

文章编号: 1000-7032(2019)07-0930-11

多量程原位水质总磷总氮一体式在线监测仪

李 文, 吕 赫*, 徐明刚, 程 李, 马俊源

(北方工业大学 机电工程研究所, 北京 100084)

摘要: 针对地表水和城镇污水对于总磷(TP)总氮(TN)联合测定的需求,基于国标法提出了联合测定原理,利用顺序注射技术和微控技术建立水质总磷总氮多量程在线监测系统,完成了TP和TN的测定。总磷的测定量程分为 $0 \sim 1.2$, $1.2 \sim 2.5$, $2.5 \sim 5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$;总氮测定量程分为 $0 \sim 10$, $10 \sim 20$, $20 \sim 40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。测定范围涵盖地表水环境 I~V 类水和城镇污水处理厂排放标准中总磷、总氮的标准限值。利用交替最小二乘拟合算法建立了总磷与总氮测定的回归模型。实验结果表明,其校正决定系数 ≥ 0.9964 ,最低检出限分别为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,重复性相对标准偏差(RSD)分别为 $1.36\% \sim 3.84\%$ 、 $0.78\% \sim 3.69\%$,贵州七大水库实际水样数据比对中,总磷相对误差 $\leq \pm 3.7838\%$,总氮相对误差 $\leq \pm 3.69\%$ 。系统运行稳定,可以精准、高效地分析不同地表水样的总磷总氮,为环境保护和污水排放提供了技术支持,尤其适用于实验室、站房式、便携式在线水质监测。

关键词: 多量程; 总磷; 总氮; 朗伯比尔定律; 在线监测; 光电二极管

中图分类号: TP216 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20194007.0930

Multi-range *In-situ* Water Quality Total Phosphorus Total Nitrogen Integrated Online Monitor

LI Wen, LYU He*, XU Ming-gang, CHENG Li, MA Jun-yuan

(Institute of Mechanical and Electrical Engineering, North China University of Technology, Beijing 100084, China)

* Corresponding Author, E-mail: 503496670@qq.com

Abstract: Aiming at the demand for joint determination of total phosphorus and total nitrogen in surface water and urban sewage, the principle of joint determination is proposed based on the national standard method. The sequential monitoring system and micro-control technology were used to establish a multi-range online monitoring system for total phosphorus and total nitrogen in water, and the determination of total phosphorus and total nitrogen index was completed. The total phosphorus index is measured in the range of $0 - 1.2$, $1.2 - 2.5$, $2.5 - 5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The total nitrogen index is measured in the range of $0 - 10$, $10 - 20$, $20 - 40 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. The measurement range covers the standard limits of total phosphorus and total nitrogen in the surface water environment I-V water and urban sewage treatment plant discharge standards. A regression model for determination of total phosphorus and total nitrogen was established by alternating least squares fitting algorithm. The experimental results show that the correction coefficient of the model is more than 0.9964. The relative standard deviations of TP and TN repeatability were $1.36\% - 3.84\%$ and $0.78\% - 3.69\%$ respectively. Comparison of actual water samples in seven reservoirs in Guizhou, the relative error of

收稿日期: 2018-07-25; 修订日期: 2018-10-04

基金项目: 国家自然科学基金(51205005); 北京市科技创新服务能力建设(PXM2017-014212-000013)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(51205005); Beijing Science and Technology Innovation Service Ability Building(PXM2017-014212-000013)

total phosphorus is below $\pm 3.7838\%$, the relative error of total nitrogen is below $\pm 3.69\%$. The system runs steadily, and can accurately and efficiently analyze the total phosphorus total nitrogen index of different surface water samples, and provide technical support for environmental protection and sewage discharge, especially for laboratory, station type and portable on-line water quality monitoring.

Key words: multi-range; total phosphorus; total nitrogen; Lambert-Beer law; on-line monitoring; photodiode

1 引言

磷元素、氮元素广泛分布在地表水^[1-6]、海水^[7]、植物^[8]、土壤^[9]中,针对不同存在形态有相应的检测方法。由于总磷和总氮为地表水体环境富营养化程度的核心评价指标,监测水体总磷与总氮便具有很大的现实意义,目前国内外总磷的测定方法有《GB 11893-89 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》^[10]、离子色谱法^[11]和氯化亚锡法^[12],总氮的测定方法有《GB 11894-89 水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》^[13]、铬柱还原分光光度法^[14]、离子色谱法^[15]、偶氮分光光度比色法^[16]等,其中国标法测定总磷、总氮方法重复性好、再现性好、准确度高。迄今,市面上测定总磷或总氮的仪器^[17]对于地表 I~V 类水质和城镇污水排放标准而言,存在量程太大、检出限过高、精度一般、体积较大、废液排量较高、监测参数单一、依赖进口、维护成本高和供电形式单一的局限性,并不能够满足环境保护、水文服务、地表水质检测领域对于水质检测设备的要求。因而,对于量程适宜、检出限低、重复性好、测定效率高、集成度高和废液排量较低水质检测设备的研制具有重大意义。

根据《GB 3838-2002 地表水环境质量标准》^[18]地表 I~V 类水中和《GB 18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准》^[19]基本控制项目中对于总磷、总氮的标准限值的要求,利用总磷与总氮的测定消解环境类似、但光谱测定区间不同的条件,基于朗伯比尔定律,针对污染程度不同的水质自主设计了消解检测模块,并利用最小二乘算法^[20]完成了水质总磷和总氮的测定^[21-27]。在此基础上,系统集成太阳能供电模块、GPRS 数据上传模块和人机交互模块。该监测系统极大地缩短了双参数测定时间,提高检测效率的同时还具

有量程可调、集成度高、试剂量少、废液排量少、汲液精度高、测定精度高、环保节能、检测效率高、实时上传数据的特点,适用于站房式、便携式和实验室水质在线监测,能够为环境保护、地表水质监测和城镇污水排放提供技术支撑。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 仪器

ZSB-LS-0.9-1-10-2-Q 立式注射泵,液量准确误差 $\leq 1\%$,液量精确度在 $3\% \sim 7\%$,最小进液精度 $0.0025 \text{ mm}^3/1.0381 \mu\text{L}$;多通道切换阀岛 QHF-SV01-Y-T10-K1.5-S,采用特种氟塑料,适用于各种腐蚀性液体,阀芯采用多向自适用平面贴合,可靠性高;高压电磁阀;氙灯光源模块,该光源的发射光谱为 $200 \sim 400 \text{ nm}$;700 nm 单波长光源;220 nm 和 275 nm 的选通滤波模块;UV 紫外光电二极管接收范围为 $185 \sim 380 \text{ nm}$;sd5443-003 光电二极管;微型线性电机;紫外辅助消解模块;0.1 $\mu\text{L} \sim 10 \text{ mL}$ 的 research plus 单道可调量程移液器;分辨率为 0.1 mg 的 XP205 高精度电子天平;干燥器;温控仪;太阳能控制器;串口人机交互屏。

2.1.2 试剂

$50 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 碱性过硫酸钾、抗坏血酸 $100 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$;按照 GB11893-89 完成钼酸铵标准溶液、 $50 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 磷标准贮备液和 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 磷标准使用液的配制;盐酸(1+9)、按照 GB 11894-89 完成 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 硝酸钾标准贮备液和 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 硝酸钾标准使用液的配制。GBW(E)081019 $500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 总氮标准溶液、GB/T6682-2008 的超纯水和 GBW(E)080431 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 磷溶液标准物质均从国家标准物质共享平台购得,所用固体试剂均为分析纯,所需溶液均现用现配,待测水样用玻璃试剂瓶盛放以防止水样中磷酸盐附着,

其余试剂均按照国标法进行保存。

2.2 总磷和总氮联合测定原理

总磷、总氮即水样中所有含磷化合物中磷的总含量和水样中各种形态无机/有机氮的总含量,利用自主设计消解池进行高温高压密闭消解,碱性过硫酸钾溶液作为强氧化剂在 60 ℃ 以上水溶液中可以分解产生原子态的氧,分解产生的原子态氧在 120 ℃ 高压水蒸气环境下能够氧化溶液中含磷、氮化合物,使之氧化为最高价态正磷酸盐和硝酸盐。本系统将消解液分流至总磷、总氮检测池,在总磷检测池中,正磷酸盐与钼酸铵反应,在铋盐存在下生成磷钼杂多酸后,立即被抗坏血酸还原,生成蓝色络合物,该络合物在 700 nm 波长处有明显吸收且各浓度间分辨良好,最后由吸光度根据总磷标准工作曲线计算对应浓度值。在总氮检测池中,分别采集 220 nm 和 275 nm 处吸光度值,即 A_{220} 和 A_{275} ,根据式(1)计算总氮吸光度值 A ,最后根据总氮标准工作曲线计算对应浓度值:

$$A = A_{220} - 2A_{275}. \quad (1)$$

2.3 系统设计

根据所提出水质总磷、总氮联合测定原理,设计了基于微控技术的水质总磷总氮多量程在线监测系统,系统结构设计的核心在于消解池结构设计、检测池结构设计、微控技术顺序注射平台的原理设计、多量程在线监测系统各模块空间布局设计和联合消解测定流程设计。

2.3.1 消解池结构设计

自主设计消解池结构包含高温高压石英消解管、PTC 加热片、散热扇、紫外灯辅助消解模块。紫外灯辅助消解模块通过螺纹与消解池架进行连接,PTC 加热片固定架通过绝缘导热胶固定在石英消解管上,PTC 加热片通过绝缘导热胶与固定

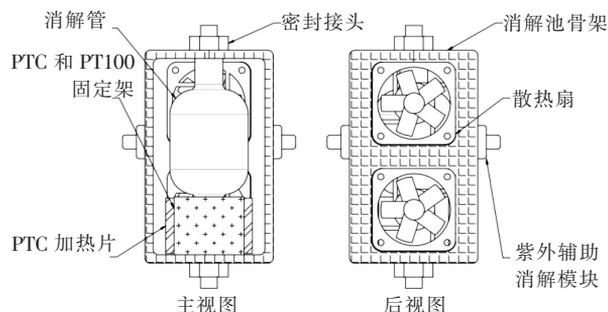


图 1 消解池结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of digestion pool

架进行连接,石英消解管通过密封接头固定在消解池架上,散热扇通过螺钉固定在消解池背面。PTC 加热采用 PID 温控技术,能够准确控制消解温度,在低温环境下还能提供较好的温度条件,散热扇能够尽快使消解管达到室温,为后续检测的顺利进行提供温度条件。使用紫外灯辅助消解技术配合 PTC 加热片来提高消解效率,消解池结构示意图如图 1 所示(遮光盖未加)。

2.3.2 检测池结构设计

《GB 3838-2002 地表水环境质量标准》中地表 I~V 类水中对于总磷、总氮的标准限值分别为 0.02~0.40, 0.20~2.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,《GB 18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准》中基本控制项目最高允许排放浓度对于总磷、总氮的标准限值分别为 5.00, 20.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,根据朗伯比尔定律(Lambert-Beer law)中光程与吸光度的线性关系(公式(2)),针对不同污染程度水质的监测进行了检测池结构的设计。

$$A = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = KBC = -\lg\left(\frac{S-D}{R-D}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

其中, A 、 T 、 K 、 B 、 C 、 R 、 D 、 S 分别为水样的吸光度、介质透射率、吸收系数、光程、浓度、光源打开状态下记录的水参比光电信号、光源关闭状态下水参比暗背景的光电信号、试剂消解显色完毕后的光电信号。

检测池分为总磷检测池和总氮检测池,其主要区别在于光源和检测管不同。总氮检测池氙灯作为光源,分别为带有 220 nm 和 275 nm 单色光滤波片的光电二极管作为检测管。总磷检测池以 700 nm 特定波长的发光二极管作为光源,带有准直透镜的光电二极管作为检测管。检测池由梯度石英管、线性电机模块(初级单元固定)、光源固定架、检测管固定架、检测池架和密封接头组成,梯度石英管通过密封接头与检测池架联接,光源和检测管模块通过螺纹与线性电机次级固定,光源和检测管在电机次级上下限位开关之间的 3 个档位运动,线性电机初级通过螺钉与检测池架连接,检测池结构示意图如图 2 所示(遮光盖未加)。

针对不同污染程度水质监测的设计核心在于检测池结构设计,由朗伯比尔定律可知在相同的吸光度分辨下,高光程更适用于低浓度水样的测

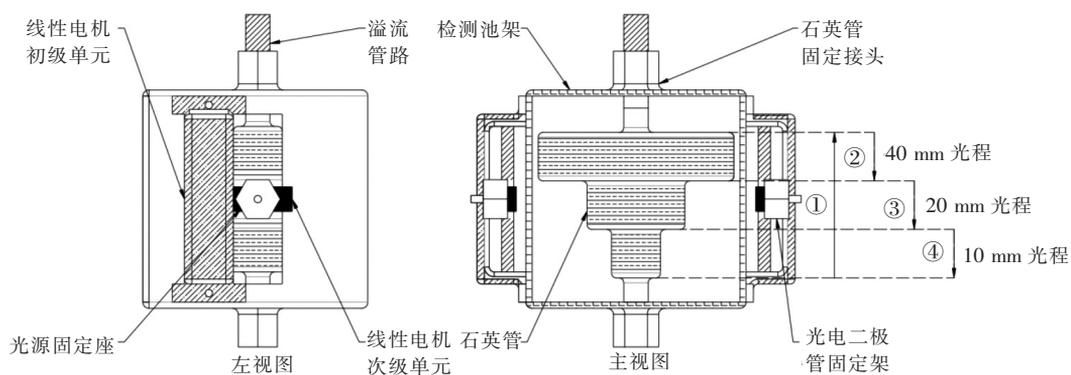


图 2 检测池结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of detection pool

定,而低光程更适用于高浓度水样的测定,故在此理论上设计了检测池结构。40,20,10 mm 光程检测区对应的总磷、总氮的量程分别为(0 ~ 1.20/0 ~ 10.00) $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、(1.20 ~ 2.50/10.00 ~ 20.00) $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、(2.50 ~ 5.00/20.00 ~ 40.00) $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 三档。液面移动如图 2 中①~④箭头所示,光源和检测管的位置随液面变化而变化。首先使待测液面跟随①箭头运动,液面到达位置后关闭检测池进样阀,驱动注射泵抽取适量空气由阀岛进入储液环,打开检测池进样阀瞬间将储液环内气体注入检测池,随后关闭检测池进样阀,这样既能够使各试剂混合均匀,也能够固定液面位置,检测池容积按照最大试剂消耗量而设计,故而保证液面到达①箭头位置时进液完成。此刻若由对应工作曲线得到检测结果超出光程对应的测定范围,则打开检测池进样阀并驱动阀岛选通废液管路,配合注射泵继续排液至 10 mm 光程检测区后关闭检测池进样阀,液面移动如箭头③所示,与此同时线性电机次级带动光源和光电二极管切换至对应光程检测区。

液管路,配合注射泵开始排液至 20 mm 光程检测区后关闭检测池进样阀,液面移动如箭头②所示;若由对应工作曲线得到检测结果仍超出光程对测定应范围,则打开检测池进样阀并驱动阀岛选通废液管路,配合注射泵继续排液至 10 mm 光程检测区后关闭检测池进样阀,液面移动如箭头③所示,与此同时线性电机次级带动光源和光电二极管切换至对应光程检测区。

2.3.3 基于微控技术顺序注射平台的原理设计

针对水质总磷总氮多量程在线监测系统的设计要求,设计了基于微控技术的顺序注射平台,如图 3 所示,由数据处理显示与系统控制模块、水样预处理模块、顺序注射模块、高温密闭消解模块、检测池模块、光源-光电二极管检测模块构成。各模块的合理布局、管路长度的合理设计、汲液量与时间的精准控制使得系统运行稳定、可靠性高、空间利用率高。

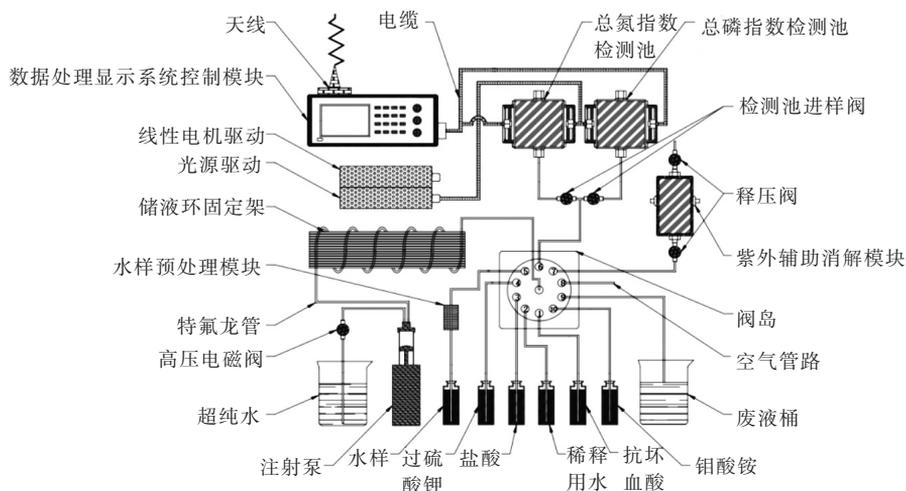


图 3 顺序注射平台原理示意图

Fig. 3 Sequential injection platform schematic diagram

水样预处理模块由下到上共分为 4 层。第一层为氧化银层,与氯离子反应生成氯化银沉淀,以消除氯离子干扰;第二层为硫化钠层,与水样中的砷反应生成硫化砷沉淀,以消除砷元素干扰;第三层为亚硫酸钠层,生成硫酸铬沉淀去除铬元素干扰;第四层为过滤层,主要由活性炭、纤维滤纸构成,以滤除悬浮物和沉淀杂质,水样预处理模块需定期更换。

待测水样经过水样预处理模块排除悬浮杂质、砷、锑、氯等干扰因素后与各反应试剂由阀岛顺序进入消解管,在消解模块内完成水样的高温密闭消解后,将消解液分流至总磷、总氮检测池,

在检测池内完成稀释定容、显色反应、信号采集等流程,最后由人机交互界面显示监测参数。

系统控制模块通过 485 信号与阀岛和注射泵进行通讯,由主板控制继电器板从而实现对电磁阀、风扇、PTC 加热装置、光源等电器元件的控制,线性电机模块包含线性电机和直线编码器,采用 PID 反馈控制,具有较强的鲁棒性,在对象模型确定和运行环境不变的条件下能够简单有效地实现对线性电机的控制。为了提高光电信号采集的精确度,信号处理电路采用锁相放大电路与四阶滤波电路,信号处理流程如图 4 所示。

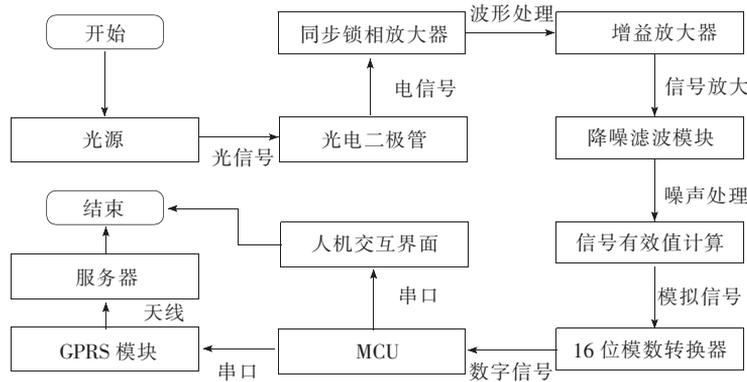


图 4 信号处理流程图

Fig. 4 Signal processing flow chart

2.3.4 多参数在线监测系统各模块空间布局设计

顺序注射平台原理设计完成后,从空间利用率、水电分离、压缩体积、节约成本、方便维护的角

度出发进行多参数在线监测各模块的空间布局设计。由太阳能电池板、太阳能控制器、蓄电池构成电源模块,为系统供电,布局设计示意图如图 5 所示。

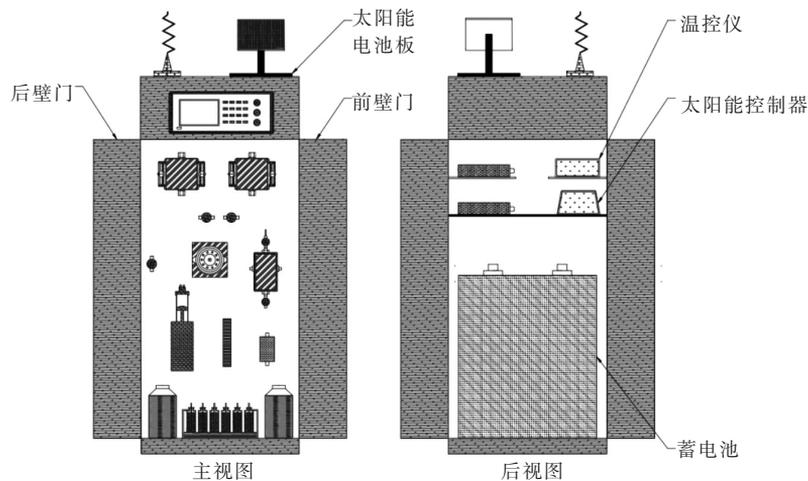


图 5 布局设计示意图

Fig. 5 Layout design

2.3.5 总磷、总氮联合消解检测流程设计

联合消解检测控制流程的设计作为整个分析系统的核心对于测定精确度、系统稳定性、检测效率的影响非常显著,因此联合消解检测控制流程设计严格遵循《GB 11893-89 水质总磷的

测定》与《GB 11894-89 水质总氮的测定》中的技术要求,并在此基础上以提高采样精度、检测精度、检测效率和降低试剂消耗、电能消耗、废液排量为目的对检测流程进行改进,检测流程如图6所示。

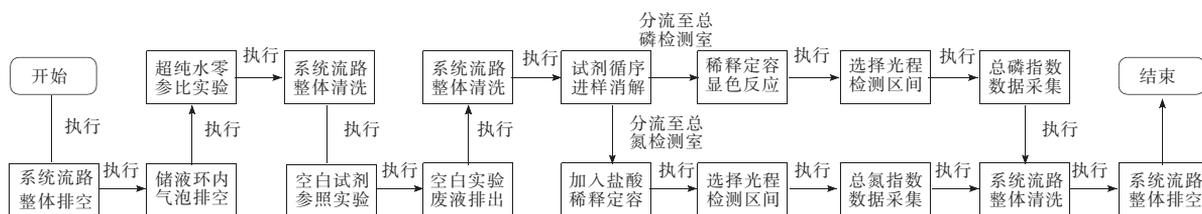


图6 检测流程图

Fig.6 Detection flow chart

3 结果与分析

3.1 干扰因素的排除

(1) 经水样预处理模块对水样中的悬浮物、砷、锶、氯等干扰因素进行滤除。

(2) 当水样中含浊度、色度时,取国标法配制的浊度-色度补偿液适量加入稀释用水中代替空白实验中的稀释用水。

(3) 通过在消解池与检测池上安装遮光盖以摒除环境光干扰。

(4) 光源-检测管单元在检测前预热 20 min 左右以达到稳定状态。

(5) 各试剂进样均用小段空气隔绝,系统清洗液、废液与储液环中的超纯水之间用小段空气隔绝,各试剂与阀岛用小段空气隔绝。

(6) 增加一个频率为 3.3 MHz 的贴片晶振作为外部基准时钟,以此来保证数据的同步。

(7) 在数据进行计算之后,即刻储存在 EPROM 中,且始终显示最新值,以此来保证数据的连续性。

3.2 算法模型

利用曲线分辨结合交替最小二乘拟合算法建立总磷、总氮测定的回归模型,设 $Y = S(x)$ (公式(3))为数据 $\{(x_i, f(x_i)) | i = 0, 1, \dots, m\}$ 的拟合函数,误差加权平方和 $\|\delta\|_2^2$ 如公式(4)所示,为了使公式(4)取得最小值,便转化为求多元函数如公式(5)的极小点 $(a_0^*, a_1^*, \dots, a_n^*)$ 的问题,由多元函数极值的必要条件可得法方程如公式(6),其矩阵形式如公式(7),对应系数矩阵为 G ,实验工作曲线为多项式函数,因此满足哈尔条件,法方

程(6)的系数矩阵 G 非奇异,方程组(6)存在唯一解 $a_k = a_k^*, k = 0, 1, \dots, n$,从而得到函数 $f(x)$ 的最小二乘解如公式(8)所示。因此,在确定多项式函数阶数后根据数据点求解出矩阵 G 和 d ,再根据公式(7)求解出 a 便可得到拟合函数,最终通过计算得出修正系数。

$$S(x) =$$

$$a_0\varphi_0(x) + a_1\varphi_1(x) + \dots + a_n\varphi_n(x) \quad (n < m), \quad (3)$$

其中, $S(x)$ 的值代表总磷/总氮, x 为对应吸光度, $\varphi_0(x), \varphi_1(x), \dots, \varphi_n(x)$ 是 C 上线性无关函数族。 (a_0, a_1, \dots, a_n) 为常系数。 m 为标准工作点个数, n 为小于 m 的正整数。

$$\|\delta\|_2^2 = \sum_{i=0}^m \omega(x_i) [S(x_i) - f(x_i)]^2, \quad (4)$$

其中, $\|\delta\|_2^2$ 为误差加权平方和, $\omega(x_i)$ 表示在点 $(x_i, f(x_i))$ 处重复观测的次数。

$$I(a_0, a_1, \dots, a_n) =$$

$$\sum_{i=0}^m \omega(x_i) \left[\sum_{j=0}^n a_j \varphi_j(x_i) - f(x_i) \right]^2, \quad (5)$$

其中, $I(a_0, a_1, \dots, a_n)$ 为多元函数。

$$\sum_{j=0}^n (\varphi_k, \varphi_j) a_j = d_k, \quad k = 0, 1, \dots, n, \quad (6)$$

$$Ga = d, \quad (7)$$

其中, $a = (a_0, a_1, \dots, a_n)^T, d = (d_0, d_1, \dots, d_n)^T,$

$$G = \begin{pmatrix} (\varphi_0, \varphi_0) & (\varphi_0, \varphi_1) & \dots & (\varphi_0, \varphi_n) \\ (\varphi_1, \varphi_0) & (\varphi_1, \varphi_1) & \dots & (\varphi_1, \varphi_n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ (\varphi_n, \varphi_0) & (\varphi_n, \varphi_1) & \dots & (\varphi_n, \varphi_n) \end{pmatrix}。$$

$$S^*(x) =$$

$$a_0^* \varphi_0(x) + a_1^* \varphi_1(x) + \dots + a_n^* \varphi_n(x) \quad (n < m). \quad (8)$$

3.3 工作曲线、相关系数及检出限

依照《GB 11893-89 水质总磷的测定》配制磷标准贮备液和磷标准使用液,取 0.0,0.50,1.00,3.00,5.00,10.0,15.0 mL 的 $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 磷标准使用液加水稀释至 25 mL,得到 0.00,0.04,0.08,0.24,0.40,0.80,1.20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 对应区间为 0 ~ 1.20 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 磷溶液标准工作点;5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 磷标准储备液由 50 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的磷标准贮备液配制而成,取 5.00,7.20,9.60,12.00,16.0,20.0 mL 的 5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 磷标准储备液加水稀释至 20 mL,得到 1.25,1.80,2.40,3.00,4.00,5.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 对应区间为 1.2 ~ 5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的磷溶液标准工作点。

依照《GB 11894-89 水质总氮的测定》配制氮标准贮备液和氮标准使用液,取 0.00,0.10,0.30,0.50,0.70,1.00,3.00,5.00,7.00,10.00 mL 的 10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 硝酸钾标准使用液加水至 10

mL,所得溶液总氮分别为 0.00,0.10,0.30,0.50,0.70,1.00,3.00,5.00,7.00,10.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 对应区间为 0 ~ 10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氮溶液标准工作点,取 3.00,4.00,5.00,6.00,7.00,8.00 mL 的 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 硝酸钾标准贮备液加水至 20 mL,所得溶液总氮分别为 15.00,20.00,25.00,30.00,35.00,40.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 作为 10 ~ 40 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氮溶液标准工作点。按照《GB 11893-89 水质总磷的测定》与《GB 11894-89 水质总氮的测定》,浓度按照由低到高对工作点测定 6 次,在剔除干扰点后取平均值,以浓度为横坐标、吸光度为纵坐标进行工作曲线的绘制,总磷与总氮标准工作点拟合曲线的相关参数如表 1 所示。由于曲线拟合过程中,校正决定系数会随着拟合函数阶数的增加而提高,但与此同时关于方程求解计算的难度也会随之增高,因此针对该问题对校正决定系数和计算复杂度进行分析,最后确定工作曲线拟合函数的阶数为二阶,这样既清楚直观又方便计算,同时测定精度也满足要求。

表 1 总磷、总氮工作点拟合函数相关参数

Tab.1 Total phosphorus and total nitrogen index working point fitting function related parameters

| 测定参数 | 量程/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | 光程/mm | 拟合函数 | 校正决定系数 | 最低检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ |
|------|--|-------|-------------------------------------|---------|---|
| TP | 0.00 ~ 1.20 | 40 | $Y = 0.2312X^2 + 0.9963X - 0.0057$ | 0.998 2 | 0.01 |
| | 1.20 ~ 2.50 | 20 | $Y = 0.1130X^2 + 0.4888X + 0.0168$ | 0.997 1 | |
| | 2.50 ~ 5.00 | 10 | $Y = 0.0561X^2 + 0.2462X - 0.0127$ | 0.996 4 | |
| TN | 0.00 ~ 10.00 | 40 | $Y = -0.0039X^2 + 0.8387X - 0.2876$ | 0.997 6 | 0.05 |
| | 10.00 ~ 20.00 | 20 | $Y = -0.0019X^2 + 0.4206X - 0.1368$ | 0.997 2 | |
| | 20.00 ~ 40.00 | 10 | $Y = 0.0009X^2 + 0.2113X - 0.3685$ | 0.996 8 | |

在标准工作曲线绘制过程中,对磷、氮溶液标准工作点分别测定了 6 次,因而对各个标准工作

点的平均残差值进行了统计,可以粗略地表示标准值和测定值之间的差值。残差折线图如 7 和图

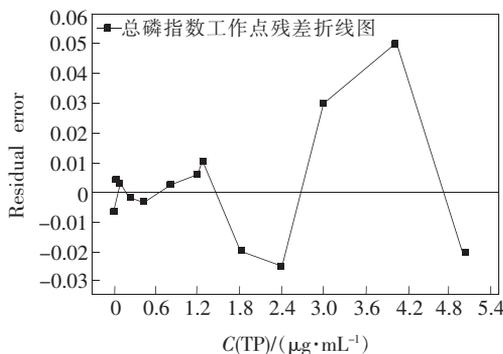


图 7 总磷标准工作点残差折线图

Fig. 7 Residual line graph of total phosphorus standard operating points

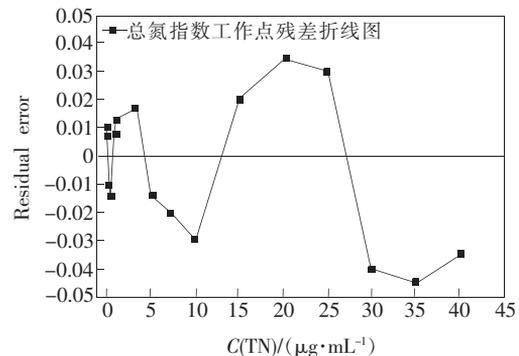


图 8 总氮标准工作点残差折线图

Fig. 8 Residual line graph of total nitrogen standard operating points

8所示,可以看出随浓度增大,残差值有增大的趋势,表明该系统更适宜低浓度测定。

4 讨 论

4.1 仪器相关参数的比对

利用GBW(E)083181 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 总磷标准溶液、GBW(E)081019 500 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 总氮标准溶液与GB/T6682-2008的超纯水分别配

置含磷/氮为0.50/5.00, 1.00/10.00, 1.50/15.00, 2.00/20.00, 3.50/30.00, 4.50/40.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的总磷与总氮标准混合水样溶液,每组标准混合水样取6个平行样并由多参数在线监测系统按照浓度由低到高对标准混合水样溶液测定总磷、总氮,同时通过计算相对标准偏差(RSD)以分析重复性,总磷、总氮重复性的相对标准偏差如表2所示。

表2 总磷、总氮测定重复性(RSD)

Tab.2 Repeatability (RSD) of total phosphorus and total nitrogen

| 水样编号 | 总磷/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 测定平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | RSD/ % | 总氮/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 测定平均值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | RSD/ % |
|------|---|--|-----------|---|--|-----------|
| 1 | 0.50 | 0.49 | 1.97 | 2.50 | 2.49 | 0.78 |
| 2 | 1.00 | 0.99 | 1.36 | 7.50 | 7.52 | 1.71 |
| 3 | 1.50 | 1.52 | 2.96 | 12.50 | 12.51 | 2.19 |
| 4 | 2.00 | 2.04 | 2.55 | 17.50 | 17.46 | 2.49 |
| 5 | 3.50 | 3.47 | 3.48 | 25.00 | 24.83 | 3.69 |
| 6 | 4.50 | 4.51 | 3.84 | 35.00 | 35.12 | 3.26 |

将贵州黔中枢纽、玉舍、兴西湖、百花湖、普定、松柏山和里禾七大水库实际水样的测定值与

贵州黔北建筑实验测试有限公司第三方实验数据进行比对,并分析相对误差,如表3所示。

表3 七大水库实际水样误差分析

Tab.3 Error analysis of actual water samples of seven reservoirs

| 水库名称 | 第三方总磷/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 总磷测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 相对误差/ % | 第三方总氮/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 总氮测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 相对误差/ % |
|------|--|--|------------|--|--|------------|
| 黔中枢纽 | 0.018 5 | 0.019 2 | 3.783 8 | 2.241 3 | 2.291 6 | 2.244 2 |
| 玉舍 | 0.015 1 | 0.014 7 | -2.649 0 | 0.692 7 | 0.702 6 | 1.429 2 |
| 兴西湖 | 0.018 3 | 0.017 7 | -3.278 7 | 1.933 6 | 1.886 8 | -2.420 4 |
| 百花湖 | 0.021 6 | 0.021 2 | -1.851 9 | 1.232 7 | 1.206 8 | -2.101 1 |
| 普定 | 0.015 3 | 0.014 8 | -3.268 0 | 2.121 3 | 2.088 6 | -1.541 5 |
| 松柏山 | 0.016 2 | 0.016 5 | 1.851 9 | 1.562 7 | 1.590 3 | 1.766 2 |
| 里禾 | 0.012 1 | 0.012 5 | 3.305 8 | 1.123 6 | 1.142 1 | 1.646 5 |

表2中对总磷、总氮标准混合水样进行了重复性数据分析,表3对贵州七大水库实际水样测定值与第三方数据进行比对并做相对误差分析,充分证明了系统的可行性、稳定性和可靠性。为进一步清晰明了地突出本文的研究意义,针对市面上5个品牌的总磷和总氮检测设备进行调研,性能比对如表4所示。

以超纯水作为零点校正液,以磷含量为0.96, 2.00, 4.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液作为总磷的量程校正液,以磷含量为5.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液

作为总磷的线性标准溶液。以氮含量为8.00, 16.00, 32.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液作为总氮的量程校正液,以氮含量为40.00 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液作为总氮的线性标准溶液。标准溶液均由磷标准贮备液和氮标准贮备液配制而成。再根据《HJ/T 103-2003 总磷水质自动分析仪技术要求》和《HJ/T 102-2003 总氮水质自动分析仪技术要求》对重复性误差、零点漂移、量程漂移、线性、平均无故障连续运行时间(MTBF)、电压稳定性和绝缘阻抗进行分析计算,如表5所示。验证了

表 4 性能比对

Tab. 4 Performance comparison

| 测定参数 | 厂家型号 | 量程/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 最低检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) | 重复性/ % | 测定时间/ min | 尺寸/mm (长×宽×高) | 废液排量/ mL |
|-------|---------------------------|---|--|-------------------|--------------|------------------|-------------|
| 总磷/总氮 | 天津友美环保 YJ-PN | 0~50/0~120 | 0.10/0.50 | $\leq \pm 10\%$ | 30 | 500×420×1 550 | 60 |
| | 上海博取仪器 TPN-8000 | 0~50/0~50 | 0.01/0.10 | $\leq \pm 10\%$ | 40 | 500×320×1 650 | 55 |
| | 杭州盈傲仪器 DH312P1/DH313TN | 0~300/0~100 | 0.50/0.50 | $\leq \pm 10\%$ | 30+30 | 500×403×1 430 | 45+45 |
| | 宇星科技 YX-TNP | 0~100/0~200 | 0.20/0.50 | $\leq \pm 5\%$ | 30 | 520×400×1 500 | 60 |
| | 聚光科技 TPN-2000TP/TN | 0~20/0~100 | 0.05/0.50 | $\leq \pm 5\%$ | 20+20 | 450×400×800 | 30+30 |
| | 本仪器 | 0~5/0~40 | 0.01/0.05 | $\leq \pm 3.84\%$ | 28 | 400×370×700 | 50 |

表 5 检测系统的性能指标

Tab. 5 Performance indicators of the detection system

| 测定参数 | 项目 | 性能指标/% | 测定值/% |
|-------|---|----------|------------|
| 总磷 | 重复性误差 | ± 10 | ± 3.84 |
| | 零点漂移 | ± 5 | ± 1.37 |
| | 量程漂移 | ± 10 | ± 3.76 |
| | 直线性 | ± 10 | ± 5.23 |
| 总氮 | 重复性误差 | ± 10 | ± 3.69 |
| | 零点漂移 | ± 5 | ± 1.37 |
| | 量程漂移 | ± 10 | ± 3.36 |
| | 直线性 | ± 10 | ± 4.63 |
| MTBF | 采用实际水样,连续运行 2 个月,记录总运行时间(h)和故障次数(次)、计算平均 MTBF 大于等于 720 h·次符合标准要求。 | | |
| 电压稳定性 | 将 220V 可调电压调至 198~242 V 范围内,在显示结果稳定后,电压稳定值变动测得为 5.2% 能正常工作,小于标准 10%,符合标准要求。 | | |
| 绝缘阻抗 | 测得电源线接头对机壳间的绝缘电阻测得 121 M Ω ,大于标准 5 M Ω ,符合标准要求。 | | |

该系统符合相关仪器设备的行业指标,符合地表水水质监测的要求与需求。

4.2 数据校正

总磷与总氮测定的数据校正按照类型分为国家标准样品浓度数据校正和第三方实际水样浓度数据校正,根据待测水样污染程度不同,利用最小二乘拟合算法采用分段校正。当总磷/总氮分别

处于(0~1.20/0~10.00) $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、(1.20~2.50/10.00~20.00) $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和(2.50~5.00/20.00~40.00) $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 区间时,按照检测区间作分段函数处理,每段函数采用三点校正的方法对工作曲线进行校正。

5 结 论

根据朗伯比尔定律中吸光度与光程的线性关系,设计了检测池的结构,从而完成了痕量总磷总氮的在线监测。针对不同污染程度的水质,系统对影响总磷、总氮测定的干扰因素进行排除,具有较高的可行性、稳定性和准确性。从表 1 可以看出总磷和总氮的测定范围、最低检出限均满足地表 I~V 类水和城镇污水排放标准中的限值要求,从表 2、表 3 和表 4 的数据对比可以看出该系统具有重复性良好、测定时间适宜、体积较小、废液排量较低的特点,表 5 表明该仪器满足《HJ/T 103-200》和《HJ/T 102-2003》中对于性能指标的要求。系统能够为今后水质监测多参数的集成提供一定的经验,在空间利用率和参数集成方面仍有较大的提升空间。系统采用太阳能电池板、太阳能控制器、蓄电池构成电源模块为系统供电,更加符合节能、低碳、环保的国家政策,适用于站房式监测、实验室监测和原位检测,能够为水文服务、环境保护和污水排放提供技术支持。

参 考 文 献:

- [1] 张景飞,牛晓君,马宏瑞,等. 流动注射分光光度法测定水体总磷[J]. 分析化学, 2002,30(7):839-842.
ZHANG J F, NIU X J, MA H R, *et al.*. Determination of total phosphorus in waters using flow injection analysis [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2002,30(7):839-842. (in Chinese)
- [2] 蔡秀萍. 分光光度法测定水中总磷的若干影响因素[J]. 江苏农业科学, 2011,39(4):436-438.
CAI X P. Spectrophotometric determination of total phosphorus in water [J]. *Jiangsu Agric. Sci.*, 2011,39(4):436-438. (in Chinese)
- [3] 张丰如,汤兵,苑星海. 总磷测定中温度浓度时间对显色的影响[J]. 环境科学与技术, 2005,28(6):40-41.
ZHANG F R, TANG B, YUAN X H. Effects of temperature, concentration and time on determination of total phosphorus [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005,28(6):40-41. (in Chinese)
- [4] 邓金花,吴清平,廖富迎,等. 环境水质总磷的快速检测[J]. 农业环境科学学报, 2006,25(S2):763-765.
DENG J H, WU Q P, LIAO F Y, *et al.*. Rapid determination of total phosphorus in environmental water [J]. *J. Agro-Environ. Sci.*, 2006,25(S2):763-765. (in Chinese)
- [5] 魏康林,王飞,陈明,等. 超声辅助 Fenton 试剂消解-光谱分析法快速测定水质总磷[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1):180-184.
WEI K L, WANG F, CHEN M, *et al.*. Rapid determination of total phosphorus by ultrasonic assisted sample digestion-spectrum analysis [J]. *Spectrosc. Spec. Anal.*, 2014,34(1):180-184. (in Chinese)
- [6] 刘建利,张沛,宋蓓,等. 连续流动分析法测定水中总磷、总氮比对研究[J]. 化学研究与应用, 2016,28(7):936-941.
LIU J L, ZANG P, SONG B, *et al.*. Comparison study of determination of total phosphorus and total nitrogen in water by continuous flow analysis [J]. *Chem. Res. Appl. China*, 2016,28(7):936-941. (in Chinese)
- [7] 王中荣,魏福祥,王盼盼,等. 微顺序注射-镉柱还原分光光度法测定海水中总氮[J]. 分析化学, 2016,44(9):1328-1334.
WANG Z R, WEI F X, WANG P P, *et al.*. Determination of total nitrogen in seawater by microsequential injection-cadmium column reduction spectrophotometry [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2016,44(9):1328-1334. (in Chinese)
- [8] 吕伟仙,葛滢,吴建之,等. 植物中硝态氮、氨态氮、总氮测定方法的比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(2):204-206.
LV W X, GE Y, WU J Z, *et al.*. Study on the method for the determination of nitric nitrogen, ammoniacal nitrogen and total nitrogen in plant [J]. *Spectrosc. Spec. Anal.*, 2004,24(2):204-206. (in Chinese)
- [9] 章海亮,何勇. 便携式短波近红外光谱仪器检测土壤总氮含量研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016,36(1):91-95.
ZHANG H L, HE Y. Measurement of soil total n based on portable short wave NIR spectroscopy technology [J]. *Spectrosc. Spec. Anal.*, 2016,36(1):91-95. (in Chinese)
- [10] 国家环境保护总局. GB11893-1989 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社, 1990.
State Environmental Protection Administration. *GB 11893-1989 Water Quality-determination of Total Phosphorus—Ammonium Molybdate Spectrophotometric Method* [S]. Beijing:China Standard Press, 1990. (in Chinese)
- [11] 丁明军,杨慧中. 水中总磷和总氮含量的离子色谱测定法[J]. 分析化学, 2012,40(3):381-385.
DING M J, YANG H Z. Determination of total phosphorus and nitrogen in water by ion chromatography [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2012,40(3):381-385. (in Chinese)
- [12] 陈艳玲,黎艳葵. 氯化亚锡还原光度法测定总磷的方法改进[J]. 环境科学与技术, 2004,27(S1):43-44.
CHEN Y L, LI Y K. Improvement of TP measurement by reduction photometry of tin chloride [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004,27(S1):43-44. (in Chinese)
- [13] 国家环境保护局. GB11894-1989 水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社, 1990.
State Environmental Protection Administration. *GB 11894-1989 Water Quality-determination of Total Nitrogen UV Spectrophotometric Method—Alkaline Potassium Persulfate Digestion Method* [S]. Beijing:China Standard Press, 1990. (in Chinese)

- [14] 王中媛,张宏康,方宏达,等. 总磷和总氮的海水与淡水分析方法比较 [J]. 海洋环境科学, 2016,35(3):428-433.
WANG Z Y,ZHANG H K,FANG H D,*et al.*. Comparison of the determination of TP and TN using national seawater method and surface water method [J]. *Mar. Environ. Sci.*, 2016,35(3):428-433. (in Chinese)
- [15] DE BORBAB M,JACKR F,ROHRER J S,*et al.*. Simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in environmental waters using alkaline persulfate digestion and ion chromatography [J]. *J. Chromatogr. A*, 2014,1369:131-137.
- [16] 韩双来,项光宏,唐小燕,等. 基于顺序注射分析技术的总氮在线分析仪 [J]. 中国环境监测, 2013,29(3):94-98.
HAN S L,XIANG G H,TANG X Y,*et al.*. A novel on-line total nitrogen analyzer based on sequential injection analysis technology [J]. *Environ. Monit. China*, 2013,29(3):94-98. (in Chinese)
- [17] 李军,陈程. 总氮总磷在线自动监测仪的现状与问题 [J]. 环境科学与管理, 2012,37(1):161-164.
LI J,CHEN C. Present situation and problems of automatic online TN and TP monitor [J]. *Environ. Sci. Manag.*, 2012, 37(1):161-164. (in Chinese)
- [18] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB3838-2002 地表水环境质量标准 [S]. 北京:中国标准出版社, 2002.
State Environmental Protection Administration,State Administration of Quality Supervision,Inspection and Quarantine. *GB 3838-2002 Environmental Quality Standards for Surface Water* [S]. Beijing:China Standards Press, 2002. (in Chinese)
- [19] 国家环境保护总局. GB18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准 [S]. 北京:中国标准出版社, 2002.
State Environmental Protection Administration. *GB18918-2002 Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* [S]. Beijing:China Standards Press, 2002. (in Chinese)
- [20] 李军会,秦西云,张文娟,等. 局部偏最小二乘回归建模参数对近红外检测结果的影响研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007,27(2):262-264.
LI J H,QIN X Y,ZHANG W J,*et al.*. Influence of LPLS algorithm parameters on NIR veracity [J]. *Spectrosc. Spec. Anal.*, 2007,27(2):262-264. (in Chinese)
- [21] 陈鹏飞,刘良云,王纪华,等. 近红外光谱技术实时测定土壤中总氮及磷含量的初步研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008,28(2):295-298.
CHEN P F,LIU L Y,WANG J H,*et al.*. Real-time analysis of soil n and p with near infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Spectrosc. Spec. Anal.*, 2008,28(2):295-298. (in Chinese)
- [22] 张雪莲,李晓娜,武菊英,等. 不同类型土壤总氮的近红外光谱技术测定研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4):906-910.
ZHANG X L,LI X N,WU J Y,*et al.*. Study on the determination of total nitrogen (TN) in different types of soil by near-infrared spectroscopy (NIS) [J]. *Spectrosc. Spec. Anal.*, 2010,30(4):906-910. (in Chinese)
- [23] LEE E,HAN S,KIM H. Development of software sensors for determining total phosphorus and total nitrogen in waters [J]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2013,10(1):219-236.
- [24] DAFNER E V,SZMANT A M. A modified segmented continuous flow analysis method for simultaneous determination of total dissolved nitrogen and phosphorus in marine environments [J]. *Limnol. Oceanogr. Methods*, 2014,12(8):577-591.
- [25] LIU Z P,SHAO M A,WANG Y Q. Spatial patterns of soil total nitrogen and soil total phosphorus across the entire Loess Plateau region of China [J]. *Geoderma*, 2013,197-198:67-78.
- [26] YOSHIOKA K,KAMIYA H,KANO Y,*et al.*. The relationship between seasonal variations of total-nitrogen and total-phosphorus in rainfall and air mass advection paths in Matsue,Japan [J]. *Atmos. Environ.*, 2009,43(22-23):3496-3501.
- [27] RATTAN K J,CORRIVEAU J C,BRU A R B,*et al.*. Quantifying seasonal variation in total phosphorus and nitrogen from prairie streams in the Red River Basin,Manitoba Canada [J]. *Sci. Total Environ.*, 2017,575:649-659.



李文(1975-),男,山东泰安人,博士,副教授,硕士生导师,2011年于北京航空航天大学获得博士学位,主要从事机器人辅助加工、电极式和光学智能传感器的研究。
E-mail: buaa_liwen@126.com



吕赫(1993-),男,甘肃庆阳人,硕士研究生,2016年于北方工业大学获得学士学位,主要从事光学水质传感器的研究。
E-mail: 503496670@qq.com