

便携式发光二极管分光光度计的设计与测试

黄利强

(集美大学水产学院, 福建 厦门 361021)

[摘要] 设计和制作了一款以发光二极管(LED)为光源和检测器,用数字电压表直接显示样品吸光度值的低成本、易操作、便携的微型分光光度计系统。使用自制的光度计对亚甲基蓝试样进行测试,测定结果与721分光光度计无显著差异,具有良好的线性度和精密度,有望投入实际使用,实现分光光度计系统的便携、迷你化、低成本的目标。

[关键词] 分光光度计; LED检测器; 亚甲基蓝

[中图分类号] O 643

Design and Test of Portable Light-Emitting Diode Spectrophotometer

HUANG Liqiang

(Fisheries College, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A low-cost micro spectrophotometer system with light-emitting diode (LED) as the light source and detector was designed and manufactured. The system was characterized by its streamlined structure, low costing, portability and easy operation. The system used one LED as the light source, another LED as the detector and a digital voltmeter to display the absorbance of sample directly. There was no significant difference between the system and 721 spectrophotometer in the experiment of methylene blue determination. The results showed that the system has good linearity and accuracy. As a low-cost miniaturized spectrophotometer, it had a practical application prospect.

Keywords: spectrophotometer; LED detector; methylene blue

0 引言

紫外-可见分光光度计结构简单、成本较低、操作简便、稳定可靠,广泛应用于分析科学的各个领域。采用分光光度法进行定量分析的前提是用单一波长的单色光去照射样品,此时测得的吸光度才符合朗伯-比尔定律;若直接使用混合波长的光去照射样品则会严重偏离朗伯-比尔定律,难以进行定量分析。为获得单一波长的单色光,传统的分光光度计常采用钨/氘灯+棱镜/光栅、钨/氘灯+窄带滤光片。这类仪器光谱带宽狭窄,单色性高,测量精准;但结构复杂,体积庞大,光路调整繁琐,制作成本高,抗振动性能差,不利于便携使用。而当今社会的发展对分析测试工作提出了更高要求,如市场食品安全、环境突发事件、工农业生产在线检测等诸多场合都需要适合现场使用的分光光度计,因此微型分光光度计的开发正日益引起研究者的重视和研究^[1-4]。而使用发光二极管(LED)为光源的微型分光光度计,体积可进一步缩小,更方便携带和现场检测操作^[5-7]。但用LED为光源

[收稿日期] 2020-11-09

[作者简介] 黄利强(1975—),男,讲师,从事水环境化学、仪器分析教学研究。E-mail:hlq369@jmu.edu.cn

时存在半峰宽较宽、单色性较差的缺点，要获得较好的性能还需与滤光片/光栅等单色器配套使用，而这样又增加了成本，不利于推广和普及。

近年来，人们发现发光二极管不仅可以发射特定波长的光，而且也和光电二极管一样具有光电效应，在与其特征发射波长相近的光的照射下能产生光电压，且光电压的大小在一定范围内与照射光的强度成正比，因此可以用作光电检测器^[8-13]。李灵芝等^[14]的研究发现：LED 与光电二极管具有类似的半导体结构，有望作为高效灵敏的光电检测器；在可见光范围内，红、绿、蓝三种 LED 均存在受激吸收，且在各自的波长响应区内具有较高的量子效率。

和光电二极管、光电池、光敏电阻等常规光电检测器相比，发光二极管在作为光电检测器时具有一些独特的优势。普通光电池、光敏电阻、光电二极管对光的波长通常不具选择性，一般对较宽波长范围内的光均能高灵敏响应；而发光二极管对光的波长则具有较高选择性，一般只响应其特征发射波长附近的光，而对其他波长的光响应度极低^[14-15]。因此采用和光源发光二极管波长一致的发光二极管作为检测器时，可以起到二次选择波长的作用，不需使用棱镜/光栅/滤光片等昂贵的光学器件就可以得到较理想的结果。此外，用发光二极管作为检测器时，产生的光电压更高，可以达到伏特级，因此不需使用放大电路，且电路简单，工作稳定。并且随着近年来国家大力推广，发光 LED 的产量与日剧增，产品种类日益丰富，目前已覆盖了紫外、可见、红外波段内的众多波长，成本远低于专用的光电检测器件，有利于推广和普及分光光度计系统的应用。

基于以上发光二极管检测器的原理，本文采用发光 LED 作为光源和检测器，设计和组装了一款简单廉价的微型分光光度计系统，并以亚甲基蓝为目标物对系统性能进行评测，以期开发一种低成本、易操作、便携式的分光光度计，作为商用分光光度计的补充或替代，应用于测量成本有限、要求不高的快速测定场合。

1 材料与方法

1.1 微型分光光度计的工作原理和系统组成

本微型分光光度计系统主要由光源、检测器、电路系统等部分组成，具体系统结构如图 1 所示。本系统中：恒流源电路提供恒定电流给光源 LED，产生特定波长的光照射比色皿；透射光照射检测 LED 后产生光电压，经过对数转换、减法运算后，直接在数字电压表上显示吸光度数值。

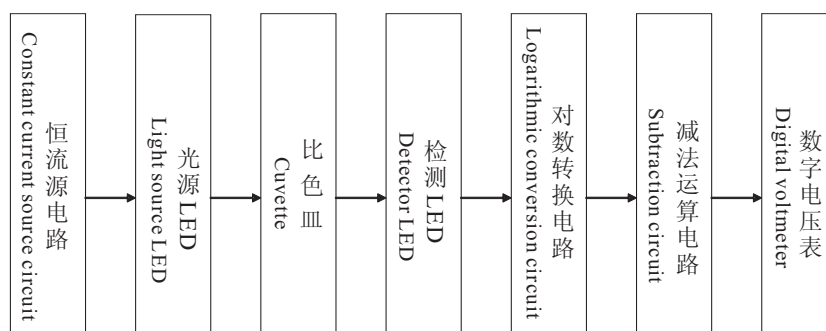


图 1 微型分光光度计系统结构图

Fig.1 System structure diagram of micro spectrophotometer

本实验系统测试波长为 660 nm，实验所用 LED 均购自深圳市春达鑫光电有限公司（ $\lambda = 660$ nm，半峰宽 20 nm，灯珠直径 8.0 mm，额定功率 1 W，工作电压 2.0 ~ 2.6 V，最大电流 350 mA）。将一只 LED 作为发射光源（光源 LED），另一只作为光电检测器（检测 LED），比色皿座在相对的两面各开有一个直径 3 mm 的窗口，光源/检测器 LED 分别固定在两面的窗口上对准即可，不需额外的聚光或滤光器件。

系统的电路原理图如图 2 所示，主要包含稳压集成电路 TL431（U1）及双运放集成电路 LM358

(U2)。U1 和三极管 Q1 组成恒流源电路为光源 LED (LED1) 提供稳定的驱动电流, 使光源 LED 发射出稳定的光照射样品。检测 LED (LED2) 接收样品的透射光产生光电压 V_{in} , 在一定范围内, 光电压 V_{in} 的大小与透射光的强度 I_t 呈线性关系: $V_{in} = K_1 I_t$ 。总吸光度 $A_{总} = -\lg T = -\lg (I_t/I_0) = A_s + A_b$, 因此 $\lg I_t = \lg I_0 - A_s - A_b$ 。其中: A_s 为样品产生的吸光度; A_b 为空白产生的吸光度; I_0 为入射光强度。

U2 的第 1 个运放和三极管 Q2 构成对数转换电路, 将光电压 V_{in} 进行对数转换, 转换后的输出电压 $V_{out1} = K_2 \lg V_{in} = K_2 \lg (K_1 I_t) = K_2 (\lg K_1 + \lg I_0 - A_s - A_b)$, 送入 U2 的第 2 个运放的同相输入端, 即 $V_+ = V_{out1} = K_2 (\lg K_1 + \lg I_0 - A_s - A_b)$ 。当测试空白时, $A_s = 0$, $V_+ = K_2 (\lg K_1 + \lg I_0 - A_b)$; 系统调零时, 放入空白, 调节电阻器 RP1 使数字电压表显示 0, 即可使 $V_- = V_+ = K_2 (\lg K_1 + \lg I_0 - A_b)$ 。U2 的第 2 个运放和电阻 R3 ~ R6 组成减法运算电路, 将总信号值与参比溶液信号值扣除, 其输出电压 $V_{out2} = K_3 (V_+ - V_-) = -K_3 K_2 A_s$ 。经电阻器 RP2 调节适合的分压比即可得到 $V_{out3} = K_4 K_3 K_2 A_s = A_s$, 即得到的电压值 V_{out3} = 样品吸光度值 A_s , 这表明可直接用数字电压表显示吸光度值。其中, $K_1 \sim K_4$ 为各步骤的比例常数。

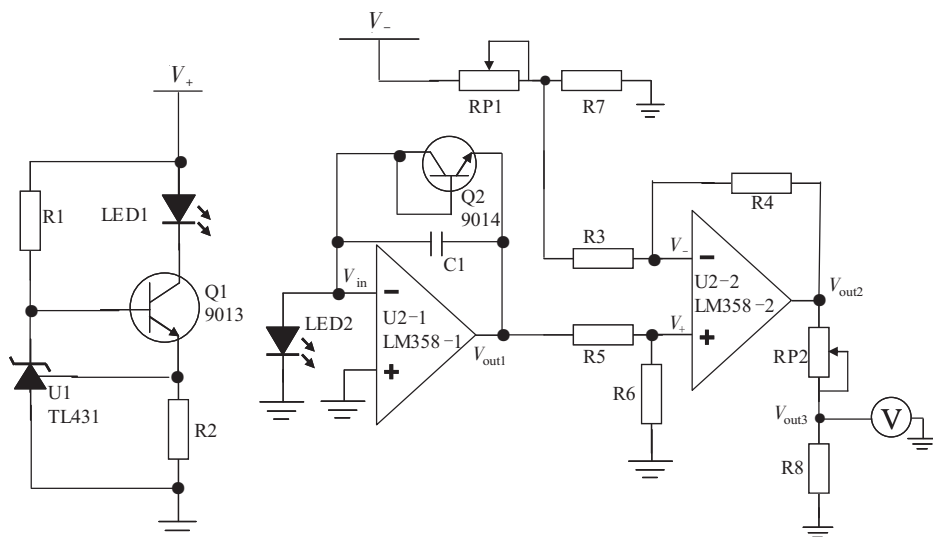


图 2 微型分光光度计系统电路原理图

Fig.2 Circuit diagram of micro spectrophotometer system

系统耗电较低, 整机工作电流 ≤ 50 mA, 可用电池供电; 整机体积小巧, 光路固定, 易于户外便携使用。仪器的实物图及外形参数如图 3 和表 1 所示。



图 3 微型分光光度计实物图

Fig.3 Practicality picture of micro spectrophotometer

表 1 外形参数一览表

Tab. 1 Main performance parameter list

项目 Item	参数 Parameter
样机尺寸 Prototype size/mm	135 × 65 × 50
样机质量 (不含电池) Prototype mass (excluding battery) /g	100
样机成本/元 Prototype cost/Yuan	30
有效光程 Optical distance/mm	10
供电方式 Power supply mode	电池 Battery (9 V)

1.2 实验步骤

本系统的操作步骤为: 首先, 接通电源, 放入空白溶液作为对照 (本实验用蒸馏水), 调节电阻器 RP1 至数字电压表显示为 0.000, 即完成调零; 接着, 放入已知吸光度值的 4 mg/L 亚甲基蓝标准

溶液（其吸光度值由 721 分光光度计测得），调节电阻器 RP2 至数字电压表显示 4 mg/L 亚甲基蓝标准溶液吸光度值，即可完成斜率校正；最后，放入待测样品，即可直接显示样品的吸光度数值，亦可用标准曲线法来进行精确测量。

本实验选用最大吸收波长为 660 nm 的亚甲基蓝水溶液作为测试样品。对比实验采用 721 分光光度计（上海舜宇恒平科学仪器有限公司）为测量仪器。实验所用的比色皿光程均为 10 mm。

2 结果与讨论

2.1 系统性能测试

LED 为电流驱动型器件，需用恒流源进行驱动。驱动电流的大小和稳定性直接影响光源 LED 发射光的强度和稳定性。为使光源 LED 能够稳定工作，并使光源的光强度与后续系统相匹配，依次调整光源 LED 的驱动电流分别为 5, 10, 15, 20 mA，按 1.2 方法测试亚甲基蓝标准溶液系列的吸光度，测试驱动电流对吸光度的影响，并与 721 分光光度计测得的吸光度值进行比较。结果如图 4 所示，当光源 LED 驱动电流 ≤ 10 mA 或 ≥ 20 mA 时，系统测得的吸光度与 721 分光光度计测试结果偏离较大，且线性较差；当光源 LED 驱动电流 = 15 mA 时，亚甲基蓝在 0.05 ~ 4 mg/L 的质量浓度范围内，系统测得的吸光度数值与 721 分光光度计最接近，斜率值最接近，线性也最好 ($R^2 = 0.9997$)，灵敏度、线性范围等已接近 721 分光光度计的性能。因此后续实验光源 LED 的驱动电流均选用 15 mA。

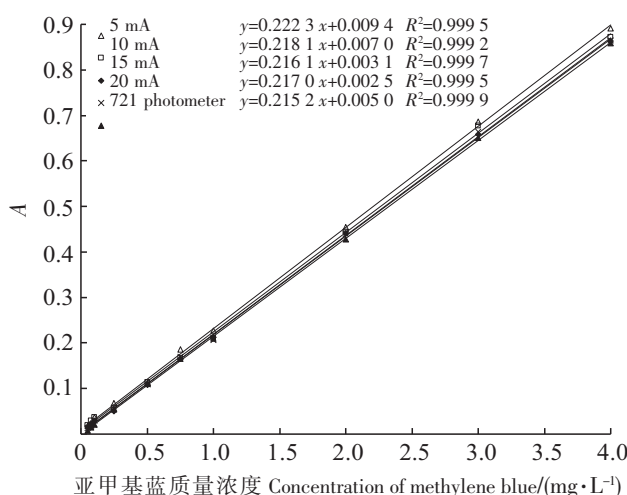


图 4 光源驱动电流对吸光度的影响

Fig.4 The influence of driving current of light source on absorbance

启动系统后，以蒸馏水为空白对照，对 2 mg/L 亚甲基蓝标准溶液的吸光度进行 90 min 短期稳定性测试，绘制吸光度随时间的变化图。结果（见图 5）表明：仪器在 90 min 内读数基本保持稳定，吸光度 (A) 平均值及波动值为 0.441 ± 0.003 ，略低于 721 分光光度计的稳定性指标每小时 0.004A，但对一般的测量工作应可满足要求。

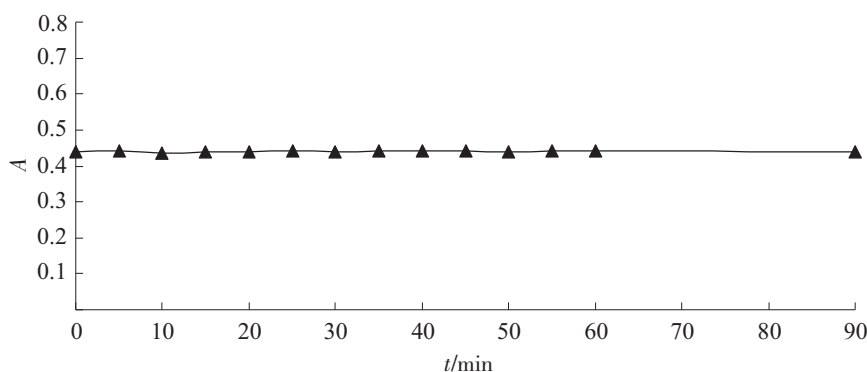


图 5 短期稳定性实验

Fig.5 Short term stability experiment

2.2 选择性实验

使用本系统与 721 分光光度计分别对亚甲基蓝、孔雀石绿和甲基紫 3 种不同最大吸收波长的样品（质量浓度均为 3 mg/L）进行了测试，测试结果如表 2 所示。实验结果表明，本系统对 λ_{\max} 远离系统

测试波长 (660 nm) 的孔雀石绿或甲基紫的响应度很低, 测得的吸光度均显著低于两者用 721 光度计在各自 λ_{\max} 处测得的吸光度, 表明本系统可选择性地检测最大吸收波长接近 660 nm 的样品, 而对吸收波长远离 660 nm 的样品则响应度很低。根据表 2 的测试结果, 依据吸光度的加和性原理可推算出, 当亚甲基蓝溶液中存在相同质量浓度的孔雀石绿时, 本系统可产生 $0.04/0.628 = 6.4\%$ 的误差, 而甲基紫造成的误差则仅为 2.4% 。由于孔雀石绿的 λ_{\max} (617 nm) 较接近系统测试波长 (660 nm), 在 660 nm 处仍有一定吸收, 因此其造成的误差较大; 而甲基紫的 λ_{\max} (558 nm) 已较为远离系统测试波长, 因此甲基紫对本系统造成的误差较小, 接近其对 721 分光光度计造成的误差 (2.1%)。因此本系统的 LED 光源 - 检测器的组合确实对 660 nm 波长的光具有选择性检测能力, 可较好地排除吸收波长远离 660 nm 的有色杂质的干扰。系统的测试波长由系统使用的光源 LED 和检测 LED 共同决定, 选用不同波长的 LED, 即可选择不同的测试波长, 从而适用不同的样品。

表 2 不同最大吸收波长样品测得的吸光度值 ($n=3$)Tab. 2 Absorbance of samples with different maximum absorption wavelengths ($n=3$)

样品 Sample	微型分光光度计 Micro spectrophotometer	721 分光光度计 721 spectrophotometer		
	660 nm	660 nm	617 nm	558 nm
亚甲基蓝 Methylene blue ($\lambda_{\max} = 660$ nm)	0.628 ± 0.002	0.622 ± 0.0006	—	—
孔雀石绿 Malachite green ($\lambda_{\max} = 617$ nm)	0.040 ± 0.001	0.015 ± 0.0000	0.110 ± 0.0006	—
甲基紫 Methyl Violet ($\lambda_{\max} = 558$ nm)	0.015 ± 0.002	0.013 ± 0.0000	—	0.396 ± 0.0000

2.3 样品测量

为进一步验证系统的准确度和精密度, 以 3 组不同质量浓度的亚甲基蓝样品作为测试对象, 用本微型分光光度计系统和 721 分光光度计对 3 组样品分别进行 11 次重复测定其吸光度值, 用标准曲线法测定样品的质量浓度。

表 3 列出了 721 分光光度计与本系统对不同质量浓度亚甲基蓝样品的检测结果。低质量浓度时, 系统测得的吸光度虽与 721 分光光度计偏差较大, 但最终的质量浓度值可用标准曲线法加以校正; 而在中、高质量浓度时, 系统测得的吸光度与 721 分光光度计偏差较小。因此在不同的质量浓度范围内, 两种仪器所测得的质量浓度结果的相对偏差均小于 $\pm 3.41\%$, 表明本系统具有较好的测量准确度。

由表 3 还可知, 本系统在测试 3 种不同质量浓度的亚甲基蓝溶液时, 其 RSD 均小于 0.2% , 表明系统的随机误差较小, 具有较高的精密度。此外对空白溶液进行了 11 次测定, 依据空白值标准偏差 S_d 的 3 倍除以斜率 K , 求得本系统对亚甲基蓝的检测限 ($3S_d/K$) 为 0.02 mg/L。

表 3 721 分光光度计与微型分光光度计对亚甲基蓝样品检测结果的比较 ($n=11$)Tab. 3 Testing results of precisions ($n=11$)

样品 Sample	吸光度值 Absorbance		质量浓度均值 Average concentration/(mg · L ⁻¹)		质量浓度均值的 相对偏差 Relative deviation of average concentration/%
	721 光度计 721 spectrophotometer	微型分光光度计 Micro spectrophotometer	721 光度计 721 spectrophotometer	微型分光光度计 Micro spectrophotometer	
1	0.018 ± 0.0005	0.026 ± 0.002	0.088	0.091	3.41
2	0.162 ± 0.0000	0.170 ± 0.001	0.755	0.752	-0.40
3	0.817 ± 0.0004	0.840 ± 0.002	3.800	3.811	0.29

3 结论

本文设计了一款以 LED 为光源及检测器的便携式微型分光光度计系统。通过对系统的测试, 验

证了系统具有良好的线性度、准确度和精密度,且体积小、质量轻、结构简单、操作简便、成本低廉,可以作为商用分光光度计的补充,适合环境监测、工农业生产、家居生活等众多场合的低成本快速现场检测,也可用于实验教学研究,对分光光度计系统的推广和应用具有较好的现实意义。

[参 考 文 献]

- [1] FRANCISCO PENA-PEREIRA, ISABEL COSTAS-MORA, VANESA ROMERO, et al. Advances in miniaturized UV-Vis spectrometric systems [J]. TrAC Trends in Analytica Chemistry, 2011, 30(10): 1637-1648. DOI:10.1016/j.trac.2011.04.018.
- [2] 郑浩, 张静, 周伟峰, 等. 便携式分光光度计快速测定水中镍 [J]. 中国环境监测, 2015, 31(1): 94-98. DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2015.01.019.
- [3] 王彤, 曾英, 王云光, 等. 基于光纤光谱仪的微型分光光度计 [J]. 中国测试, 2015, 41(7): 73-75, 84. DOI: 10.11857/j.issn.1674-5124.2015.07.017.
- [4] 卢欣春, 袁颖华, 孙颖奇, 等. 微型分光光度计的研制及其在六价铬水质在线分析仪中的应用 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(12): 122201/1-122201/7. DOI:10.3788/LOP55.122201.
- [5] BUI D A, HAUSER P C. Analytical devices based on light-emitting diodes-a review of the state-of-the-art [J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 853: 46-58. DOI:10.1016/j.aca.2014.09.044.
- [6] 郭庆, 万博文, 许金苹, 等. 便携式小型分光光度计系统的研制 [J]. 分析试验室, 2015, 34(10): 1222-1226. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2015.0266.
- [7] 何艺, 周小锋, 冯涛, 等. 手持式智能光度计的研制及应用 [J]. 化学研究与应用, 2012, 24(6): 1002-1004.
- [8] SASIKARN SEETASANG, TAKASHI KANETA. Development of a miniaturized photometer with paired emitter-detector light-emitting diodes for investigating thiocyanate levels in the saliva of smokers and non-smokers [J]. Talanta, 2019, 204: 586-591. DOI:10.1016/j.talanta.2019.06.024.
- [9] 郭卫民, 王留芳. 基于发光二极管对的低功耗氨氮在线检测器的研究 [C] //中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集 (第二卷). 北京: 中国环境科学出版社, 2010: 2035-2038.
- [10] 芦敏. 对发光二极管光度检测器的研制及其在水样溶解态活性磷测定中的应用 [J]. 厦门大学学报 (自然科学版), 2013, 52(1): 98-102.
- [11] KING-TONG LAU, SUSAN BALDWIN, MARTINA O'TOOLE, et al. A low-cost optical sensing device based on paired emitter-detector light emitting diodes [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 557(1-2): 111-116. DOI:10.1016/j.aca.2005.10.046.
- [12] MARTINA O' TOOLE, KING TONG LAU, RODERICK SHEPHERD, et al. Determination of phosphate using a highly sensitive paired emitter-detector diode photometric flow detector [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 597(2): 290-294. DOI:10.1016/j.aca.2007.06.048.
- [13] 郑雅君, 丁伟. 使用 LED 灯自制简易分光光度计 [J]. 化学教与学, 2018(7): 83-85. DOI:10.3969/j.issn.1008-0546.2018.07.028.
- [14] 李灵芝, 朱娜. RGB-LED 可见光光检测器的光电性能研究 [J]. 数据通信, 2018(3): 24-26.
- [15] VANNACCI E, GRANCHI S, CALZOLAI M, et al. Applications of light emitting diodes as sensors of their own emitted light [J]. Opto-Electronics Review, 2019, 27(4): 355-362. DOI:10.1016/j.opelre.2019.11.008.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 黄力行)