

戈燕红,付琼,郭德音,等. 总磷水质在线自动监测仪浊度补偿[J]. 净水技术,2021,40(1):76-79,95.

GE Y H, FU Q, GUO D Y, et al. Turbidity compensation of water quality automatic monitoring instrument for total phosphorus determination[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(1):76-79,95.



扫我试试?

## 总磷水质在线自动监测仪浊度补偿

戈燕红<sup>1,2</sup>, 付琼<sup>1,2,\*</sup>, 郭德音<sup>1,2</sup>, 谢广群<sup>1,2</sup>

(1. 宇星科技发展<深圳>有限公司, 广东深圳 518052; 2. 广东盈峰科技有限公司, 广东佛山 528322)

**摘要** 对于浊度较高的现场地表水水样,总磷水质在线自动监测仪测试数据不准确,比对合格率较低,因此,需寻找合适的方法提高比对合格率。文中针对在线仪器进行算法补偿,结果表明:经过算法升级后的监测仪比对误差均在 $\pm 20\%$ 以内,能满足实际使用需求;同时,由于在线仪器只需升级算法就可实现自动补偿,无需对仪器改造,可以减少改造仪器的成本,且进行算法补偿后基本不会延长测试时间。

**关键词** 总磷 地表水 浊度补偿

**中图分类号:** TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2021)01-0076-05

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.01.013

## Turbidity Compensation of Water Quality Automatic Monitoring Instrument for Total Phosphorus Determination

GE Yanhong<sup>1,2</sup>, FU Qiong<sup>1,2,\*</sup>, GUO Deyin<sup>1,2</sup>, XIE Guangqun<sup>1,2</sup>

(1. Universtar Science & Technology <Shenzhen> Co., Ltd., Shenzhen 518052, China;

2. Infore Environment Technology Group Stock Co., Ltd., Foshan 528322, China)

**Abstract** When using water quality automatic monitoring instruments for the content of total phosphorus in surface water with high turbidity, the result is inaccurate and the qualified rate of comparison is low. Therefore, it is necessary to research appropriate method to improve higher qualified rate of comparison. In this paper, algorithm compensation was carried out for online instruments. Result showed that the comparison error of monitors after algorithm upgrade was within  $\pm 20\%$ , which could meet actual using requirements. At the same time, because of online instruments could realize automatic compensation by upgrading algorithm, so there was no need to transform online instruments, and this could reduce the cost of instrument transformation. Algorithm compensation basically did not extend testing time.

**Keywords** total phosphorus(TP) surface water turbidity compensation

总磷是水质在线监测的一项重要监测分析项目和水质评价指标,但在实际水样检测时,由于水样中浊度的影响而产生正干扰,导致检测结果偏高。目前的总磷水质分析仪由于未进行浊度补偿,或者

补偿效果不好,导致测试数据有较大偏差,比对结果不合格率偏高。因此,建立可以减少甚至消除水样中浊度对检测结果干扰的方法非常重要。目前,实验室一般采用浊度补偿法<sup>[1]</sup>、消解液过滤法<sup>[2-3]</sup>、离心法<sup>[4-5]</sup>或消解液静置法<sup>[6]</sup>以消除浊度对测定的干扰,但这些方法在仪器上难以实现,且成本较高、延长测试时间,不利于在线仪器的使用。有些分析仪使用双波长补偿<sup>[7]</sup>,但这种方法必定增加仪器整改成本,不适合现有仪器的升级处理。

本文通过在水样加入过硫酸钾消解之后,增加

[收稿日期] 2020-05-20

[作者简介] 戈燕红(1979—),女,硕士,主要从事在线监测仪器开发与改进工作,电话:13826266066。

[通信作者] 付琼(1987—),女,硕士,主要从事在线监测仪器开发与改进工作。电话:18820225976;E-mail:fuqiong@infore.com。

测试参比信号,然后改变算法来消除浊度干扰,并考察升级后的在线监测仪在不同水质工况下的浊度补偿效果。

### 1 总磷算法补偿原理和方法

根据朗伯比尔定律,在相同光程情况下,被测物体浓度与吸光度成正比。由于在线自动监测仪测试时加入定量的水样和试剂,用于浊度补偿吸光度与显色后的浊度吸光度存在固定的系数关系,同时,利用吸光度的加和性,可以把浊度吸收部分从显色后水样的吸光度中扣除,从而得到总磷显色后的700 nm处的吸光度真实值。因此,实际上总磷吸光度  $A_{700(TP)} = A_{700(总)} - K \times A_{700(浊度)}$ 。

在线自动监测仪器测试时,先测试蒸馏水信号,并标记为基准信号;然后排空后,自动加入水样和试剂。此过程中,增加测试水样和过硫酸钾加热消解,进行吹气搅拌后的混合溶液的信号,标记为参比信号;测试此混合溶液加入显色剂和还原剂显色后的信号,并标记为消解信号。无算法补偿吸光度 = lg(基准信号/消解信号),有算法补偿吸光度  $A = \lg(\text{基准信号}/\text{消解信号}) - K \times \lg(\text{基准信号}/\text{参比信号})$ ,  $K$  为仪器的算法补偿系数。

### 2 主要仪器和试剂

#### 2.1 主要仪器及器具

UV-1 780 分光光度计,岛津仪器(苏州)有限公司;WP-UP-Y2-80 超纯水机,沃特浦;LDZX-30KBS 立式压力蒸汽灭菌器,上海申安医疗器械厂;YX-TNP 总磷水质在线自动监测仪,宇星科技发展(深圳)有限公司。

#### 2.2 主要试剂

总磷标准溶液: 50 mg/L 总磷标准溶液,其余总磷溶液通过此总磷标准溶液稀释配置。

浊度标准溶液: 称取 1.0 g 高岭土溶于 1 000 mL 水,搅拌均匀后测试其浊度(1 500 NTU),其余浊度通过此浊度标准溶液稀释配置。

配制总磷浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 的标准溶液,并采用高岭土将每一浓度的水样浊度配制为 20~500 NTU。

50 g/L 过硫酸钾溶液: 将 5 g 过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ ) 溶解于 80 mL 水,并稀释至 100 mL。

钼酸铵显色剂: 将 13 g 钼酸铵溶解于 100 mL 水,溶解 0.35 g 酒石酸锑钾于 100 mL 水。在不断搅拌下,将钼酸铵溶液缓慢加到 300 mL 的 50% 硫酸,加酒石酸锑钾溶液且混合均匀。储存在约 4 ℃ 棕色玻璃瓶中。

抗坏血酸溶液: 溶解 10 g 抗坏血酸于 100 mL 水。

浊度补偿液: 混合 2 份体积的 50% 硫酸和 1 份体积的抗坏血酸溶液。

### 3 分析步骤

在线自动监测仪器测试: 使用 0.8 mg/L 的总磷标液,按照仪器标定程序标定,计算出标准曲线;配制不同浓度的总磷和浊度混合标准溶液,分别在无算法补偿和有算法补偿的在线仪器上测试,仪器自动计算有补偿和无补偿的吸光度;代入标准曲线计算浓度值,无算法补偿的  $K$  为 0,有算法补偿的仪器  $K$  为 0.714。

实验室测试: 参照《水质总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893—1989)。

### 4 结果与讨论

#### 4.1 浊度补偿的效果

配制浊度液(不含总磷标液),分别使用无浊度补偿的分析仪和经过浊度补偿算法的分析仪测试,结果如表 1 所示。

表 1 无浊度补偿的分析仪和经过浊度补偿算法的分析仪测试结果

Tab. 1 Test Results of Turbidity Sample on Analyzers with or without Turbidity Compensation Algorithm

样品	浊度/ NTU	TP 理论值/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	无补偿算法分析仪 测试值/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	无补偿测试误差/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	补偿算法分析测试值/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	补偿算法测试误差/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
1	15	0	0.022	0.022	0.017	0.017
2	30	0	0.031	0.031	0.017	0.017
3	75	0	0.054	0.054	0.018	0.018
4	150	0	0.131	0.131	0.011	0.011

由表 1 可知,无算法浊度补偿值的分析仪测试浓度值与真实值相差较大,且浊度越高,测试误差越

大;但是经过算法浊度补偿后的测试值与真实值相差较小,基本在 0.02 mg/L 以内。

#### 4.2 不同浊度标液比对测试结果

配制总磷浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0 mg/L 的标准溶液,并采用高岭土将每一浓度的水样浊度

配制为 20~500 NTU 的模拟水样,每个水样分别进行总磷自动分析仪测试和实验室手工检测,计算比对误差,结果如表 2 所示。

表 2 不同浓度的浊度和总磷混合标液算法浊度补偿前后的分析仪测试与实验室测试结果  
Tab. 2 Test Results of Different Mixed Standard Solution of Turbidity and TP on Analyzers with or without Turbidity Compensation Algorithm

标准样品值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	水样浊度/ NTU	未算法浊度补偿分析仪 数据/(mg·L <sup>-1</sup> )	算法浊度补偿分析仪 数据/(mg·L <sup>-1</sup> )	实验室手工测试数据 /(mg·L <sup>-1</sup> )	未算法浊度 补偿相对误差	算法浊度补偿 相对误差
0.1	20	0.145	0.111	0.105	37.7%	5.4%
	50	0.201	0.106	0.102	96.6%	3.5%
	100	0.304	0.107	0.100	204.2%	7.0%
	150	0.413	0.104	0.109	279.1%	-4.6%
	200	0.517	0.107	0.105	392.2%	2.0%
	300	0.725	0.112	0.108	570.9%	3.6%
0.2	20	0.246	0.206	0.204	20.7%	1.0%
	50	0.275	0.213	0.204	34.7%	4.2%
	100	0.407	0.206	0.209	94.6%	-1.6%
	150	0.516	0.215	0.208	148.1%	3.5%
	200	0.622	0.207	0.22	182.6%	-5.7%
	300	0.825	0.209	0.213	287.3%	-1.7%
0.5	500	1.028	0.214	0.207	396.7%	3.6%
	20	0.533	0.501	0.498	7.0%	0.6%
	50	0.610	0.496	0.507	20.3%	-2.3%
	100	0.715	0.514	0.512	39.6%	0.4%
	150	0.811	0.503	0.508	59.7%	-0.9%
	200	0.911	0.499	0.501	81.9%	-0.4%
1.0	300	1.102	0.512	0.495	122.7%	3.2%
	500	1.558	0.526	0.525	196.8%	0.2%
	20	1.036	1.012	1.006	3.0%	0.6%
	50	1.110	1.012	1.014	9.5%	-0.2%
	100	1.205	1.012	0.999	20.6%	1.2%
	150	1.312	1.035	1.013	29.5%	2.2%
200	1.414	1.016	0.998	41.7%	1.8%	
300	1.616	1.037	1.002	61.3%	3.4%	
500	2.004	1.024	1.000	100.4%	2.4%	

由表 2 可知,未经算法浊度补偿分析仪测试值与实验室测试的相对误差较大,浓度越低,浊度越高,其误差值越大。在 300 NTU 浊度下,0.1 mg/L 的总磷标液测试相对误差达 570.9%;而经过浊度补偿后分析仪的测试值与实验室测试误差较小,基本能在±6%。这说明,经过算法浊度补偿后,测试准

确度明显提升,算法补偿效果显著。

#### 4.3 不同站点实际水样比对测试结果

将有浊度补偿功能的总磷水质自动监测仪应用到实际水样测试过程中,以便更好地观察其效果,现场采集 22 个不同地点水样,分别进行水质自动监测仪和实验室手工检测,并计算比对误差,结果如表 3 所示。

表3 不同水样经过浊度补偿分析仪测试与实验室手工测试结果

Tab. 3 Test Results of Different Samples on Analyzer with Turbidity Compensation Algorithm and Laboratory

水样采集站点	水样情况	算法浊度补偿分析仪 数据/(mg·L <sup>-1</sup> )	实验室手工测试 数据/(mg·L <sup>-1</sup> )	相对误差
裕溪口	有悬浮物,黄色	0.148	0.153	-2.4%
宝塔根	有悬浮物,黄色	0.103	0.098	5.9%
芜湖东西梁山	有悬浮物,黄色	0.120	0.114	5.8%
鲁港	有悬浮物,黄色	0.095	0.094	1.8%
岳坊大桥	有悬浮物,微黄	0.131	0.149	-12.4%
利辛段	有悬浮物,无色	0.050	0.062	-19.4%
义门大桥	无悬浮物,无色	0.179	0.179	0.2%
狄港	有悬浮物,微黄	0.070	0.090	-22.9%
沫河口	有悬浮物,微黄	0.079	0.076	3.9%
固镇	有悬浮物,微黄	0.262	0.247	6.1%
采石河	有悬浮物,微黄	0.143	0.161	-11.1%
查湾	有悬浮物,微黄	0.058	0.058	0.8%
姑溪	有悬浮物,微黄	0.081	0.070	16.7%
马鞍山得胜河入江口站	有悬浮物,黄色	0.126	0.133	-5.3%
石堆渡口	有悬浮物,微黄	0.157	0.153	2.1%
施口	有悬浮物,微黄	0.296	0.348	-15.1%
双桥	有悬浮物,微黄	0.100	0.106	-5.3%
三胜	有悬浮物,微黄	0.146	0.153	-4.8%
柘皋	有悬浮物,微黄	0.101	0.106	-4.8%
乌衣下	有悬浮物,黄色	0.217	0.221	-1.7%
小柳巷	有悬浮物,微黄	0.143	0.165	13.2%
水口	有悬浮物,微黄	0.192	0.185	3.9%

由表3可知,现场不同地点水样经过浊度补偿后分析仪的测试值与实验室手工测试相对误差较小,基本在±20%,根据国家环保部下发的《地表水水质自动监测站运行维护技术要求》中水样比对技术要求,说明比对合格。荻港水样由于浓度较低,测试误差较大,为-22.9%,但是根据国家水站总磷实际水样比对要求——分析仪和实验室手工测试值均为Ⅱ类水时则比对合格,说明荻港水样也比对合格。

#### 4.4 同一站点不同时期实际水样比对测试结果

同一站点由于雨季和气候的变化,水质浊度也有较大变化。因此,采用同一站点水样,宜取不同时期,分别进行水质自动监测仪测试和实验室手工检测,计算比对误差,结果如表4所示。

表4 同一站点不同时期水样经过算法浊度补偿分析仪测试与实验室测试结果

Tab. 4 Test Results of Samples at the Same Location in Different Periods on Analyzer with Turbidity Compensation Algorithm and Laboratory

水样采集站点	水样浊度/ NTU	算法浊度补偿分析 仪数据/(mg·L <sup>-1</sup> )	实验室数据/ (mg·L <sup>-1</sup> )	比对 误差
	25	0.175	0.160	12.0%
	30	0.168	0.160	5.5%
	104	0.240	0.250	-4.6%
	116	0.251	0.260	-3.1%
燕矶	228	0.350	0.350	-1.1%
	306	0.339	0.350	-3.5%
	403	0.789	0.730	8.8%
	536	0.789	0.760	3.7%
	545	0.190	0.190	0.9%

(下转第95页)

- queous solution[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2009, 43(11): 4157-4163.
- [20] KASPRZYKHORDERN B, ZIOLEK M, NAWROCKI J, et al. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(4): 639-669.
- [21] YU D Y, LI L B, WU M H, et al. Enhanced photocatalytic ozonation of organic pollutants using an iron based metal-organic framework[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019 (4): 66-75.
- [22] 陈炜彧,李旭芳,马鲁铭,等. 铁基催化剂催化臭氧深度处理煤化工废水[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(1) 86-92.
- [23] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/multi-walled carbon nanotubes as an efficient catalyst for catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13 (2): 483-492.
- [24] KUSIC H, KOPRIVANAC N, BOZIC A L, et al. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006(3): 127-137.

(上接第 48 页)

- [13] CAMILLA SVENDSEN W U. Mapping microplastics in Norwegian drinking water: A summary of results and evaluation of suspected health risks [R]. 2018.
- [14] MARTIN P, LENKA C, KATERINA N, et al. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.102.
- [15] OBMANN B E, SARAU G, HOLTSMANNSPÖTTER H, et al. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water[J]. *Water Research*, 2018(18):307-316.
- [16] SHIM W J, HONG S H, EO S E. Identification methods in microplastic analysis: A review [J]. *Analytical Methods*, 2016 (9). DOI: 10.1039/C6AY02558G.
- [17] WAGNER J, WANG Z M, GHOSAL S, et al. Novel method for the extraction and identification of microplastics in ocean trawl and fish gut matrices[J]. *Analytical Methods*, 2016(9): 1479-1490.
- [18] FISCHER D, KAEPLER A, EICHHORN K J. Identification of microplastics in the marine environment by Raman microspectroscopy and imaging[J]. *American Laboratory*, 2015,47(3):32-34.
- [19] TAGG A S, SAPP M, HARRISON J P, et al. Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging [J]. *Analytical Chemistry*, 2015,87(12):6032-6040.
- [20] LÖDER M, GERDTS G. FTIR analysis for monitoring marine microplastics[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2014, 405-408:2644-2648. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.405-408.2644.
- [21] 李珊,张岚,陈永艳,等. 饮用水中微塑料检测技术研究进展[J]. *净水技术*, 2019, 38(4):1-8.
- [22] 李珊,邢方潇,王瑜,等. 饮用水微塑料检测中滤膜的适用性[J]. *净水技术*, 2020, 39(5):14-20.
- [23] BACH C, DAUCHY X, SEVERIN I, et al. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity [J]. *Food Chemistry*, 2013(1-4):672-680.

(上接第 79 页)

由表 4 可知,同一站点不同时期水样,经过浊度补偿后分析仪的测试值与实验室测试误差较小,基本能在±20%,说明比对合格。

## 5 结论

通过水质自动监测数据和常规实验室手工数据对比结果为合格,可知:经过浊度补偿算法的总磷水质自动监测仪器测试的结果稳定可靠,比对误差较小,能满足现场高浊度水样测试。由于仪器只需增加算法就可实现自动补偿,现场仪器只需升级算法程序,无需对仪器改造,且进行算法补偿后基本不会延长测试时间。

## 参考文献

- [1] 金筱青,周慧. 过硫酸钾-钼锑抗分光光度法测定地表水中

总磷的若干影响因素[J]. *环境监测管理与技术*, 2002, 14(1):38-38.

- [2] 朱锦媛,庄炎. 总磷过硫酸钾-钼锑抗光度法的过滤影响[J]. *污染防治技术*, 1995, 8(2):121-122.
- [3] 刘少波. 总磷过硫酸钾——氯化亚锡还原分光光度法过滤问题探讨[J]. *福建环境*, 1996, 13(3):35-35.
- [4] 蔡佑振. 环境样品总磷测定方法研究[J]. *环境保护*, 1996(4):20-21.
- [5] 李艳萍,赵瑞坤. 离心法去除地表水中浊度对总磷测定的影响[J]. *环境监测管理与技术*, 2000, 12(3):37-37.
- [6] 韩春元. 地表水中总磷监测前处理方法的改进实验[C]. 西安:中国环境科学学会技术年会论文集, 2019.
- [7] 梁康甫,杨慧中. 双波长浊度补偿法测定水中总磷[J]. *中国给水排水*, 2016(16): 115-118.