

PC-1500袖珍计算机在分析 仪器中的应用*

方建安

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

作者研制的A/D转换器与PC-1500计算机接口可使分析仪器微机化,为数据采集、处理与控制提供了必要的条件,提高了常规分析仪器的功能和经济效益。

随着微型计算机的发展与普及,微机化分析仪器已经成为分析仪器发展的一个重要方向。近年来,国内外虽出现了大量的微机化分析仪器商品,但这些仪器往往是专用的,使用者不能根据自己的要求去修改或开发应用程序,同时价格也比较昂贵。

在分析仪器向微机化发展的今天,如何利用微型计算机对已有的、面广量大的常规分析仪器进行技术改造,进一步发挥老仪器的作用,提高经济效益是一个重要的课题和一项技术政策。为此,我们研制和生产了几种高阻抗A/D转换器与计算机接口,如86-1型、86-2型和86-4型A/D转换器与计算机接口等,为已有的常规分析仪器微机化创造了必要的条件。

考虑到大多数常规分析仪器的信号是一个慢变化过程,程序和数据所占用的内存容量不大,采用了功能较多,价格便宜的SHARP PC-1500袖珍计算机。它可以使用汇编语言和BASIC语言,分析者可以自己修改或开发应用程序。能四色打印和绘图。计算机关机后,应用程序与数据能长期保存在RAM内,也可以将程序与数据等信息存在磁带上,根据需要可以随时存取。同时也考虑到许多单位备有这种微机,据统计在国内目前这种微机的量为50多万台。

本文将介绍近年来我们利用PC-1500计算机通过A/D转换器与接口和几种常规分析仪器的联机工作。在应用程序的帮助下,发挥一机多用的特点,以减轻使用者的负担。

一、分光光度计与PC-1500计算机的联机工作^[1]

分光光度计是实验室最常用的分析仪器,因为凡是借助于比色法测定溶液中元素含量的分析均可利用分光光度计。目前国内主要是721型分光光度计。它虽然具有较好的性能,但操作麻烦,分析速度慢,要求几个比色管之间的性能差异小等缺点。为此我们首先利用流动比色管代替一般比色管,采用虹吸的办法(或小型泵)使已显色的溶液流经比色管进行比色分析,因而提高了分析速度(约10倍),同时,由于只需一个流动比色管,可以消除几个比色管性能不一致带来的测定误差。

*杨坤玺、王敏生、刘志光和王雁传等同志参加了部分应用工作。

为了进一步提高分析速度，又将流动式分光光度计通过A/D转换器与计算机接口（86—2型或86—4型）与PC—1500袖珍计算机进行联机工作，在应用程序的控制下，采集数据和进行数据处理。

考虑到应用程序的灵活性，我们编制了一种既能联机工作又能脱机使用的分光光度标准曲线法分析程序。

程序的主要功能有数据的采集与转换，线性拟合标准曲线，二次曲线拟合标准曲线，标准曲线的绘制与数据打印及各种图表及数据的复制等，也可以输入稀释系数、样品重量，计算和打印样品实际含量。

对于由于物理原因（单色光不纯等）和化学原因（被测组分浓度太高等）造成溶液的吸光度偏离光的吸收定律（比耳定律）。如果采用二次曲线拟合标准曲线，则可明显地提高分析精度和扩大分析浓度的范围。分光光度计与计算机联机工作的测定结果如图1所示。

上述应用程序个别语句稍加修改，同样适用于722型与751型分光光度计、各种紫外分光光度计、光导纤维探头式比色计和原子吸收分光光度计等。

当上述仪器配上自动进样器后，用计算机加以控制，就能实现分光光度计全自动分析，进一步减轻分析者的劳动强度，提高效益。

二、微机化电位测量仪器

微机化电位测量仪器由离子选择性电极（包括pH电极）、86—4型A/D转换器与计算机接口、PC—1500袖珍计算机和应用程序组成。

在使用时，执行测定pH值（或pX值）应用程序就能测定溶液的pH值或pX值（离子活度值）；执行标准曲线法和二次添加法等应用程序可以测定溶液中的离子浓度值。

应用程序能实现人机对话输入各种参数、数据采集、数据处理（如标准曲线法中的线性回归、二次添加法中的迭代法等）和打印分析结果等功能，测定结果如图2所示。

通常pH计和离子计上的一些功能调节钮，如温度补偿、电极系数校正钮和定位调节钮等的功能全部被软件所代替，因此不需要原来的pH计和离子计，操作十分方便，提高了分析精度。

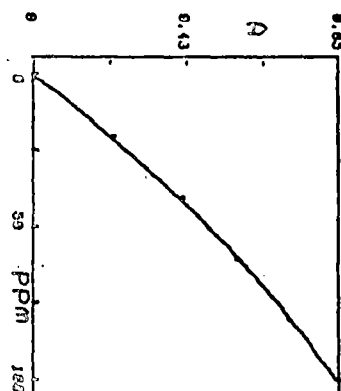
三、计算机控制的自动电位滴定系统^①

目前，常见的硬件滴定仪有以作图确定终点的记录式滴定仪，有预设终点和微分自动滴定仪等，但它们各自存在一些固有的弱点^[2]，而微机控制的滴定系统完全可以克服硬件

```
Date:      85.12.11
Analyst:   WAS
Element:   Br
```

```
-----
A=a+b*C+c*C*C
a= 0.00682
b= 0.01121
c=-0.00003
R= 0.9996
-----
```

C (ppm)	A
0	0
20	0.229
40	0.42
50	0.495
60	0.563
80	0.721
100	0.854



Sample	C (ppm)
0	0
50	49.69
100	100.5

图1 测定结果

Date:87.6.18
 Analyst:FANG
 Element:PH
 Unit:pH
 Temperature:30 C
 Slope:-59.789
 Sample PH

F-1	6.86
F-2	4.012
F-3	5.52
F-4	6.524
F-5	7.027

Date:87.12.5
 Analyst:FANG
 Element:F
 Unit:M
 Temperature:30 C
 Slope: 60.05
 Sample

F1	0.1
F2	0.0099808
F3	0.0009924
F4	0.0000994
F5	0.0000099

Date:87.7.15
 Analyst:FANG
 Element:F
 Unit:M
 Temperature:30 C
 C1= 0.1 C2= 0.1
 UX= 20
 U1= 2 U2= 2
 SAMPLE CX

F1	0.010446
F2	0.0094432
F3	0.0100375
F4	0.0100375
F5	0.0094432

(A)

(B)

(C)

图2 微机化电位测量仪器的测量结果

(A)pH测定结果;(B)浓度测定结果;(C)二次添加法测定浓度的结果。

自动滴定仪存在的固有弱点,提高了分析精度与重现性,有较多的功能^[2]。

本系统由我们研制和生产的86—4型A/D转换器与计算机接口、79—2型(或SZD—1型或DAB—1型等)数字自动滴定管^[3]和SHARP PC—1500袖珍计算机等组成。

应用程序可以对酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定和络合滴定等具有S形滴定曲线的滴定进行单终点或多终点微分滴定。基本原理为:

1. 首先进行人机对话输入分析日期、分析者与各种滴定参数。
2. 利用软件平衡滴定技术采集稳定的电极电位。
3. 计算新的滴定剂增量,滴定剂初始量由分析者通过键盘打入,然后根据每一次采集到的电极电位值和滴定剂体积V计算出滴定曲线的斜率,再根据斜率计算下一次滴定剂增量^[4]。
4. 一次导数判别终点。
5. 利用线性内插法求出等当点的滴定剂耗用量与终点电位值,且打印样品号码和结果,并作图。

主要采用的软件技术有数据采集、平衡电位滴定技术、控制数字自动滴定管发送滴定剂、滴定剂增量动态调整技术和假终点自动判别技术等。为了便于对滴定过程的研究,程序可以提供完整的数据输出,包括滴定曲线、微分曲线,滴定剂增量曲线,等当点的滴定剂体积,滴定参数和测量点的体积增量、电位增量、一次导数和二次导数的数据表等。可以在一定范围内放大和缩小各种曲线。

图3为用NaOH溶液滴定HCl溶液,以231型玻璃pH电极为指示电极,甘汞电极为参比电极的滴定曲线、微分曲线和滴定剂增量曲线。

实验表明,本系统有较高的灵敏度,能够检测在常规记录曲线上几乎分辨不出来的等当点。同时本系统采用了软件判别假终点技术,即使对于噪声电平较大的滴定曲线也能正确检出终点。通常相对标准偏差为小于0.3%。

本系统不仅适用于S形滴定,如果采用不同的终点检测器(如光度滴定检测器,电流滴定检测器和温度滴定检测器等),对应用程序进行一定的修改,就可以作线性滴定、光度滴定、

①方建安、王放生、杨坤玺,微机控制的自动电位滴定系统。分析仪器(待发表)。

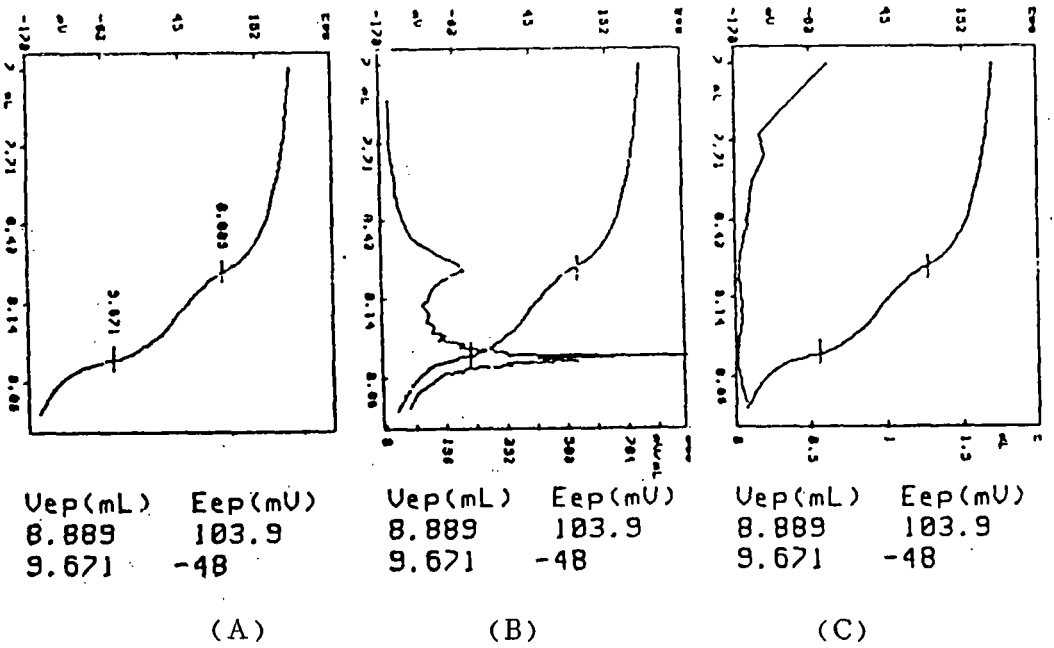


图3 计算机控制滴定系统的测定结果
 (A)S形滴定曲线;(B)S形与一次导数滴定曲线;(C)S形与滴定剂增量曲线。

电流滴定和温度滴定等。

四、微机化流动注射分析仪^[5]

流动注射分析(Flow Injection Analysis)简称FIA,是由Ruzicka和Hansen在1974年提出的一种高速连续流动分析技术^[6]。它具有分析速度快,分析精度高,操作与设备简单,微量样品等特点,所以它被广泛地应用在各种分析领域中。国内大部分FIA仪器是用记录仪记录结果,人工处理数据,也有少量微机化FIA仪器商品,但价格比较昂贵。

我们将现有的FIA仪器或将比例泵、进样阀和检测器等部件通过A/D转换器与计算机接口和PC-1500袖珍计算机联用,组成微机化FIA仪器,如图4所示。

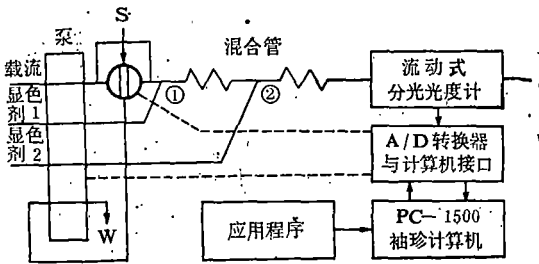


图4 微机化流动注射分析仪框图

应用程序的主要功能,是通过人机对话输入分析日期、分析者、分析项目和各种参数(如管道长度、注射样品体积、泵速、显色剂浓度和测量时间等);采集数据;基线自动校正;求峰值;利用线性回归求出标准曲线的截距、斜率和相关系数;画出峰曲线;打印结果和复制等。在需要时也可以用计算机通过接口控制进样阀的转动。图5为峰曲线与打印结果。

对应用程序稍作修改就可以用于离子选择性电极流动注射分析。

流动注射分析应用程序也适用于测汞仪等出峰曲线的分析仪器,所以它是一个通用程序。

E(mV)

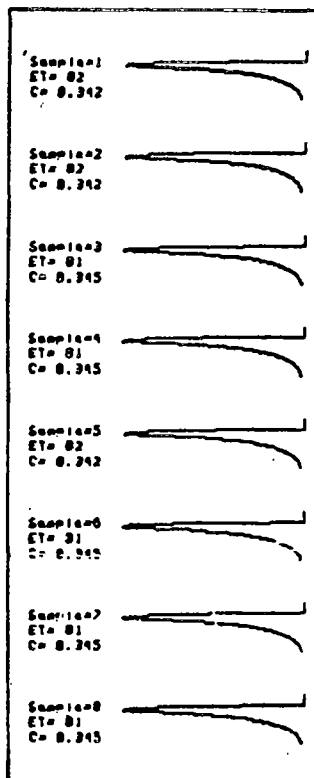


图5 峰曲线与打印结果

五、微机化氧化还原电位 去极化法自动测定系统^[7,8]

长期以来采用铂电极和参比电极插入介质中直接测定氧化还原电位的方法,在测定中突出的问题是平衡电位的建立极为缓慢,有的介质中需要经过几小时甚至一、二天。对土壤这样的复杂介质,用去极化法可以在较短的时间内测得较为精确的结果。

去极化法的原理为在铂电极上加正或负电压后,电极发生极化,使电极电位偏离平衡电位。当外加电压中断后,电极表面去极化作用发生,使电位逐渐趋于平衡电位,当电极完全去极化时,阳极去极化曲线与阴极去极化曲线应该相交,其交点相当于平衡电位。

在3~8分钟内,电极电位E(mV)和去极化时间t(s),存在直线关系: $E = a + b \log t$ 。根据在不同时间(t)所测得的相应电位值(E)进行线性回归求得:

$$E_{\text{阳}} = a_1 + b_1 \log t_{\text{阳}} \quad E_{\text{阴}} = a_2 + b_2 \log t_{\text{阴}}$$

解此二直线方程,得到平衡电位公式:

$$E = (a_2 b_1 - a_1 b_2) / (b_1 - b_2)$$

加上该温度下参比电极电位值,即可求出Eh值。但这种方法测量时很麻烦,要用秒表记时间,人工改变电极的工作状态,人工读数和记算结果等。为了提高分析速度,提高测量精度和减轻劳动强度,我们研制了微机化氧化还原电位去极化法自动测定系统。

系统是由电极、测量电路、自动控制装置、A/D转换器与计算机接口,PC—1500袖珍计算机和应用程序组成。

应用程序功能有:可以通过人机对话输入分析日期,分析者,分析项目及输入或修改参数;程序控制自动装置实现极化、等待和极性变化的自动转换;按分析者要求的数据点数进行定时采集数据;进行两个方程的线性回归,求出两个线性方程;计算出平衡电位和Eh值;最后打印结果和绘制出E₁和E₂相对logt的图,也可以打印出logt₁与E₁(J)和logt₂与E₂(J)的数据表,如图6所示。微机化氧化还原电位去极化法自动测定系统使分析者从紧张、麻烦的操作和繁重的数学处理中解放出来。较手工测定提高工效约5倍。

六、微机化电导测量仪器

(一) 交流电导测定仪器的微机化

我们所研制和生产的SY—2型袖珍数字式电导仪^[9]和SY—3型电导温度计是测量范围宽、具有温度自动补偿、工作可靠、稳定和互换性能好的袖珍数字式仪器。如果它的输出信号与A/D转换器与接口的输入端相连,供PC—1500计算机数据采集。电导仪上的量程开关插座与

接口通道选择开关中的8—15通道开关相连（它的公共极与0—7通道的公共极断开），能进行量程自动选择。

应用程序主要有与人机对话、输入分析日期、分析者、溶液温度等参数，数据采集，数据处理（计算出25℃时的电导率等），打印输出等功能。

由于被测样品的电导值差别较大，在测定时可能落在电导仪的不同量程中，因此在软件的控制下实现量程自动转换。电导仪的起始量程在10⁵微姆欧档，然后采集数据，判别读数是否大于100，如果小于这个值将自动换档，直至读数大于100，将数据采入计算机，保证一定的测量精度。SY—2型电导仪通过A/D转换器与接口和PC—1500计算机联用时，能在10²—10⁵微姆欧4个量程中自动换档。

如果电导仪中不用温度自动补偿，也可利用A/D转换器与接口的另一个通道测量温度，在测量t℃时电导率后用计算公式计算出25℃时的电导率。

(二) 微机化四极法直流电导仪

四极法直流电导^[10]在用恒流源供电的情况下可以得到较高的测量精密密度，通常在1%以内。同时仪器装置也很简单。但测量时比较麻烦，要通过几次不同状态下的数据测量和计算，才能得出结果，如果把这种方法微机化，问题就变得十分简单。

微机化四极法直流电导仪由恒流源供电的四极法直流电导测量电路、继电器控制电路，A/D转换器与计算机接口、PC—1500计算机和应用程序等几个部分组成。

在使用时，当程序启动后，仪器在微机的控制下首先接通外电路，测量标准电阻上的压降V_R，计算流过电路的电流I。接着测量内电极上的压降V₂值。自动切断外电极电路，测量内电极上的不对称电位V₁，计算在t℃时的电导率：

$$\bar{L}_t = \frac{IK}{V_2 - V_1} \quad (\text{mS/cm}); \quad \text{最后计算出 } 25^\circ\text{C} \text{ 时的电}$$

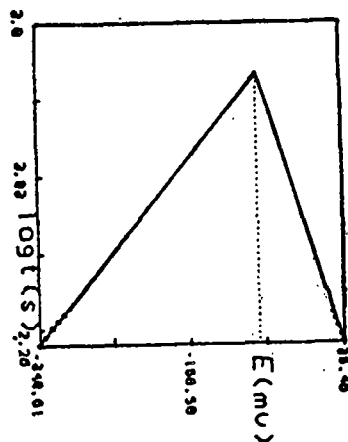
导率：
$$\bar{L}_{25} = \frac{\bar{L}_t}{1 + \beta(t - 25)} \quad (\text{mS/cm})$$
式中t是通过A/D转换器与接口的另一个通道测得的溶液温度值；β为温度系数。测量结果由打印机打印输出，整个测量过程全部自动进行，提高了分析精度，减轻了劳动强度。

七、多通道数据采集系统

在许多研究工作中为了观察多个相同传感器在不同部位的参数或观察多个不同传感器在

```

Sample= 55
E=-70.01
EH= 169.99
E1=210.38+77.56Log
T
R1=-0.9999
E2=-810.69+204.89L
09T
R2= 1
    
```



log T	E1
2.26	35.5
2.3	31.9
2.34	28.6
2.38	25.8
2.41	23.1

log T	E2
2.26	-348.5
2.3	-339.3
2.34	-330.9
2.38	-323
2.41	-315.8

图6 测定结果

Year:	1988
Tester:	FANG
Item:	SOLT
Pas.No:	0-15
Cycle(Y/N):	Y
Interv.(min):	30

Time: 3.29 10:44

No.	mS	mS/cm
0	0.796	0.74
1	0.823	0.807
2	1.26	1.9
3	1.05	1.375
4	0.791	0.727
5	1.19	1.725
6	0.623	0.307
7	0.853	0.882
8	0.755	0.637
9	1.28	1.95
10	1.1	1.5
11	1.25	1.875
12	1.39	2.225
13	0.687	0.467
14	0.79	0.725
15	1.25	1.875

Time: 3.29 11:14

No.	mS	mS/cm
0	0.802	0.755
1	0.827	0.817
2	1.26	1.9
3	1.05	1.375
4	0.796	0.74
5	1.2	1.75
6	0.627	0.317
7	0.858	0.895
8	0.759	0.647
9	1.29	1.975
10	1.1	1.5
11	1.26	1.9
12	1.4	2.25
13	0.69	0.475
14	0.795	0.737
15	1.25	1.875

图7 16通道盐分数数据采集系统的输出结果

相同部位的参数,往往使用微机定时地进行多通道数据采集。按传感器输出讯号的性质通常分为电位型与电导型两种。

电位型多通道数据采集系统由传感器、16通道模拟选择开关, A/D转换器与接口、PC-1500 计算机和应用程序组成。

电导型多通道数据采集系统由电导传感器(如盐分传感器等)、16通道继电器选择开关、SY-2型袖珍数字式电导仪、A/D转换器与接口、PC-1500计算机和应用程序组成^[11]。

它们的应用程序主要有人机对话,如输入操作日期、操作者、项目、通道范围、单次采集或循环采集和循环采集时的间隔时间等必要的参数,通道自动选择,量程自动选择,数据采集,数据处理和打印结果等功能,图7为16通道盐分数数据采集系统的输出结果。

在循环采集数据时,通过不断地测定PC-1500计算机的时钟,并根据操作者在人机对话时输入的间隔时间,进行比较、判别来实现定时采集数据。

根据需要也可以扩展到32、64和128等通道,这时可以利用我们生产的88-1型PC-1500计算机总线扩展器,通过CE-158多功能接口与宽行打印机连接打印输出结果。

上述应用仅仅是PC-1500袖珍计算机通过A/D转换器与计算机接口使分析仪器微机化的几个例子。对于其他分析仪器或传感器,只要输出信号的变化是一个慢变化过程,编制一个相应的BASIC语言的应用程序,都可以通过A/D转换器与接口和PC-1500计算机进行联机工作,进行数据采集,数据处理和自动控制。对于快速变化的输出信号,我们将开发和生产高速A/D转换器与接口,以满足各方面的需要。

参 考 文 献

- [1] 方建安,王放生,杨坤玺,袖珍计算机与分光光度计的联用,分析仪器,第1期,第23页,1987。
- [2] 方建安,计算机控制的电位滴定系统,分析仪器,第2期,第34页,1981。
- [3] 方建安,张宗候,杨坤玺,李郁,79-2型数字自动滴定管,分析仪器,第4期,第39页,1982。
- [4] T.F.Christiansen, J.E.Busch and S.C.Krogh, Anal.Chem, Vol.48, P.1051, 1976。
- [5] 方建安,微机化流动注射分析仪,分析仪器,第2期,第45页,1988。
- [6] J.RUZICKA and E.H.Hansen, Anal. Chim. Acta, Vol. 78, P145. 1975; Danish Pat. Appl. No. 4846/74, Sept. 1974; Subsequent US. Pat. No. 4022575.
- [7] 刘志光,土壤氧化还原位的去极化测定法及其应用,土壤,第15卷,第5期,第198页,1983。

[8] 方建安,刘志光,计算机化氧化还原电位去极化法自动测定系统,分析仪器,第3期,第16页,1987。

[9] 周国祥,具有温度补偿的袖珍数字盐分计,第18卷,第6期,第321页,1986。

(下转第278页)

表2

部分田块 1m 深土层内的贮水量 (mm)

测定日期		3月21日	4月21日	5月21日	6月21日	7月21日	8月6日	11月6日
1984年	川地春小麦施肥田	207.7	205.6	201.7	153.8	145.5	213.2	223.7
	川地春小麦施肥田	209.4	210.3	207.0	168.1	172.0	232.8	229.3
1985年	川地春小麦N ₀ P ₀	222.7	215.4	186.5	157.0	124.7	109.7	219.5
	川地春小麦N ₃ P ₃	238.2	225.4	195.0	140.4	125.5	112.5	220.4
	川地春小麦N ₆ P ₆	229.7	211.0	183.2	137.4	111.7	100.2	214.3
	川地春小麦N ₉ P ₉	228.9	214.1	170.7	137.0	103.3	92.6	208.4
	川地春小麦N ₁₂ P ₁₂	236.1	214.5	178.6	135.4	100.6	93.7	213.5
	川地春小麦	229.7	211.0	183.2	137.4	111.7	100.2	214.3
	川地豌豆	213.6	201.7	196.4	145.7	114.0	128.9	253.9
	川地胡麻	219.4	191.7	176.1	158.9	98.0	100.6	243.8
	川地洋芋	228.8	212.2	225.4	220.0	170.7	149.4	254.0
	川地谷子	232.6	222.4	225.7	210.4	177.4	139.0	252.1
1986年	川地春小麦	218.4	201.4	198.2	165.3	130.0	135.8	193.5
	梯田春小麦	196.1	187.6	192.2	152.4	122.5	125.8	189.3
	阴坡春小麦	192.7	178.5	184.9	141.7	116.2	114.9	174.4
	阳坡春小麦	184.4	171.9	166.9	140.4	113.1	110.9	165.3

由于各种作物的生长发育期不同,它们消耗土壤水分的时间和强度都不相同,因而对土壤贮水量的影响各异。一般而言,从作物播种直到作物进入生长盛期之前,各田块的土壤耗水量相差较小,但进入生长盛期后,土壤的耗水量即增大,从而导致各田块土壤贮水量的明显下降,而且彼此间的差异加大。就定西地区来说,6月中旬至8月上旬为作物耗水量最多的时期,这也是各田块土壤贮水量发生较大悬殊的阶段。

(二) 施肥对土壤贮水量的影响

由于施肥能促进作物的生长,进而增加了土壤的耗水量,最终降低了土壤的贮水量。所以,凡施肥的田块其土壤贮水量均低于不施肥的田块。虽然随着施肥量的提高,作物将生长茂盛,地表覆盖度也增大,在一定程度上有减少地表水分蒸发的作用,但不能显著地降低土壤的耗水量。因为地表蒸发所损耗的水分远不如作物蒸腾所消耗的水分。所以,施肥只能降低土壤贮水量。

(三) 地形对土壤贮水量的影响

微地形对土壤水分的影响是众所周知的,随着地形坡度和坡向的不同,地表的径流量、水分入渗量、受日照的时数和地表蒸发量将出现明显的差异。测定结果也表明,在相同的气候和土壤条件下,坡度及坡向的不同,土壤贮水量高低的顺序是:川地(平原)>梯田>阴坡>阳坡。

就甘肃定西地区而言,大面积的调节土壤贮水量主要是依赖自然降水。但某些农业措施对调节旱地土壤贮水量也有一定的积极作用。

(上接第270页)

[10] 方建安,于仁仁等,ECM-1型袖珍数字式电化学复用仪的研制,分析仪器,第1期,第7页,1988。

[11] 方建安,王雁传,多通道盐分数据采集系统,土壤,第20卷,第4期,第214页,1988。