

文章编号 1004-924X(2014)10-2598-07

小型水样氨氮自动光学检测装置

逯丹凤, 李 洋, 祁志美*

(中国科学院 电子学研究所 传感技术联合国家重点实验室, 北京 100190)

摘要:研制了基于气相可逆比色法的小型水样氨氮自动光学检测装置样机, 该装置主要由样品室、测试室、自动进样模块和数据处理与控制电路组成。以不同浓度氯化铵水溶液作为氨氮样品测试了样机性能, 建立了样机吸光度与氨氮浓度的线性依赖关系式; 通过比较样机对氨氮标样的测试值和样品标准值, 验证了样机的可靠性。研究表明, 该样机能够在室温下对水样氨氮进行连续长时间的自动检测, 具有较好的测试重复性, 探测极限约为 0.04 mg/L (以 N 计), 低于国家标准对一类水的检测上限 (0.15 mg/L, 以 N 计)。该装置体积小, 重量轻, 成本低, 功耗小, 自动化程度高, 无需对水样进行复杂预处理, 适合水环境现场的快速检测。

关键词:氨氮测定仪; 自动化测试; 气相比色法; 水污染

中图分类号: X853; O661 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142210.2598

Compact colorimetric sensor for automatic detection of ammonia nitrogen in water

LU Dan-feng, LI Yang, QI Zhi-mei*

(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

* Corresponding author, E-mail: zhimei-qi@mail.ie.ac.cn

Abstract: A compact optical sensor for the automatic detection of ammonia nitrogen in water was developed based on a combination of liquid-gas separation and gas-phase reversible colorimetry. The sensor consists of a sample chamber, a test chamber, a program-controlled sampling unit and a data-processing circuit module. The sensor performance was investigated by using a series of aqueous ammonium chloride solutions with different concentrations as the ammonia nitrogen samples. The linear relationship between the measured absorbance and the ammonia-nitrogen concentration was obtained and the high reliability of sensor was demonstrated by comparing the measured and given concentrations of standard ammonia nitrogen samples. The experimental results indicate that the sensor works continuously and automatically for a long time at a room temperature and has good repeatability. The detection limit is 0.04 mg/L (NH₃-N). The sensor is characterized by its smaller volume, light-weight, lower cost and power consumption, high-level automation, and it is suitable for on-site rapid detection

收稿日期: 2013-12-10; **修订日期:** 2014-01-26.

基金项目: 国家 973 重点基础研究发展计划资助项目 (No. 2009CB320300); 国家自然科学基金资助项目 (No. 61377064); 北京市自然科学基金资助项目 (No. 3131001); 国民核生化灾害防护国家重点实验室开放基金资助项目 (No. SKLNBC2012-01K2)

of ammonia nitrogen in a practical water environment.

Key words: ammonia nitrogen measuring instrument; automatic detection; gas-phase colorimetry; water pollution

1 引言

随着我国水环境污染问题的日益严重,对快速准确的水质检测技术的需求越来越迫切。水质检测的指标除了常规五参数(即:水温、pH、溶解氧、电导率和浊度)外,还包括氨氮、总磷、总氮、化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)、重金属等^[1-10]。其中,氨氮作为水质检测的重要指标之一,对水环境的危害非常大。水体中的氨氮过高会引起水体富营养化,危害水生生物的生长,导致生态系统失衡;同时,若饮用水中的氨氮含量较高,氨氮会通过硝化反应转换为亚硝酸盐,降低饮用水质量,危及人体健康。因此,工业废水、生活污水、自来水厂及江河湖泊等各种水环境中氨氮含量的现场快速准确检测十分重要。

目前,国内外多家公司已成功开发出一系列不同种类的氨氮测定仪,如美国哈希(HACH)公司的 Amtax compact、德国 WTW 公司的 Trescon UNO、瑞士万通公司的 Alert Colorimeter ADI 2004,聚光科技公司的 NH₃N-2000 和上海精密科学仪器公司的 DWS-296 等。这些仪器主要基于纳氏试剂分光光度法^[11-12]、水杨酸分光光度法^[13]、气相分子吸收光谱法^[14-15]、氨气敏电极法^[16-17]和铵离子选择电极法^[18]等,其中前 3 种为水样氨氮测定的国标方法。这些仪器的灵敏度高、测试结果准确可靠,但是体积大、价格较贵且操作相对复杂,不适用于江河湖泊等水体的多点分布快速检测。

本课题组在前期工作中提出一种基于气相可逆比色原理的氨氮快速检测方法^[19],它通过碱化水样使其中的铵根离子转化为溶解氨,再通过鼓气将溶解氨转化为氨气,然后采用比色法测量在密闭系统中积累的氨气浓度,进而实现水样氨氮含量的定量测定。不同于光吸收式气体探测技术^[20],该方法基于氨气与敏感元件的可逆变色反应。本文在前期工作的基础上对氨氮检测方法及装置进行了改进,并研制了小型化水样氨氮自动光学检测装置样机。该样机体积小、操作简单、可靠性和重复性高,适合检测低浓度氨氮样品。

2 检测原理

本文选择溴百里酚蓝(Bromothymol Blue, BTB)作为氨敏试剂。常温下 BTB 能够在含有水分的空气中与氨气反应产生可逆颜色变化,而且变色前后的吸收光谱几乎没有重叠。如图 1 所示,BTB 分子在含水分的空气中呈黄色,最大吸收波长为 430 nm;在氨气气氛中,BTB 呈蓝色,最大吸收波长红移至 620 nm,而在该波长处 BTB 分子的吸收系数几乎为零。图 1(a)和图 1(b)分别给出了孔内载有 BTB 试剂的多孔玻璃纤维敏感膜片暴露到氨气气氛前后的实物照片及紫外-可见吸收光谱。图 1(b)还显示了拟采用的红色发光二极管(Light Emitting Diode, LED)光源的发射光谱,其中心波长为 625 nm,带宽约为 50 nm。BTB⁻离子在该光谱范围内的吸收强烈。

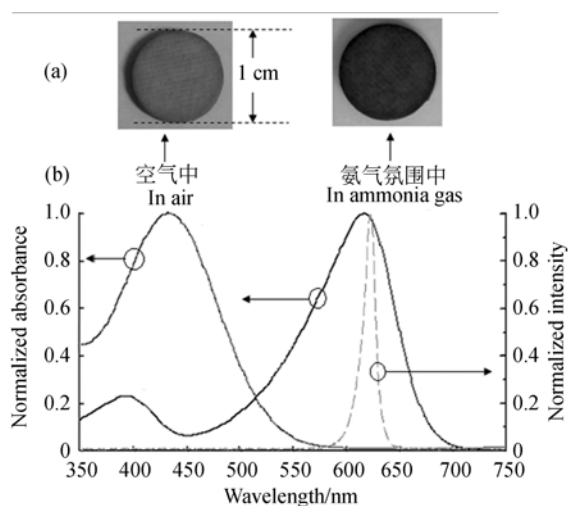


图 1 (a)敏感膜片在空气和氨气气氛中的实物照片; (b) LED 发射光谱(虚线)与敏感膜片遇氨气前后的吸收光谱(实线)

Fig. 1 (a) Photographs of sensing elements in air and in ammonia gas; (b) Emission spectrum of LED source (dashed line) and absorption spectra of sensing elements before and after exposures to ammonia gas (solid line).

3 装置设计与制备

3.1 氨氮敏感膜片制备

氨氮敏感膜片是小型化水样氨氮自动光学检测装置的核心元件,通过把氨敏试剂(BTB)单分子均匀分散在多孔膜片的孔内而形成。本文采用市售玻璃纤维膜片作为敏感指示剂载体,所用玻璃纤维膜片呈多孔结构,不含黏结剂,厚度为 1 mm,容许透光、耐酸碱腐蚀,具有热力学稳定性、亲水性以及透气性好、比表面积大、经久耐用等优点。

本文采用浸泡法制备氨氮敏感膜片,将多孔玻璃纤维膜片放入 BTB 乙醇溶液中静置 24 h,取出后在 50 ℃ 的干燥箱中放置 40 min,然后取出置于室温保存。在配制 BTB 乙醇溶液时,添加一定量的嵌段共聚物,用于抑制 BTB 分子在玻璃纤维膜片孔内的聚集,使之在多孔膜片内形成单分子分散态。

3.2 水样氨氮自动检测装置设计与制备

为了实现对水样氨氮的自动、快速、准确检测,本文改进了前期工作中制备的单通道氨氮检测装置^[19],设计了图 2 所示的水样氨氮自动光学检测装置。该装置由样品室(即气液分离单元)、

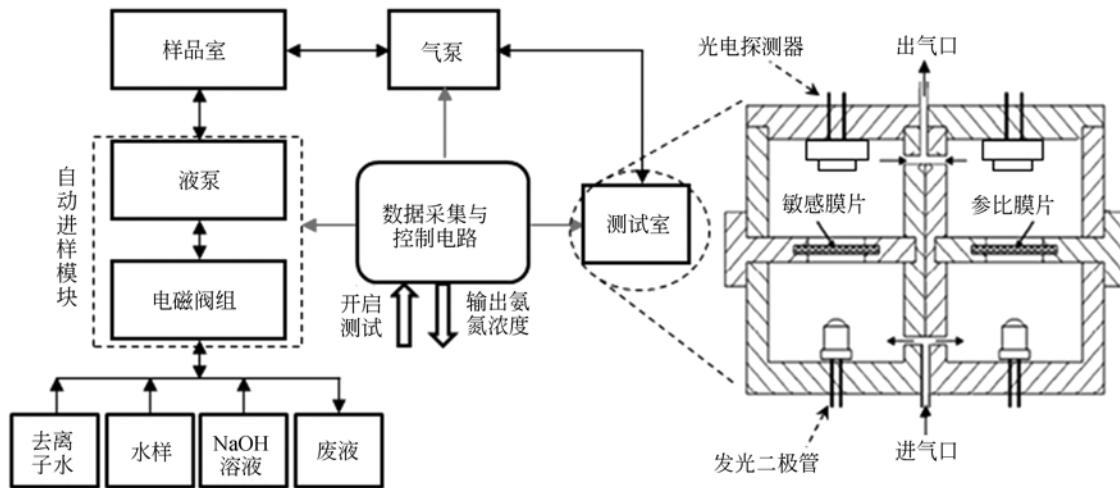


图 2 水样氨氮自动光学检测装置结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of program-controlled sensor system for automatic detection of ammonia nitrogen in water

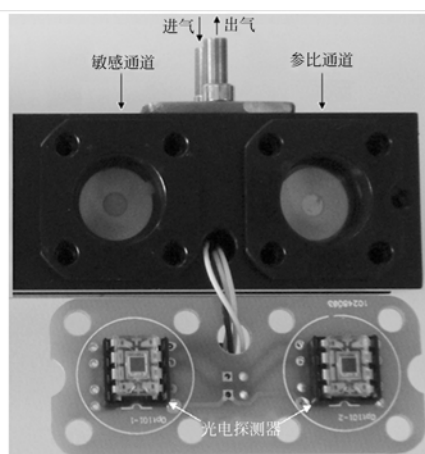


图 3 双通道测试室实物图

Fig. 3 Photograph of dual-channel gas-testing chamber

测试室(即气体检测单元)、自动进样模块、气泵、数据采集与控制电路和导管组成。测试室含有两

条通道,一条通道内放置敏感膜片,作为敏感通道;另一条通道内放置空白膜片,作为参比通道;或者在两通道中放置对氨气具有不同灵敏度的敏感膜片,从而对不同水环境条件的氨氮含量进行检测。图 3 为改进后的双通道测试室实物图。自动进样模块由液泵和多个电磁阀组成。数据采集与控制电路以低功耗 MSP430 单片机为核心,由阀控单元、泵控单元、串口通讯单元和 A/D 转换单元组成。图 4 为按照上述设计制备的小型化水样氨氮自动光学检测装置样机的实物图。结合软件设计,该样机可以使待测水样、NaOH 溶液、去离子水按照流程自动注入样品室,在测试结束后将样品室内溶液回收至废液池,并自动采集与处理测试数据,给出待测样品的氨氮浓度。整个过程无需人工操作,有效提高了样机的重复性和准确性。

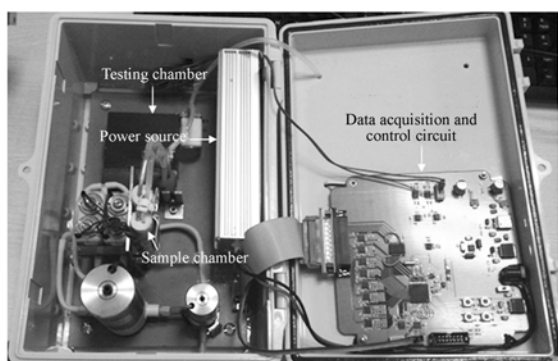


图 4 小型化水样氨氮自动光学检测装置样机的实物照片(尺寸:290 mm×190 mm×140 mm)

Fig. 4 Photograph of program-controlled compact sensor system for automatic detection of ammonia nitrogen in water (size: 290 mm×190 mm×140 mm)

3.3 检测流程

检测流程如图 5 所示。首先将样品室内可能残留的废液排出,清洗样品室,然后依次泵入定量去离子水和 NaOH 溶液,并观测透射光强随时间的变化,记录稳定的光强值作为参比信号(I_0);再将样品室内的液体更换为定量待测水样和 NaOH 溶液,实时探测透射光强度(I_t),并根据式(1)计算比色元件在不同时间的吸光度(A),式中 I_a 为背景信号。当测试时间达 10 min 后,停止测试,与预先建立的吸光度-浓度标准曲线比

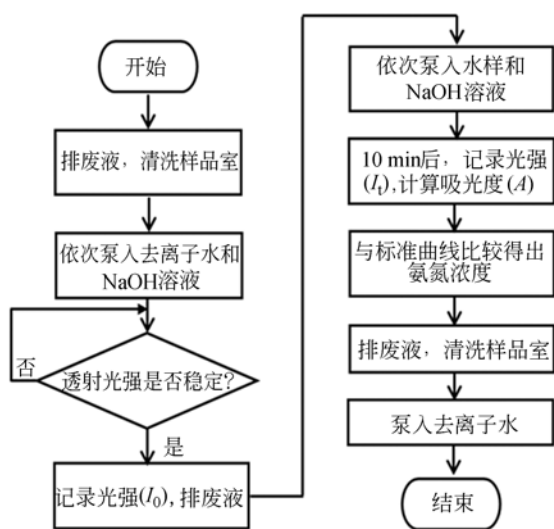


图 5 水样氨氮自动检测流程图

Fig. 5 Flow chart for automatic detection of ammonia nitrogen in water

较,得出水样氨氮浓度。最后排出废液,并用去离子水清洗样品室,使敏感膜片逐渐恢复,准备下一次测试。

$$A = -\lg \left[\frac{I_t - I_d}{I_0 - I_d} \right] \quad (1)$$

4 实验结果与分析

4.1 样机标准曲线建立

本文以一系列不同浓度 NH_4Cl 水溶液作为氨氮样品,测试了样机对水样氨氮的响应特性,每个浓度重复测试 3 次。图 6 给出了样机对浓度为 0.2、0.3、0.4 和 0.5 mg/L(以 N 计)的 NH_4Cl 溶液测试过程中输出光强随时间的变化曲线。从图 6 中可以看出,样机能够对相同浓度的氨氮水样连续产生几乎相同的可逆响应,表明敏感膜片恢复特性良好,能够多次重复使用。图 7 给出了样机在注入样品和 NaOH 溶液 10 min 时测得的吸光度平均值与氨氮浓度的关系曲线。该曲线的拟合结果表明,样机吸光度与氨氮浓度具有良好的线性关系。该曲线可作为标准曲线用于对未知水样氨氮浓度的定性分析和定量检测。

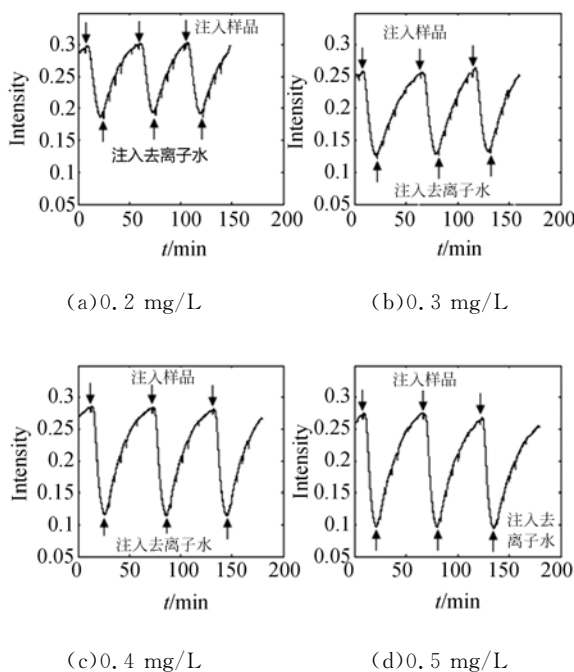


图 6 样机对不同浓度 NH_4Cl 水溶液的响应-恢复曲线
Fig. 6 Responses and recoveries of sensor to aqueous NH_4Cl solutions with different concentrations

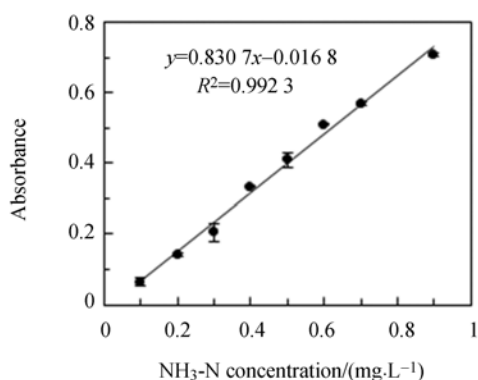


图 7 样机在注入氨氮样品和 NaOH 溶液后 10 min 时刻的吸光度与氨氮浓度的拟合关系

Fig. 7 Ammonia-nitrogen concentration dependence on absorbance measured 10 min after injection of sample and aqueous NaOH solution

利用样机对不含氨氮的去离子水重复测试 3 次,然后按照 3σ 准则^[21-25],计算得到 3 次吸光度测试值的标准偏差,结合标准曲线得到了该样机的检测极限为 0.04 mg/L(以 N 计),低于国家标准对一类水的检测上限(0.15 mg/L,以 N 计)^[26]。

4.2 样机重复性测试

本文以氨氮浓度为 0.5 mg/L 的 NH_4Cl 溶液为例,利用上述标准曲线对样机的重复性进行了测试。图 8 为 8 次重复测试给出的氨氮浓度,得到相对标准偏差 $\text{RSD} = 2.9\%$,表明该样机具有较好的重复性。

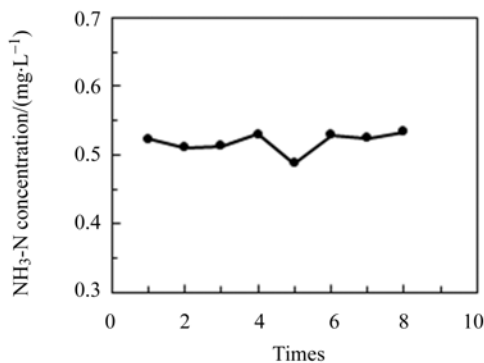


图 8 样机对同一氨氮样品的重复测试结果

Fig. 8 Test repeatability of sensor for same ammonia-nitrogen sample

4.3 氨氮标准样品测试

为了验证样机的准确性和可靠性,利用 4.1 节测得的标准曲线对浓度为 0.1~1 mg/L 的 9 个环境标准氨氮样品进行了测试。表 1 列出了各

样品的氨氮浓度测试值,为了比较,表 1 还给出了相应的氨氮浓度已知值和样机对各样品的测量偏差。由表 1 可知,样机的测量偏差小于 0.1 mg/L,说明样机对该浓度范围的氨氮样品测量准确性较高。测量偏差可能来源于环境温度的变化,为了提高样机的测量准确性,未来将对样品室和测试室的温度进行监测和反馈控制。

表 1 氨氮标样浓度给定值与样机测定值的对比

Tab. 1 Comparison between given and measured concentrations of standard ammonia-nitrogen samples

样品 序号	浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			偏差/ %
	已知值	测定值	差值	
1	0.721	0.665 9	0.055 1	7.64
2	0.103	0.095 4	0.007 6	7.38
3	0.309	0.289 8	0.019 2	6.21
4	0.206	0.207 2	-0.001 2	0.58
5	0.412	0.445 4	-0.033 4	8.11
6	0.824	0.823 1	0.000 9	0.11
7	0.515	0.461 7	0.053 3	10.35
8	0.618	0.608 2	0.009 8	1.59
9	0.927	0.833 4	0.093 6	10.10

5 结 论

本文设计并制作了一种基于气液分离和气相可逆比色测量的低成本、小型化双通道水样氨氮光学自动检测装置样机,测试和分析了该样机的性能。测试结果表明,样机测得的敏感膜片吸光度与水样氨氮浓度呈良好的线性拟合关系,敏感膜片在室温和高湿度环境下具有良好的可逆变色特性,容许长时间重复使用。样机对氨氮浓度为 0.5 mg/L 的 NH_4Cl 溶液重复测试 8 次,测量结果的相对标准偏差(RSD)为 2.9%,说明样机具有较好的重复性。样机测试得到的 9 个标准氨氮样品的浓度与样品的准确浓度十分接近,两者偏差小于 0.1 mg/L,说明样机具有较高的准确性。样机使用溶液单一,用量少,自动化程度高,无需对水样进行预处理,探测极限约为 0.04 mg/L(以 N 计),非常适合现场水样的快速检测,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 刘瑞鹏,刘桥,祁志美. 基于散射光功率比值测量的抗扰浊度探测器[J]. 光学精密工程, 2011, 19(6):1221-1227.
LIU R P, LIU Q, QI ZH M. Interference-resistant turbidity detector based on measurement of scattered light power ratio[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(6):1221-1227. (in Chinese)
- [2] 刘宏欣,张军,王伯光,等. 水中总氮的无损快速分析[J]. 光学精密工程, 2009, 17(3):525-530.
LIU H X, ZHANG J, WANG B G, *et al.*. Non-chemical monitoring and fast analysis on total nitrogen in water[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(3):525-530. (in Chinese)
- [3] 吴灿,吴康兵. 基于纳米 Pt 外貌调控的化学需氧量电化学传感研究[J]. 分析化学, 2013, 41(5):704-708.
WU C, WU K B. Controlled platinum nanoparticles for determination of chemical oxygen demand[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(5):704-708. (in Chinese)
- [4] 王春龙,刘建国,赵南京,等. 水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析方法对比研究[J]. 物理学报, 2013, 62(12):125201(1-6).
WANG CH L, LIU J G, ZHAO N J, *et al.*. Comparative analysis of quantitative method on heavy metal detection in water with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2013, 62(12):125201(1-6). (in Chinese)
- [5] WANG S P, FORZANI E S, TAO N J, *et al.*. Detection of heavy metal ions in water by high-resolution surface plasmon resonance spectroscopy combined with anodic stripping voltammetry[J]. *Anal. Chem.*, 2007, 79(12):4427-4432.
- [6] GENTLE B S, ELLIS P S, FABER P A, *et al.*. A compact portable flow analysis system for the rapid determination of total phosphorus in estuarine and marine waters[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2010, 674(2):117-122.
- [7] JOUANNEAU S, RECOULES L, DURAND M J. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): a review[J]. *Water Research*, 2014, 49:62-82.
- [8] 何金成,杨祥龙,王立人,等. 基于近红外光谱法的废水 COD、BOD₅、pH 的快速测量[J]. 环境科学学报, 2007, 27(12):2105-2108.
HE J CH, YANG X L, WANG L R, *et al.*. Rapid determination of chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅) and pH in waste water using near-infrared spectroscopy[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(12):2105-2108. (in Chinese)
- [9] 侯冠宇,王平,佟存柱. 激光诱导击穿光谱技术及应用研究进展[J]. 中国光学, 2013, 6(4):490-500.
HOU G Y, WANG P, TONG C ZH. Progress in laser-induced breakdown spectroscopy and its applications[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(4):490-500. (in Chinese)
- [10] 蒋红玫,杨博思,李贺龙,等. 稀土原子与离子的自然辐射寿命测量[J]. 中国光学, 2013, 6(5):660-669.
JIANG H M, YANG B S, LI H L, *et al.*. Natural radiative lifetime measurements of rare-earth atoms and ions[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(5):660-669. (in Chinese)
- [11] 朱剑平,蔡裕丰. 纳氏试剂光度法测定污水中高浓度的氨氮[J]. 污染防治技术, 2012, 25(5):48-50.
ZHU J P, CAI Y F. The determination of ammonia nitrogen at high concentration in wastewater by using nessler reagent photometric method[J]. *Pollution Control Technology*, 2012, 25(5):48-50. (in Chinese)
- [12] DEMUTSKAYA L N, KALINICHENKO I E. Photometric determination of ammonium nitrogen with the nessler reagent in drinking water after its chlorination[J]. *Analytical Chemistry of Water*, 2010, 32(2):164-172.
- [13] QIU X C, LIU G P, ZHU Y Q. Determination of water-soluble ammonium ion in soil by spectrophotometry[J]. *Analyst*, 1987, 112(6):909-911.
- [14] HAGHIGHI B, KURD S F. Sequential flow injection analysis of ammonium and nitrate using gas phase molecular absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2004, 64(3):688-694.
- [15] NAKAMOTO Y, TOMIYAMA T, KUMAMARU T. Determination of the total inorganic and ammoniacal nitrogens in water by gas-phase molecular-absorption spectrometry [J]. *Analytical Science*, 1997, 13(3):379-383.
- [16] 武鸣,范秋云. 氨气敏电极法测量水中氨氮影响因素浅析[J]. 科技信息, 2012, 29:436-455.
WU M, FAN Q Y. Measurement of ammonia ni-

- trogen in water by ammonia gas sensing electrode method analysis of influence factors[J]. *Science & Technology Information*, 2012, 29: 436-455. (in Chinese)
- [17] 卞贺明, 边超, 佟建华, 等. 用于氨氮检测的薄层氨气微传感芯片及其系统研究[J]. *分析化学*, 2012, 40(2):196-200.
- BIAN H M, BIAN CH, TONG J H, *et al.*. Thin layer ammonia microsensor chip and system for measurement of ammonia nitrogen [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(2): 196-200. (in Chinese)
- [18] WELLS D M, MILLER A J. Intracellular measurement of ammonium in Chara corallina using ion-selective microelectrodes [J]. *Plant and Soil*, 2000, 221(1): 103-106.
- [19] YAO Y Q, LU D F, QI Z M, *et al.*. Miniaturized optical system for detection of ammonia nitrogen in water based on gas-phase colorimetry[J]. *Analytical Letter*, 2012, 45(15):2176-2184.
- [20] 陈霄, 隋青美, 苗飞, 等. 高灵敏度腔增强吸收式乙炔气体检测系统[J]. *光学 精密工程*, 2012, 20(1):9-16.
- CHEN X, SUI Q M, MIAO F, *et al.*. High sensitivity acetylene detection system based on cavity enhanced absorption technique[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(1): 9-16. (in Chinese)
- [21] RANALD M S, CLAUS D, JOHN F P, *et al.*. Optical detection of antibody-antigen reactions at a glass-liquid interface [J]. *Clinical Chemistry*, 1984, 30(9): 1533-1538.
- [22] MULCHANDANI A, MULCHANDANI P, KANEVAL, *et al.*. Biosensor for direct determination of organophosphate nerve agents using recombinant escherichia coli with surface-expressed organophosphorus hydrolase. 1. Potentiometric microbial electrode[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(19):4140-4145.
- [23] SCHMITT K, SCHIRMER B, HOFFMANN C, *et al.*. Interferometric biosensor based on planar optical waveguide sensor chips for label-free detection of surface bound bioreactions[J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2007, 22(11):2591-2597.
- [24] CAETANO J, MACHADO S A S. Determination of carbaryl in tomato "in natura" using an amperometric biosensor based on the inhibition of acetylcholinesterase activity[J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, 129(1):40-46.
- [25] HOSSAIN S M Z, LUCKHAM R E, MCFADDEN M J, *et al.*. Development of a bioactive paper sensor for detection of neurotoxins using piezoelectric inkjet printing of sol-gel-derived bioinks[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(21):9055-9064.
- [26] GB 3838-2002, 地表水环境质量标准. 中华人民共和国国家标准[S].
- GB 3838-2002, environmental quality standards for surface water. National Standard of P. R. China [S]. (in Chinese)

作者简介:



逯丹凤(1986—),女,山西孝义人,博士,助理研究员,2007年于北京工商大学获得学士学位,2012年于中国科学院电子学研究所获得博士学位,主要从事集成光学传感器方面的研究。E-mail: dflu@mail. ie. ac. cn

通讯作者:



祁志美(1967—),男,内蒙古丰镇人,博士,研究员,博士生导师,1994年于中国科学院合肥智能机械研究所获得硕士学位,2001年于日本横滨国立大学获得博士学位,主要从事集成光学传感器、纳米敏感材料、MOEMS技术等方面的研究。E-mail: zhimei-qi@mail. ie. ac. cn

(版权所有 未经许可 不得转载)