

基于紫外-可见光谱分析的水质监测技术研究进展

魏康林, 温志渝*, 武新, 张中卫, 曾甜玲

重庆大学新型微纳器件与系统国家重点学科实验室, 微系统研究中心, 光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

摘要 光谱分析在水质监测领域的应用是现代环境监测技术的一个重要发展方向。文章论述了基于紫外-可见光谱分析的现代水质监测技术的原理与特点, 并在线监测和原位监测两个方面论述了该技术的主要研究现状与进展, 指出了尚需突破的关键技术问题, 展望了基于集成化微型光谱仪的多参数水质监测微系统及水质监测微系统网络的技术发展趋势, 对我国水资源环境监测技术的发展及现代科学仪器的研发具有一定的参考价值。

关键词 水质监测; 光谱分析; 微型光谱仪

中图分类号: TP27 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04.1074-04

引言

基于光谱分析的水质监测技术是现代环境监测的一个重要发展方向, 与传统的化学分析、电化学分析和色谱分析等分析方法相比, 光谱分析技术更具有操作简便、消耗试剂量少、重复性好、测量精度高和检测快速的优点, 非常适合对环境水样的快速在线监测。目前该技术主要有原子吸收光谱法、分子吸收光谱法以及高光谱遥感法, 其中高光谱遥感法由于测量精度不高多数用于定性分析, 而原子吸收光谱法精度虽高, 但由于首先要把样品汽化, 因而耗能较高, 系统体积大, 不适合广泛使用, 比较而言, 分子吸收光谱法是目前应用较为广泛的水质分析技术, 其中紫外-可见光谱分析法可直接或间接地测定水中大多数金属离子、非金属离子和有机污染物的含量, 具有灵敏、快速、准确、简单等优点, 并可实现对多种水质参数的检测, 在对饮用水、地表水、工业废水等水体的在线监测中具有显著的技术优势, 是国内外科研机构与主要分析仪表厂商竞相研发的现代水质监测技术。本文介绍了基于紫外-可见分子吸收光谱分析的现代水质监测技术的原理、特点和主要研究现状与进展, 展望了该技术在多参数水质监测方面的发展趋势, 并对需要解决的关键技术作了评述。

1 原理

紫外-可见分子吸收光谱分析是根据物质的吸收光谱来

分析物质的成分、结构和浓度的方法, 其基本原理是朗伯-比尔吸收定律(图1), 即在一定的吸收光程下, 物质的浓度与吸光度成正比, 见式(1)。

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kbc \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; I_0 为入射光强度; I 为透射光强度; k 为摩尔吸光系数, 单位为 $L \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$; b 为液层厚度(吸收光程), 单位为 cm ; c 为吸光物质的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

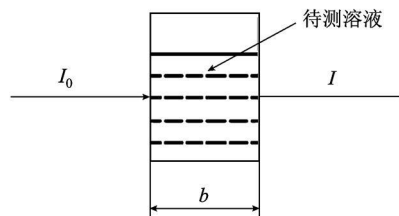


Fig 1 Principle of spectrum measurement

在多组分共存的情况下, 如各吸光组分的浓度均比较稀, 可忽略相互之间的作用, 这时体系的总吸光度等于各组分的吸光度之和如式(2)所示

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_N \quad (2)$$

式中 A 为溶液总的吸光度, A_i 为第 i 个组分的吸光度, 依据吸光度的加和性, 可以进行多组分分析和多参数测量。不同化学物质各自不同的特征吸收光谱是对水质进行定性、定量分析的基础。通过紫外/可见光谱仪, 采集环境水样在紫外区或可见光区的全波段连续光谱, 可以获得待测物质的特征

收稿日期: 2010-07-22, 修订日期: 2010-11-07

基金项目: 科技部国际科技合作项目(2007DFC00040)和国家“863计划”项目(2007AA042101)资助

作者简介: 魏康林, 1976年生, 重庆大学微系统研究中心博士研究生 e-mail: zeyuanwei@163.com

* 通讯联系人 e-mail: wzy@cqu.edu.cn

吸收光谱, 然后利用智能算法分析光谱和各待测水质参数的关系, 建立相关预测模型, 可以实现对多种水质参数的测量并预测其变化趋势^[1]。

2 主要研究现状与进展

目前, 光谱水质监测技术主要有在线(on-line)水质监测和原位(in-situ)水质监测两类^[2]。在线(on-line)光谱水质监测具有采样环节, 主要是在监测区域通过泵、阀、导管等流路控制器件把经过沉淀和过滤的水样送入流通池(样品光学检测室), 然后通过吸收光谱对水样中的某种物质的成分及其含量进行定量分析, 其中对待检水样一般要经过在线前处理^[3, 4], 如显色、富集和消解等。而原位(in-situ)光谱水质监测(即投入式)则无需样品采样, 直接把光学水质探头固定在监测水域, 这样水样可以自动流经光学检测室, 然后通过光谱分析实现对水样的原位监测。

就目前国内外技术发展来看, 顺序注射光谱分析法是比较典型和普遍应用的在线光谱水质监测技术。顺序注射光谱分析法原理如图 2 所示, 主要是以光谱仪为核心, 借助顺序注射平台, 实现对水样品的在线前处理、顺序进样和顺序检测。顺序注射光谱分析技术具有试剂消耗量少(μL 级消耗)、进样精确(μL 级)、测量准确(检出限能够达到 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 甚至更高的量级)和分析高效快速的优点。

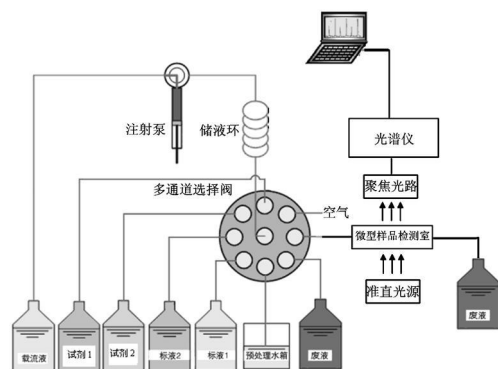


Fig 2 Principle of sequential injection spectrophotometer

Abdalla 等^[5]报道了在线监测饮用水中氰化物含量的相关技术, 采用光纤光谱分析仪与美国 FIAlab 仪器公司的 FIAlab 3500 顺序注射分析仪, 在 600 nm 波长处可测得饮用水中氰化物浓度与吸光度的线性范围为 2.00~7.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 检出限达到 0.16 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 每小时可以监测 45 个样品, 具有很高的样品采样率, 足以反映饮用水中氰化物含量变化的高频信息。Vanloot 等^[6]报道了饮用水中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的在线监测技术, 应用顺序注射光谱分析技术在水厂在线监测饮用水中的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的含量, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的检出限分别达到 5.6 和 4.9 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。2008 年 Poachanee Norfun 等报道了基于顺序注射光谱分析的工业污染水样中 Al^{3+} 的监测技术, 在 428 nm 处的检测线性范围为 0.02~0.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限达到 13 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。2009 年葡萄牙波尔图大学的 Silva 等^[7]报道了废水中钒的含量监测, 采用顺序注射光谱分析技

术, 在 565 nm 波长处, 检出限达到 0.39 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Zhang 等^[8]报道了顺序注射光谱分析监测海水中的亚硝酸盐含量, 采用在线预富集技术, 在 543 nm 波长处, 采用 20 mm 光程的流通池, 能够检测到 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸盐的含量, 监测精度远远高于传统的分析技术。

近年来, 顺序注射光谱分析技术正朝着高度集成化的方向发展, 主要是以微型光谱仪为核心, 依托阀上实验室(LOV, lab on valve), 即把试样的注入口、反应通道及样品光学检测室以精密加工技术集成在多通道选择阀上, 实现了水质监测系统的集成化与微型化。如美国 FIAlab 仪器公司的集成化顺序注射光谱水质分析系统(图 3), 采用海洋公司的微型光谱仪, 不但体积小($24 \text{ cm} \times 24 \text{ cm} \times 16.5 \text{ cm}$)、重量轻(6.75 kg), 而且对硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮、磷酸盐和氯化物等多种水质参数具有比较高的检测精度和 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 级的检出限^[9]。

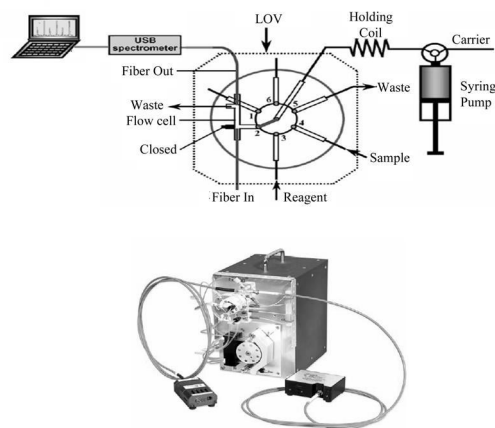


Fig 3 Water quality monitoring microsystem based on microspectrometer and LOV

与(on-line)在线水质监测比较而言, 目前原位(in-situ)水质监测技术应用更为广泛, 更易实现多参数水质监测^[10-12], 比较典型是奥地利 Scan 公司的 G 系列在线水质分析仪, 专门为地表水, 地下水和市政污水的监测而设计。采用紫外-可见光电阵列感光器和差分光谱分析软件, 与传统的滤光片单波长紫外分析仪相比有了革命性的进步, 可以测量硝氮, COD, BOD, TOC, DOC, 浊度或悬浮浓度; 可以实现更多参数的在线测量; 仪器出厂按全球参数标准预标定, 通常无须现场标定。对于复杂的工业废水, 该公司研发的 spectro: lyserTM 系列水质分析监测仪更为先进, 采取浸没式微小型 UV-VIS 分光光度计和双光束检测技术, 通过直接扫描水样连续光谱区, 获得水质参数的特征光谱; 然后利用算法分析光谱和各水质参数的关系, 建立相关预测模型, 再根据模型推算未知水样的 COD 和 BOD 等参数信息。该仪器可实现从污水到超纯水的 COD、BOD、TOC、硝氮、苯、甲苯、二甲苯、苯酚等多参数的测量, 测量过程中不需要样品采样与相关前处理技术, 也不需要泵、阀等样品流路控制器件, 仅用 12 V 低电压电源供电即可驱动, 其测量时间短, 根据其所长参数的多少一个测量周期在 20~60 s 之间, 也足以

反映水质变化的高频信息。但也正是由于缺乏有效的前处理技术, 干扰较大, 使得测量准确度及系统稳定性与在线 (on-line) 测量相比相对较低, 一般在检出限在 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的量级。德国 E+H 公司的 stip-scan 产品以及德国 WTW 公司的 IQSensorNet 等具有类似特点。图 4 所示为 Scan 公司的产品及应用现场。

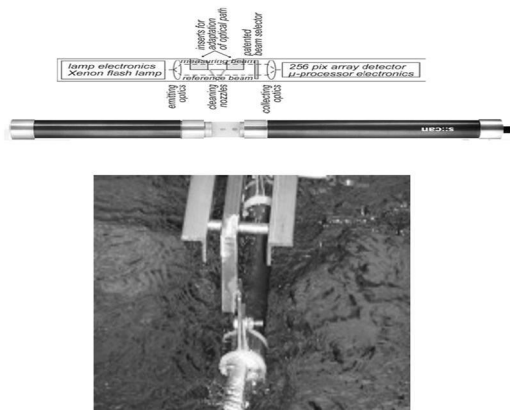


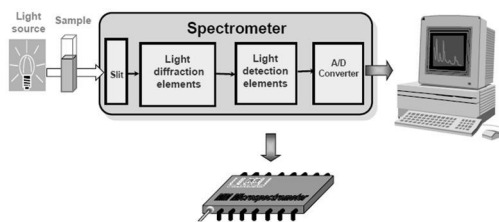
Fig 4 In-situ water quality monitoring instrument based on UV-Vis microspectrometer

3 基于光谱分析的水质监测技术发展趋势

现代光谱分析技术为水质监测开辟了一个崭新的领域, 尽管已有部分产品进入市场, 但是仍然存在一些亟待突破的关键技术需要解决, 主要有如下几个方面。

研究低功耗、低成本的微型化水质监测仪器是技术发展的必然, 而光谱仪的微型化与低功耗化是需要解决的核心关键技术, 因此 MEMS 微型光谱仪 (based microspectrometer, MEMS)、芯片级光谱仪 (Chip-sized optical spectrometers) 和片上光谱仪 (Microspectrometer on a Chip) 的研究成为当前国际仪器科学、生化分析和环境科学等诸多相关领域的研究热点^[13-14]。如美国监测微系统公司 (measurement microsystems, MM) 开发的片上光谱仪, 其波长分辨率达到 0.5 nm , 较传统的紫外-可见微型光谱仪提高了近 10 倍, 更适合对水质的光谱分析; 美国加州大学应用物理系的 Adams 等采用微细加工技术和新材料技术, 把片上光谱仪和微流控芯片集成于一体, 实现了对水体样本的片上分析。

由于水体中各种待检物质的特征吸收光谱不同, 因此在紫外-可见波长范围内可以实现对待检水样的多参数测量, 这正是基于光谱分析的水质监测技术优势所在, 但随着人们生活水平的提高, 对水资源环境的监测参数越来越多, 其中有很多参数的吸收光谱特征不在紫外-可见光谱范围内, 因此, 在追求光谱仪的微型化和高性能的同时, 更应该着手开发其他波长范围的系列微型光谱仪的研究, 如德国弗朗夫费可靠性与微集成技术研究所已于近年展开了面向环境监测的近红外和中红外系列集成微型光谱仪的研究, 以满足在线生化分析对分析仪器微型、高效益、检测快速以及在更宽光谱范围内对多种有机物污染的监测要求。



MM Microspectrometer on a Chip Architecture

Fig 5 Microspectrometer on a Chip of MM

对于 (on-line) 在线水质监测, 由于水样的前处理, 不仅使用繁琐, 而且存在二次污染。因此, 针对具体水质参数检测, 研究无前处理的水质光谱信号分析与处理技术是重要的发展方向, 这就需结合待测物的吸收光谱特征, 进一步研究基于光谱分析的化学计量学信号处理算法^[15], 以实现无前处理监测, 这样针对具体水质参数的 (on-line) 在线水质监测均可以转变为原位 (in-situ) 水质监测, 不但能减少前处理的过程、实现无二次污染, 而且将进一步减小仪器系统的功耗和体积。

同时, 光谱水质监测技术与无线传感网络技术的结合是实现大面积水体监测的必然发展趋势, 这将实现对水资源环境水质的更多参数的监测, 为某水体流域内水质的综合分析提供重要的参考, 以及及时掌握所监测的水资源区域内水质变化的总体信息。如奥地利 S::CAN 公司不但在基于紫外-可见多参数水质在线分析技术领域具有国际领先水平, 并率先开发出基于光谱分析的水质监测网络系统, 并成功地应用于整个饮用水水体系统的在线监测。

总之, 开发基于集成化微型光谱仪的微型化水质监测仪器 (微系统), 并结合无线传感网络技术 (图 6), 研发多参数水质监测微系统和水质监测微系统网络系统是现代水质监测技术的重要发展趋势。

4 结束语

基于光谱分析的水质监测技术是现代环境监测技术领域的全新的发展方向, 具有测量精度高、测量范围广等多参数在线监测的优势, 本文从在线 (on-line) 水质监测和原位 (in-situ) 水质监测两个方面论述了该技术的主要研究现状与进展, 并结合该技术的发展趋势分析了需要解决的关键技术问题, 展望了基于集成化微型光谱仪的水质监测微系统的发展趋势, 对我国水资源环境监测技术的发展及现代科学仪器的研发具有一定的参考价值。

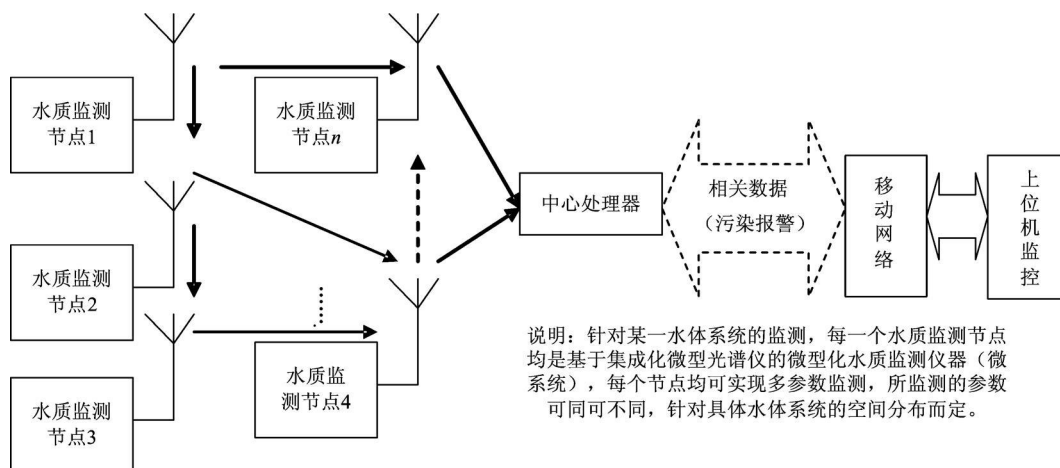


Fig 6 Wireless water quality monitoring microsystem network based on spectral analysis

References

- [1] LIU Zhen(刘震). Water Resources Protection(水资源保护), 2008, 24(1): 69.
- [2] van den Broeke Joep. Spectroscopy Europe, 2006, 18(4): 1.
- [3] Thanasarakhan Wish. Talanta, 2007, 71(5): 1849.
- [4] Mesquita Raquel B R. Talanta, 2007, 72(3): 1186.
- [5] Abdalla M. Flow Injection Anal., 2007, 24(1): 17.
- [6] Vanlout Pierre. Anal. Bioanal. Chem., 2007, 389: 1595.
- [7] Silva Eliana S. Water SA, 2009, 35(3): 283.
- [8] Zhang M in. Acta Oceanol. Sin., 2010, 29(1): 100.
- [9] Ruiz Jiménez José. Electrophoresis, 2008, 29(1): 590.
- [10] Maribas Aurélien. Water Science and Technology, 2008, 57(10): 1587.
- [11] Langergraber G. Spectroscopy Europe, 2006, 18(4): 19.
- [12] Stemmet C P, Schouten J C, Nijhuis T A. Chemical Engineering Science, 2010, 65: 267.
- [13] Mayyas M A, Sin J, Stephanou H. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2009, 32(3): 658.
- [14] Lee F W. 2009, Sensors and Actuators A-Physical, 2009, 149(2): 221.
- [15] Chu Ning, Fan Shihua. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, 74: 1173.

Research Advances in Water Quality Monitoring Technology Based on UV-Vis Spectrum Analysis

WEI Kang-lin, WEN Zhiyu*, WU Xin, ZHANG Zhong-wei, ZENG Tianling

National Key Disciplines Laboratory of New Micro/ Nano Devices and Systems, Microsystem Research Center, and Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract The application of spectral analysis to water quality monitoring is an important developing trend in the field of modern environment monitoring technology. The principle and characteristic of water quality monitoring technology based on UV-Vis spectrum analysis are briefly reviewed. And the research status and advances are introduced from two aspects, on-line monitoring and *in-situ* monitoring. Moreover, the existent key technical problems are put forward. Finally, the technology trends of multi-parameter water quality monitoring microsystem and microsystem networks based on microspectrometer are prospected, which has certain reference value for the research and development of environmental monitoring technology and modern scientific instrument in the authors' country.

Keywords Water quality monitoring; Spectrum analysis; Microspectrometer

* Corresponding author

(Received Jul. 22, 2010; accepted Nov. 7, 2010)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>