

文章编号:2095-6002(2013)02-0072-05

引用格式:霍亮生,孟伟,顾祖宝. 实验室氨氮自动分析仪的控制方法研究. 食品科学技术学报,2013,31(2):72-76.

HUO Liang-sheng, MENG Wei, GU Zu-bao. Research on Control Method of Laboratory Automatic Analyzer of Ammonia-Nitrogen. Journal of Food Science and Technology, 2013,31(2):72-76.

实验室氨氮自动分析仪的控制方法研究

霍亮生, 孟伟, 顾祖宝

(北京工商大学 材料与机械工程学院, 北京 100048)

摘要:通过分析各种氨氮检测方法确定实验室氨氮自动分析仪的工作原理,并对其各控制部分的硬件和电路进行了设计,编写了控制系统软件,最后以实验验证了仪器的稳定性、重复性等工作性能。

关键词:氨氮自动分析仪; 工作原理; 控制方法; 实验验证

中图分类号: TS275.1

文献标志码: A

随着经济的发展,人们的生活水平逐渐提高,对自身的生活安全和生活环境也更加关注。近几年频繁曝光的食品安全事件和环境污染事件就是这种关注的反映,在环境污染中水资源的污染是一个重要方面。水体污染物中很大一部分来自氮,它主要是以 NH_4^+ 或游离 NH_3 的形式存在。因此,对水中的氨氮进行快速而准确的检测十分必要,实验室自动氨氮测定仪也成为水质检测不可缺少的设备。根据目前国内水质分析的需求,研制了实验室氨氮测试仪。

本文分析了一种以纳氏试剂光度法为基本原理,嵌入式微控制器为控制核心,能实现自动化样品预处理和分析,适用于快速检测水质氨氮浓度的实验室自动氨氮测定仪的工作原理和结构。

1 工作原理

目前水体中氨氮检测的方法主要有纳氏试剂吸光光度法、水杨酸-次氯酸盐吸光光度法、滴定法等,都是国家标准检测方法^[1]。

水杨酸-次氯酸盐吸光光度法虽然准确度和精度都很高,但实验条件要求苛刻,易受干扰,不适合非专业人员快速检测。滴定法费时、费事、成本高,也不适合作为实验室自动氨氮测定仪的工作原理。纳氏试剂吸光光度法是氨氮的经典测定方法,它操作简单,干扰少,准确度和精度都很高,水中的金属

离子、硫化物和浑浊会干扰测定,因此这类水样需要蒸馏预处理^[2]。

综合考虑,实验室氨氮自动分析仪采用纳氏试剂光度法。

由于直接测量水样中的氨氮浓度比较困难,所以通过纳氏试剂与氨氮的化学反应来测量其浓度。纳氏试剂与氨氮反应生成红棕色的胶态化合物,根据朗伯-比尔定律,单色光通过溶液被吸收的光强与胶态化合物的浓度成正比,通过测量透过光的光强可最终测得水样的氨氮浓度^[3]。

根据朗伯-比尔定律制作的实验室自动氨氮测定仪的工作过程是:装有水样的试管放入试管架后,仪器开始工作,参见图1。自动进样器运动到待测试管位置,将吸针插入水样中,蠕动泵开启,吸取一定量的水样至蒸馏器,经蒸馏滤去水样中的杂质。接着,经冷凝进入反应池,与纳氏试剂反应,生成显色液。将显色后的溶液注入光检测器,通过钙空心阴极灯光源发射的单色光的照射,被显色液吸收部分光强的透射光被光电管吸收,经过信号处理,计算出该水样的氨氮浓度,并将结果显示在液晶屏上,同时上传给上位机制作报表^[4]。

2 控制方法

实验室氨氮自动分析仪的硬件控制系统包括

(5) 为 FC 如图 4 接地时 R_Y/R_X 的取值.

温度控制器在氨氮检测中负责待测液加热和冷凝过程中的温度恒定. 加热部分由铂电阻温度传感器测量温度, 发送信号给温度控制器, 经过模糊处理后, 温度控制器发送控制信号调节加热棒的接口电流, 以达到控制温度恒定的目的. 冷凝部分亦是采用铂电阻温度传感器测量温度, 制冷则采用半导体制冷技术.

温度控制电路包括温度传感器、信号放大、低通滤波、A/D 转换、开关控制 5 部分. 铂电阻温度传感器选用 PT100 铂电阻, 放大单元选择 AD5871 运算放大器, 并采用三级放大, 低通滤波选择的是 MAX-IM 公司的 MAX274 芯片, 内部包含有 4 个 2 阶状态的可变滤波器单元, A/D 转换就由 MC9S12DG 系列微控制器中的 A/D 模块实现, 控制开关单元使用 MOC3020 光电耦合器与双向可控硅. 最后微控制器将模拟信号转换成数字信号, 用模糊控制算法开关加热棒, 以达到升温、降温的目的.

2.2 控制软件

主控制器是以 MC9S12DG 系列微控制器的通用 I/O 接口模块、SCI 总线接口模块和计时功能完成电磁阀、蠕动泵的通断电控制^[5].

以电磁阀为例, 设置 PORTA 口为输出口, 分别控制高温两通电磁阀和高温三通电磁阀, 初始值置“1”, 高温电磁阀处于断电状态; 设置 PORTB 口、PORTE 口为输出口, 控制普通电磁阀, 初始值置“1”, 电磁阀亦处于断电状态; 程序运行前 I/O 接口的初始化设置程序如下:

```
void PORT_Init(void)    // I/O 端口初始化函数
{
    DDRA_DDRA0 = 0x1;    // PORTA0 口设置为输出口
    DDRA_DDRA1 = 0x1;    // PORTA1 口设置为输出口
    PORTA_BIT0 = 0x1;    // 设置初始值为 1, 高温电磁阀断电状态
    PORTA_BIT1 = 0x1;    // 设置初始值为 1, 高温电磁阀断电状态
    DDRE_DDRE2 = 0x1;    // PORTE2 口设置为输出口
    DDRE_DDRE3 = 0x1;    // PORTE3 口设置为输出口
    PORTE_BIT2 = 0x1;    // 设置初始值为
```

1, 电磁阀断电状态

```
    PORTE_BIT3 = 0x1;    // 设置初始值为 1, 电磁阀断电状态
```

```
    DDRB_DDRB6 = 0x1;    // PORTB6 口设置为输出口
```

```
    DDRB_DDRB7 = 0x1;    // PORTB7 口设置为输出口
```

```
    PORTB_BIT6 = 0x1;    // 设置初始值为 1, 电磁阀断电状态
```

```
    PORTB_BIT7 = 0x1;    // 设置初始值为 1, 电磁阀断电状态
```

```
}
```

SCI 串口初始化程序:

```
void SCI1_Init(void)    // 波特率设为 9 600 bps
```

```
{
    SCI1BD = (word)(512 000 / 9 600);
    // 512 000 = 总线频率 8 192 000 / 16
```

```
    SCI1CR2_RE = 0x1;    // 接收器使能
    SCI1CR2_RIE = 0x1;    // 接收器满中断使能
```

```
    SCI1CR1 = 0x00;    // 设置为 8 个数据位, 1 个停止位, 无奇偶校验
```

```
    PTM_PTM5 = 0;    // 485 串口通讯处于接收状态
```

```
}
```

计时功能模块 RTI 的初始化程序如下:

```
void RTI_Init(void)
{
    RTICTL = 0x60;    // f = 214 / 215 = 0.5 MHz
```

```
    CRGINT = 0x00;    // CRGINT_RTIE = 0
```

```
}
```

自动进样器以 PWM 模块、ECT 模块、SCI 和部分 I/O 接口等片上资源为主要开发模块完成动作与通讯功能.

以 PWM 模块为例, 设置时钟、周期、占空比等寄存器即可使用, 程序如下:

```
void PWM_Init(void)
{
    PWMPRCLK_PCKA = 0x2;    // 设置 CLOCKA 预分频因子

    void setPWM01(word per, byte start)
    {
        PWMPER01 = (word)(OSC_fr/8/per);
```

```
//周期寄存器 = PWM 时钟/工作频率
PWMDTY01 = ( word ) ( per/2 );
//设置占空比为 50%
if( start = = 1 ) PWME_PWME1 = 1;
//脉冲发送开始
else PWME_PWME1 = 0;
//脉冲停止发送
}
串行接口中断服务子程序
interrupt void SCI1_ISR( void)
{   byte iRece, receData;
    read = SCI1SR1;
    if( read&0x20 ) {接收处理( 略) }
    if( read&0x40&&sign1 ) {发送处理( 略) }
}
```

3 仪器工作性能的检测

下面是某市环境监测站的测量数据和分析^[6]。

3.1 稳定性实验

测试时间:2012. 2. 21, 环境温度 25 ℃, 相对湿度 51%, 见表 1。

表 1 1 mg/L 样品稳定性实验

Tab. 1 Stability test of 1 mg/L sample

$N = 3n + 1$

序号	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	序号	质量浓度/(mg·L ⁻¹)
1	0. 982 979	16	0. 992 553
4	1. 023 404	19	1. 035 106
7	1. 029 787	22	1. 002 128
10	1. 004 255	25	1. 035 106
13	1. 010 638		

最大值 1. 035 106 mg/L, 最小值 0. 982 979 mg/L, 稳定性误差 5. 212 700% ≤ 10%^[7], 可见, 仪器的稳定性较好。

3.2 重复性、检出限计算

测试时间:2012. 2. 22, 环境温度 25 ℃, 相对湿度 51%, 见表 2。

7 次测量的算术平均值为 0. 979 5 mg/L, 波动范围为 -0. 022 3 mg/L ~ 0. 017 5 mg/L, 在样品质量浓度 ≤ 1. 0 mg/L 时, 重复性误差在 ± 0. 05 mg/L 之内即达标^[7], 所以, 仪器的重复性符合使用要求。仪器的检出限为 0. 017 602 mg/L ≤ 0. 025 mg/L。

表 2 1 mg/L 样品重复性实验

Tab. 2 Repeatability test of 1 mg/L sample

序号	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	序号	浓度/(mg·L ⁻¹)
1	0. 977 08	5	0. 977 08
2	0. 966 13	6	0. 995 99
3	0. 957 17	7	0. 996 98
4	0. 986 04		

3.3 0.5 mg/L 与 8 mg/L 示值误差试验

测试时间:2012. 2. 23, 环境温度 25 ℃, 相对湿度 52%, 见表 3, 表 4。

表 3 0.5 mg/L 样品示值误差实验

Tab. 3 Indication error test of 0. 5 mg/L sample

序号	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	示值误差/(mg·L ⁻¹)
1	0. 480 851	-0. 019 15
2	0. 484 043	-0. 015 96
3	0. 498 936	-0. 001 06
4	0. 440 426	-0. 059 57

在样品质量浓度 ≤ 1. 0 mg/L 时, 示值误差在 ± 0. 05 mg/L 之内即达标^[7], 4 号数据显示仪器的示值误差略大于 0. 05 mg/L, 所以, 仪器在样品质量浓度 < 1. 0 mg/L 时的示值误差较大。

表 4 8 mg/L 样品示值误差实验数据

Tab. 4 Indication error test of 8 mg/L sample

序号	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	示值误差/(mg·L ⁻¹)
1	7. 937 407	-0. 062 59
2	7. 884 848	-0. 115 15
3	7. 866 128	-0. 133 87
4	8. 006 818	0. 006 82

平均值 7. 923 8 mg/L, 示值误差 -0. 952 5%。在样品浓度 > 1. 0 mg/L 时, 示值误差在 ± 5% 之内即达标^[7], 所以, 仪器在样品质量浓度 > 1. 0 mg/L 时, 示值误差是符合要求的。

3.4 标准曲线相关系数实验

测试时间:2012. 2. 23, 环境温度 25 ℃, 相对湿度 52%, 见表 5, 图 5。

表 5 0 ~ 8 mg/L 标准曲线数据

Tab. 5 0 ~ 8 mg/L standard curve data

质量浓度/(mg·L ⁻¹)	吸光度	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	吸光度
0	0. 000 800	2	0. 293 000
0. 5	0. 074 200	5	0. 719 000
1	0. 146 500	8	1. 092 500

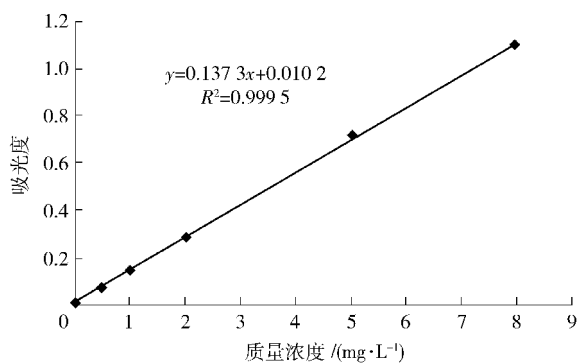


图 5 标准曲线

Fig. 5 Standard curve

相关系数反应了标准曲线中浓度和吸光度值线性相关的密切程度,综合反应出仪器各可控参数控制精度和稳定性,实验中仪器标准曲线的斜率为 0.137 3,截距为 0.010 2,相关系数为 $0.999\ 5 \geq 0.999^{[7]}$,所以,仪器的相关系数符合使用要求。

4 结 语

本文在分析了各种氨氮检测方法的基础上确定了实验室氨氮自动分析仪的工作原理,并对其控制部分的硬件和电路进行了设计,编写了控制系统的部分软件,在最后的阶段,由相关实验可知,仪器稳

定性误差 4 h 小于 10%,1.0 mg/L 的样品重复性误差在 ± 0.05 mg/L 之内,检出限小于 0.025 mg/L,示值误差在样品浓度小于 1.0 mg/L 时较大,在大于 1.0 mg/L 时合格,标准曲线的相关系数大于 0.999,反应出仪器各可控参数的控制精度和稳定性较好。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5750.5—2006 生活饮用水卫生标准检验方法—无机非金属指标[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [2] 薛广营. 便携式氨氮检测仪的研制[D]. 长春:吉林大学,2009.
- [3] 王文雷. 纳氏试剂比色法测定水体中氨氮影响因素的探讨[J]. 中国环境监测,2009(2):30-32.
- [4] 聂学俊,周峰,霍亮生,等. 全自动氨氮测定仪的研究与开发[J]. 微计算机信息:测控自动化,2009,25(1):129-130,58.
- [5] 黄雪. 实验室氨氮分析仪控制系统研究[D]. 北京:北京工商大学,2012.
- [6] 温丽云,范朝,袁倬斌. 我国环境监测中的氨氮分析方法[J]. 中国环境监测,2005(8):28-32.
- [7] 沈阳市环境监测中心站. HJ 535—2009 水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2009.

Research on Control Method of Laboratory Automatic Analyzer of Ammonia-Nitrogen

HUO Liang-sheng, MENG Wei, GU Zu-bao

(School of Material Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

Abstract: The operating principle of laboratory automatic analyzer of ammonia-nitrogen was confirmed by analysing various ammonia-nitrogen detection methods. Hardware and circuits of every control part were designed and the program of the control system was written. At last, the performance of the apparatus was examined by the stability test and repeatability test, and so on.

Key words: automatic analyzers of ammonia-nitrogen; operating principle; control method; experimental verification