

在线吸光光度计的过程色度测量分析

李宝华



2014. 7

SIGRIST 中国总代理：
南行仪器有限公司

SIGRIST 中国技术服务：
北京市南行中仪器仪表有限公司

北京市南行中仪器仪表有限公司

摘要：光度计是用于测量光强度的仪器仪表，对于过程分析技术和工业应用，表现在测量散射光强度、吸光度、荧光，分别进行液体或气体的浊度分析、浓度和组分界面或色度分析、水中油分析。吸光光度法是使用光度计测定的方法，是通过测量特征光束穿透样品后的光强度衰减来实现的。液体或气体中的溶解物或固体物质对所通过的光束分别具有特征吸收和散射的特性，掌握了待测样品的组分及其特征吸收波长，就能测量出给定的参数，如色度、浓度、浊度。SIGRIST 的 ColorPlus 在线吸光光度计可应用于过程分析的紫外吸光测量（DOC）、黑曾色度或 EBC 色度测量、浓度测量。

关键词：光度计；吸光光度法；ColorPlus；过程色度测量分析

在线吸光光度计的过程色度测量分析

引言

光度计 (Photometer) 是用于测量光强度的仪器仪表, 对于过程分析技术 (Process Analytical Technology, 简称 PAT) 和工业应用, 表现在测量散射光强度 (Scattered light intensity)、吸光度 (Absorption)、荧光 (Fluorescence) 分别进行液体或气体的浊度分析、浓度和组分界面或色度分析、水中油分析。这几种光度测量方法简单易行, 在现代过程分析中, 使用实验室光度计进行离线分析 (off-line) 已经是非常普遍, 应用在线光度计的数量也快速增长, 涵盖近线分析 (at-line)、线上分析 (on-line) 和线内分析 (in-line), 以及建立信息综合和系统集成。

吸光光度法是使用光度计测定的方法, 是通过测量特征光束穿透样品后的光强度衰减来实现的。液体或气体中的溶解物或固体物质对所通过的光束分别具有特征吸收和散射的特性, 掌握了待测样品的组分及其特征吸收波长, 就能测量出给定的参数, 如色度、浓度、浊度。

吸光光度法测量原理

吸光光度法基于物质对光的选择性吸收, 依据光的吸收定律 (朗伯-比耳定律 Lambert-Beer Law), 利用物质对光吸收的方法进行分析。1729 年波格 (Bouguer) 建立了吸光度与吸收介质厚度之间的关系; 1760 年朗伯 (Lambert) 用更准确的数学方法说明光的吸收与吸收层厚度成正比; 1852 年比耳 (Beer) 说明光的吸收与溶液浓度成正比; 朗伯-比耳定律则是同时考虑吸收层的厚度和溶液的浓度对单色光吸收率的影响, 当一束单色光穿过有色透明的溶液时, 吸光度与溶液的厚度和溶液的浓度成正比。

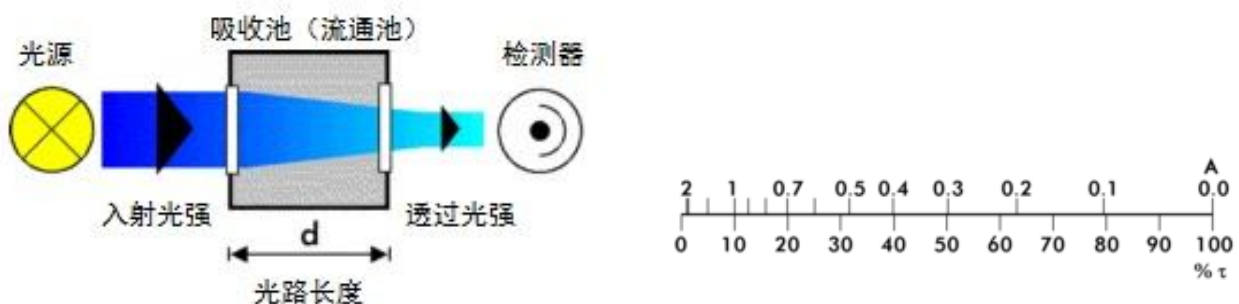


图1 吸光光度法

不同结构的物质吸收光的波长不同, 呈现不同的颜色, 是由于该物质吸收了可见光中的部分颜色, 留下了互补色, 其吸光度与浓度有关, 与光的波长有关。物质的颜色及对光有选择性吸收, 因此色度可以通过样品中溶解物或非溶解物对特定波长的光的吸收来确定。

吸光度 (absorbance) $A(E)$ 是一个对透过率值取以 10 为底的常用对数的负值, 入射光强和透过光强均为 100% 时, $A(E)$ 为 0, 入射光 100% 而透过光强为 10% 时, $A(E)$ 为 1, 入射光 100% 而透过光强为 1% 时, $A(E)$ 为 2, 入射光 100% 而透过光强为 0.1% 时, $A(E)$ 为 3。

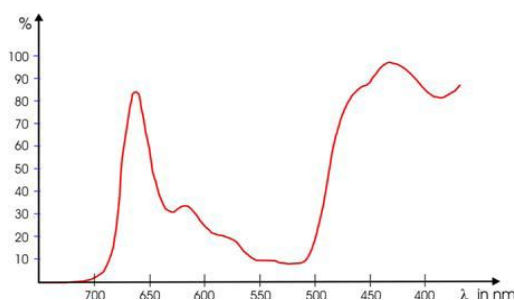


图2 物质在不同波长的特征吸收

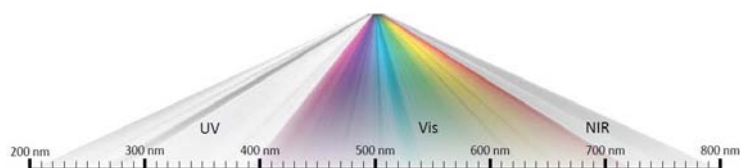


图3 光谱

ColorPlus 在线吸光光度计

ColorPlus 在线吸光光度计为瑞士 SIGRIST 光度计公司的产品，模块化结构，双光束测量及对光源老化和温度补偿，多测量用途，可应用于过程分析的紫外吸光测量（DOC）、黑曾（Hazen）色度或 EBC 色度测量、浓度测量，以及空气或氧气或超纯水中的臭氧量测量。

ColorPlus 在线吸光光度计由发生器、流通池、检测器三大部分组成，以及信号处理和操作显示的控制单元，有普通型（非防爆）和隔爆型（Ex d），防护等级 IP65，参见图 4 和图 5，分别有插入式在线（in-line）和取样式在线（bypass）方式，根据任务配置最多 3 个波长的光源（紫外光 UV 和可见光 VIS 范围），配有多种流通池供选择或由用户定制流通池，色度测量可带浊度补偿，不同的色度单位 E/m、Hazen、EBC、ASTM、Saybol 等可按应用选择并比对校准。额定范围 0-3E，分辨率 0.0001E，线性度 $\pm 0.5\%$ ，8 个测量范围设定。



图4 colorplus 和 SIREL 控制单元



图5 colorplus Ex 和隔爆 SIREL 控制单元

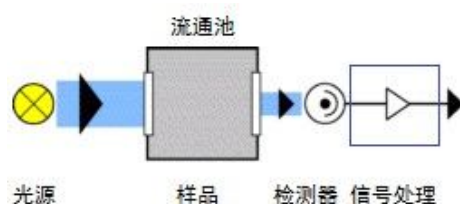
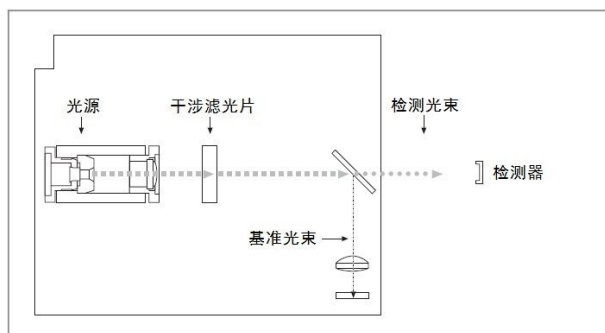


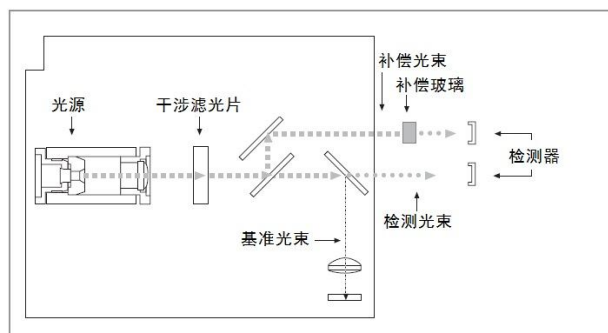
图6 colorplus 工作原理

插入式在线方式是将流通池直接安装在过程管道之中，直接进行测量分析，也就是线内分析（in-line）方式。；取样式在线方式是将被测样品从过程管道上取出，连接到光度计的流通池进行测量分析，之后样品返回过程管道，也就是线上分析（on-line）方式。

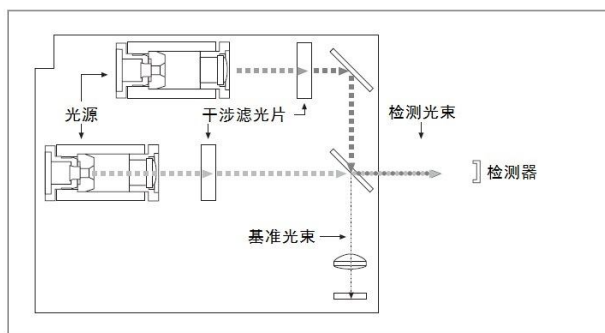
ColorPlus 在线吸光光度计根据过程分析任务，其光学系统有 8 种可选（参见图 7）：插入式在线和取样式在线的可见光单波长 VIS 1、可见光双波长 VIS 2（例如带浊度补偿）、紫外光 UV/可见光 VIS 2 双波长、可见光三波长 VIS 3。可见光（LED 灯）波长为 365nm、390 - 700nm，紫外光（汞灯 B61）波长为 254、313、365、436、546nm，由干涉滤光片确定波长。



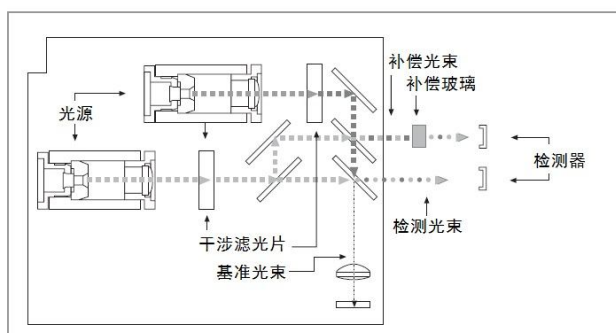
插入式在线吸光光度计 VIS 1 可见光单波长



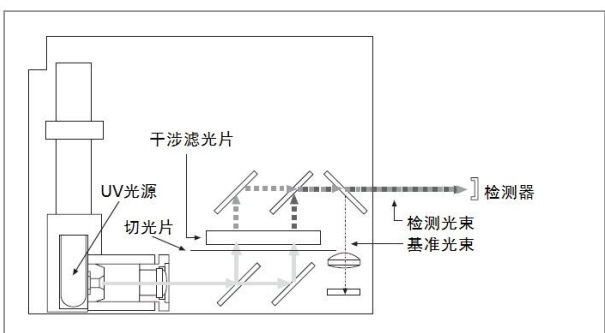
取样式在线吸光光度计 VIS 1 可见光单波长



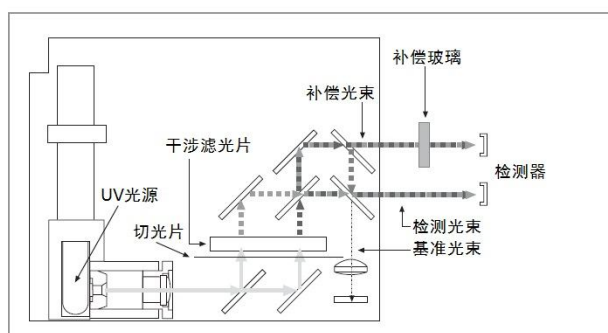
插入式在线吸光光度计 VIS 2 可见光双波长（带浊度补偿）



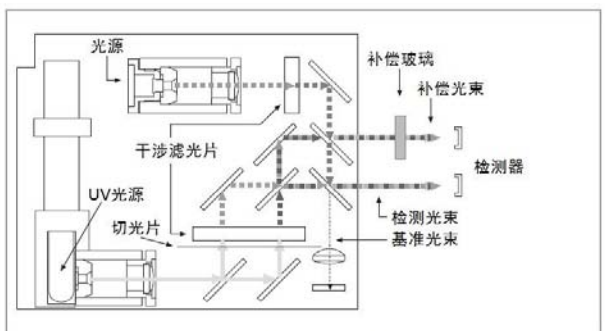
取样式在线吸光光度计 VIS 2 可见光双波长（带浊度补偿）



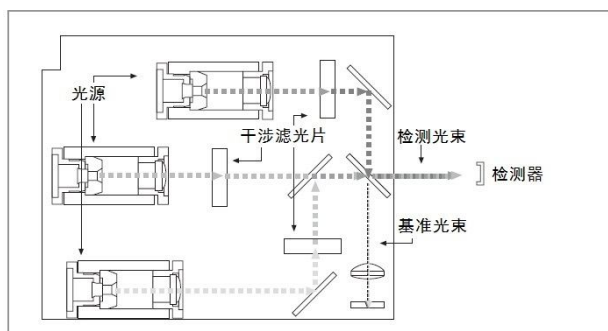
插入式在线吸光光度计 UV/VIS 2 紫外/可见光双波长



取样式在线吸光光度计 UV/VIS 2 紫外/可见光双波长



取样式在线吸光光度计 UV/VIS 3 紫外/可见光三波长
（DOC/色度浊度补偿）



插入式在线吸光光度计 VIS 3 可见光三波长

图 7 colorplus 的光学系统

ColorPlus 在线吸光光度计出厂时按确定的波长和色度单位/范围进行校准和比对，现场定期或不定期的零点校准可使用零值样品如蒸馏水进行清零。

相匹配的 SIREL 控制单元，设计有双行 LC 显示，文本操作，设置和维护简单自如，可输出 0/4 至 20mA 信号，有两个继电器接点输出用于报警或限值功能，支持 Profibus-DP 现场总线，可方便地通过数字接口传输数据，使 ColorPlus 集成到过程控制系统。

ColorPlus 过程色度分析

ColorPlus 在线吸光光度计成功应用在过程色度分析中，非防爆型可用于啤酒酿造的啤酒色度（EBC）、马来酸酐色度（Hazen）、稀或稠糖汁色度（Sugar）、水色度（GOST 标准）、原水色度（Hazen）、已处理水色度（Hazen）、过程水或废水色度（Hazen）等；隔爆型可用于柴油/汽油的色度（ASTM）、混合单元的色度（EBC）油基有机物的色度（Hazen）、丙烯酸的色度（Hazen）、马来酸酐的色度（Hazen）、甲基丙烯酸的色度（Hazen）、邻苯二甲酸的色度（Hazen）等。

在石化生产过程中对化工品色度通常使用黑曾（Hazen）单位，根据国家标准定义，1 黑曾单位系指每升含有 1mg 以氯铂酸（ H_2PtCl_6 ）形式存在的铂和 2mg 六水合氯化钴（ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）的铂-钴溶液的色度。

选用举例：某大型石化装置，产品出厂质量指标按国家标准的色度（铂-钴色号）数值：优等品小于 10、一等品小于 15、合格品小于 30。同时，生产过程中更需要在线色度连续测量以便实施自动控制。工艺条件为 DN 50 管道、操作压力 0.8MPa、温度在蒸汽吹扫时瞬间可到 190℃，现场为防爆区。待取样品的色度值暂定 0-50 黑曾（实验室色度测量使用 500 黑曾单位铂-钴标准溶液），波长 430nm，计算的吸收度 0.12E。根据用户需求和现场实际情况，确定取样式在线分析方式，现场安装，选择隔爆型 ColorPlus Ex VIS，光学系统为可见光单波长 VIS 1，LED 光源，窗口蓝宝石玻璃，FFPM 密封圈，不锈钢流通池 DN 125（光路 100mm，保证灵敏度和分辨率）和采取两端缩径后用 $\Phi 12\text{mm}$ 不锈钢管连接过程管道，防爆型控制单元 SIREL SMD Ex（IP 66）。参见图 8。



图 8 colorplus Ex 系统图

结束语

应用在线吸光光度计（如 SIGRIST 的 colorplus）进行过程色度测量分析，简单易行，已在工业过程中发挥作用，较之实验室离线分析，有着实时、及时、连续的优点，有利于生产过程监测控制和管理多元化。随着过程分析技术的推广，各种在线分析仪器仪表将有更广泛的应用空间，水工业、酿造业和化工品的在线色度测量分析也会得到更多实际应用。

南行仪器有限公司

北京市南行中仪器仪表有限公司

地址：北京市海淀区双泉堡 125 号竹溪园 D2-2-501（邮编 100192）

电话：010-62947177

传真：010-62954334

网址：www.nanhangchina.com