片的工作电压为 5 V,这需要电源转换电

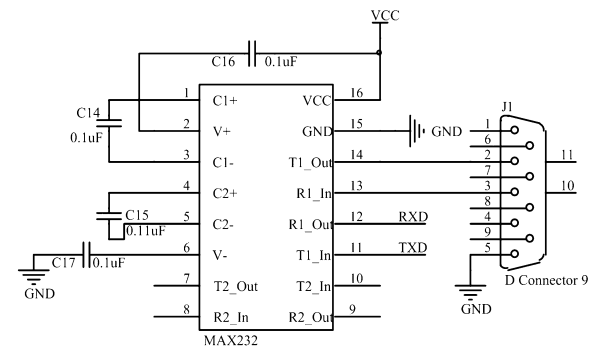


图 8 串口电路

Fig. 8 Serial interface circuit

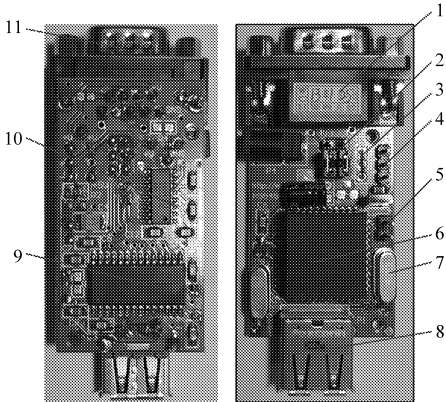


图 9 同步 U 盘存储模块

Fig. 9 U disk storage module

1. P2 异步串口 RS232 电平 2. 跳线 J2 + J3 (下连 2 入 3 出, 上连 2 出 3 入) 3. U4 可选稳压芯片 7805 4. P3 端口电源输入
5. 配置跳线 J1 6. 晶体 X2 7. 模块的单片机 8. USB 端口
9. P2 端口 DB9 针 10. RS232 电平转换芯片 11. CH375 芯片

低功耗、高性能 CMOS 8 位微控制器,具有 8KB 可编程 Flash 存储器。使用 Atmel 公司高密度非易失性存储器技术制造,与工业 80C51 产品指令和引脚完全兼容。在单芯片上,拥有灵巧的 8 位 CPU 和在系统可编程 Flash,使得 AT89S52 在众多嵌入式控制应用系统中得到广泛应用^[11]。

液晶显示电路采用 LCM128645zk 液晶显示模块,显示屏点阵为 128 × 64,点的尺寸为 0.48 mm × 0.48 mm,点间距为 0.04 mm,且内带 8 000 多 GB1/GB2 中文汉字字库,并提供串行/并行两用接口。本电路设计采用串行接口,通过与单片机连接,有效控制液晶屏正确显示。键盘模块包含电源开关键、测量键和标定键,能够实现仪器功能设计要求。

2.4 软件设计

软件程序采用 C 语言编写,主要实现数据采集和处理功能、键盘识别功能、A/D 转换功能、软件滤波功能、液晶显示功能和 U 盘存储功能。图 10 为主程序流程图以及测量流程图。

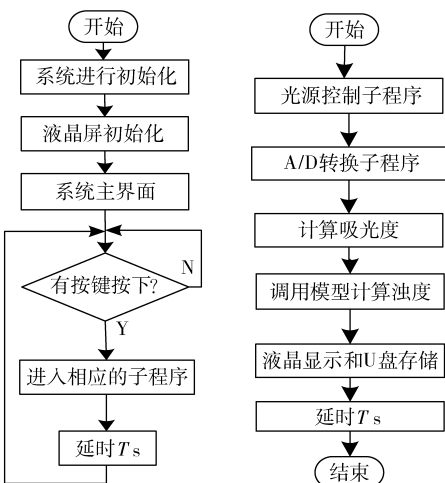


图 10 主程序和测量程序流程图

Fig. 10 Flow charts of main program and measurement program

3 试验与分析

3.1 性能试验与分析

研究按照 ISO7027 规定的方法配制了 24 个浊度标准样本。制作过程中,严格控制条件和试剂用量。首先配制了适量的 4 000 NTU 的福尔马肼浊度标准液,然后使用蒸馏水按照比例进行稀释,最终获得了 24 个浊度标准样本,它们的浊度分别为 0、2、4、…、1 000 NTU。

为了检测仪器的性能,试验首先使用岛津 UV2450 型紫外分光光度计测量浊度标准液体样本的吸光度,然后用浊度仪测量计算同一标准液体样本的吸光度,再对 2 组数据进行相关性分析。仪器的性能试验分析结果如图 11 所示。从图中可以看出两者高度相关($R^2 = 0.9987$),表明该仪器具有较高的可靠性。

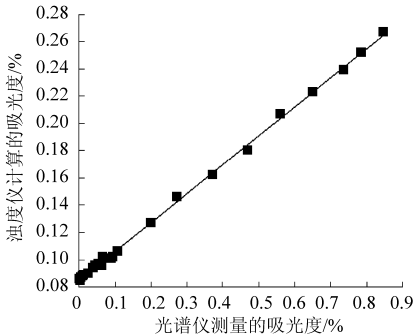


图 11 性能试验的验证结果

Fig. 11 Verification results of performance test

3.2 标定试验与分析

使用自行开发的浊度仪分别测量了纯净水样本以及各标准浊度样本,并存储了相应的电压平均值(对应散射和透射综合强度),然后运用式(1)计算

出相应的吸光度。随机选取 19 个样本值进行建模,其余值用来验证。建立的模型为

$$y = 1\,121.8x - 16.999 \tag{2}$$

式中 x ——计算得到的水体吸光度
 y ——水体浊度

其中浊度在 0 ~ 100 NTU 时,示值精度为 0.01 NTU,在 100 ~ 1 000 NTU 时,示值精度为 0.1 NTU。模型测定精度达到 0.994,其标定和验证结果如图 12 所示。

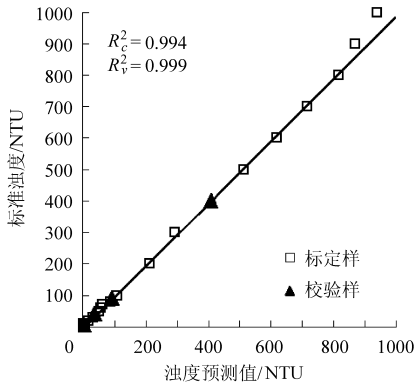


图 12 浊度仪标定和校验结果

Fig. 12 Results of calibration and validation

可见,验证精度为 0.999,达到了测量精度要求。结果表明,该模型可以嵌入浊度仪,进行实际水体样本的浊度测定。仪器测量范围是 0 ~ 1 000 NTU,比较发现,在相同精度水平下,该仪器比现有 WGZ - B 型浊度仪(测量范围为 0 ~ 200 NTU)提高了测量范围。而在相同设计量程的浊度仪中,该仪器比德国 WTW 生产的 Turb 355T/355IR 型便携式浊度仪(在 100 ~ 1 000 NTU 时示值精度为 1NTU)具有更高的分辨率(在 100 ~ 1 000 NTU 时示值精度为 0.1 NTU)。

3.3 现场采集样本试验与分析

研究于 2013 年 5 月 4 日在北京市奥林匹克森林公园进行了样本采集试验,共采集水样 60 个,分

别使用自制的浊度仪和上海昕瑞便携式 WGZ - B 型浊度计测量浊度。WGZ - B 是上海昕瑞公司根据 90°散射光原理开发的一款便携式浊度计,其测量范围是 0 ~ 200 NTU,示值精度为 0.1 NTU。

两组数据的相关分析结果如图 13 所示。试验表明,研究开发的浊度仪与商业产品测得数据之间具有较高的相关性。而由于样本中所含固体颗粒较多,水中颗粒运动不稳定时使用两款测定仪的数据也随之变化,很难保证两款仪器的测量条件绝对一致,因此测得值存在一定的误差。

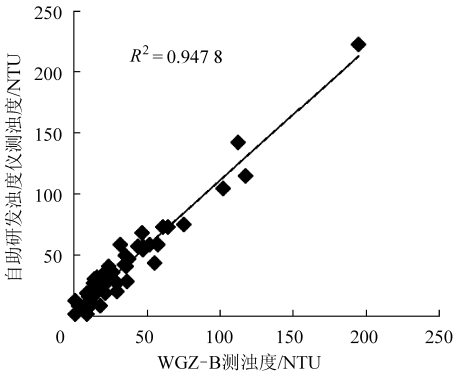


图 13 现场采样试验结果

Fig. 13 Water samples test result

4 结论

(1) 浊度仪采用两个光源同时呈 90°角垂直照射样本,因而可以使光电探测器同时接收到散射/透射综合光信号。更好地满足了 Beer 法则的条件,保证了吸光度计算公式的适用和测量原理的正确。

(2) 浊度仪采用两个探测器同时测量取平均的方式减少了测量误差以及对外界环境的过分依赖,提高了准确度和精度,且提供了较宽范围的量程。

(3) 现场采集样本测量验证试验表明,研究开发的基于综合光强原理的浊度测定仪精确度高,具有实用价值。

参 考 文 献

1 Kadotani Y, Miyamoto K, Mishima N, et al. Acquisition of data from on-line laser turbidimeter and calculation of some kinetic variables in computer-coupled automated fed-batch culture[J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995, 80(1): 63 ~ 70.

2 Orchard B. Analysing and monitoring: the importance of investigating turbidity[J]. Filtration & Separation, 2006, 43(2): 22 ~ 24.

3 张道德. 基于红外线的数字式浑浊度传感器设计[J]. 光电子技术, 2004, 24(4): 246 ~ 256.

Zhang Daode. Design of the digital turbidity sensor based on infrared ray[J]. Optoelectronic Technology, 2004, 24(4): 246 ~ 256. (in Chinese)

4 王东, 盛强, 何小刚. 基于 ATmega16 散射光式浊度仪的设计[J]. 太原理工大学学报, 2010, 41(1): 80 ~ 82.

Wang Dong, Sheng Qiang, He Xiaogang. Experimental design of scattering-light turbidity base on ATmega16 [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2010, 41(1): 80 ~ 82. (in Chinese)

5 洪治, 葛剑虹. 光学自动增益控制在浊度测量中的应用[J]. 光电工程, 2000, 27(2): 60 ~ 62.

Hong Zhi, Ge Jianhong. Application of optical automatic gain control to measurement of turbidity [J]. Opto-Electronic Engineering, 2000, 27(2): 60 ~ 62. (in Chinese)

5 结束语

研究了基于微生物传感器的 BOD 在线测量仪器的设计。使用生物传感器的在线 BOD 测量仪器能够快速检测水中可生化降解的有机物的含量,而

且操作简单。特别是采用微生物传感器 BOD 在线测量仪器,自动化程度高,能够在线监测和远程控制,能够实时监测污水和工业废水的排放,适合环保部门的环境监测站使用。

参 考 文 献

1 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2005.

2 朱杏冬,涂金珠,崔绍荣,等. 养殖水中总有机碳与化学需氧量和生化需氧量相关性的研究[J]. 农业工程学报, 1999, 15(3):196~198.

Zhu Xingdong, Tu Jinzhu, Cui Shaorong, et al. Study on the correlation of total organic carbon with chemical oxygen demand and biochemical oxygen demand in water[J]. Transactions of the CSAE, 1999, 15(3):196~198. (in Chinese)

3 Paixao S M, Santos P, Tenreiro R. Performance evaluation of mixed and pure microbial inocula as surrogate strain in a BOD₅ test [J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2003,19(5): 539~544.

4 Catterall K, Morris K, Gladman C, et al. The use of microorganisms with broad range substrate utilisation for the ferricyanide-mediated rapid determination of biochemical oxygen demand [J]. Talanta, 2001, 55(6): 1 187~1 194.

5 Wang J, Zhang Y, Wang Y, et al. An innovative reactor-type biosensor for BOD rapid measurement [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(7):1 705~1 709.

6 Chan C, Lehmann M, Chan K, et al. Designing an amperometric thick-film microbial BOD sensor [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2000,15(7~8): 343~353.

7 Chee G J, Nomura Y, Ikebukuro K, et al. Development of photocatalytic biosensor for the evaluation of biochemical oxygen demand[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 21(1): 67~73.

8 Liu J, Olsson G, Mattiasson B. Short-term BOD (BOD_{st}) as a parameter for on-line monitoring of biological treatment process: part II: instrumentation of integrated flow injection analysis (FIA) system for BOD_{st} estimation [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2004, 20(3):571~578.

9 Pasco N, Baronian K, Jeffries C, et al. MICREDOX-development of a ferricyanide-mediated rapid biochemical oxygen demand method using an immobilised proteus vulgaris biocomponent [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2004, 20(3): 524~532.

10 叶裕才,王建龙,普利锋. 生物传感器快速测定生化需氧量的研究[J]. 分析化学, 2005,33(3):405~410.

Ye Yucai, Wang Jianlong, Pu Lifeng. Bio sensors for rapid estimation of biochemical oxygen demand[J]. Chinese J. Anal. Chem., 2005,33(3):405~410. (in Chinese)

11 刘升,郜洪文. 电极法智能氨氮测量仪器设计[J]. 计算机与应用化学, 2010,27(5):587~590.

Liu Sheng, Gao Hongwen. Design of intelligent ammonia nitrogen determination instrument based on electrode[J]. Computers and Applied Chemistry, 2010,27(5):587~590. (in Chinese)

12 Mittal S K, Ratra R K. Toxic effect of metal ions on biochemical oxygen demand[J]. Water Research, 2000, 34(1): 147~152.

13 Qian Z, Tan T C. BOD measurement in the presence of heavy metal ions using a thermally-killed-Bacillus subtilis biosensor [J]. Water Research, 1999, 33 (13): 2 923~2 928.

(上接第 240 页)

6 张恺,张玉钧,殷高方,等. 综合散射法与透射法测量水浊度的研究[J]. 大气与环境光学学报, 2011, 6(2): 100~105.

Zhang Kai, Zhang Yujun, Yin Gaofang, et al. Measurement of water turbidity combined with scattering and transmission method [J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2011, 6(2): 100~105. (in Chinese)

7 张锂,韩国才. 新型柱积分在线智能浊度仪的研究与性能测试[J]. 仪器仪表学报, 2006, 27(8): 916~919.

Zhang Li, Han Guocai. Research and function test of a new-type column integrating on-line intelligent turbidimeter[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2006, 27(8): 916~919. (in Chinese)

8 岳舜琳,陈国光,童俊,等. 低浊水的浊度测定问题[J]. 净水技术, 2010, 29(3): 48~53.

Yue Shunlin, Chen Guoguang, Tong Jun, et al. Measurement of the turbidity of water with low turbidity[J]. Water Purification Technology, 2010, 29(3): 48~53. (in Chinese)

9 李民赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京:科学出版社,2006.

10 白金纬,张德源,刘畅. 浊度仪中两种不同光源对浊度测量的影响研究[J]. 光学仪器, 2008, 30(2): 1~3.

Bai Jinwei, Zhang Deyuan, Liu Chang. Research of turbidity measuring influence caused by two different light source[J]. Optical Instruments, 2008, 30(2): 1~3. (in Chinese)

11 康亚,杨懿,潘英俊. 基于单片机的智能浊度仪[J]. 四川兵工学报, 2009, 30(1): 115~117.