

## 分析测试

# 基于微型光谱仪的总磷监测仪设计

戴犀尊<sup>1</sup>, 罗学科<sup>2\*</sup>, 姜子豪<sup>1</sup>, 蒋凯<sup>1</sup>

(1.北方工业大学机电工程研究所,北京100144; 2.北京印刷学院,北京102600)

**摘要:**以总磷参数为研究对象,研发了一种基于微型光谱技术的水质在线监测仪。采用嵌入式技术,基于紫外光谱检测原理,利用最小二乘法建立了回归模型,绘制了总磷参数的浓度-吸光度标准工作曲线。实验结果表明,在0~50 mg/L量程范围内,其拟合优度 $\geq 0.9984$ 。对配置的不同浓度的总磷标准溶液进行检测,相对标准偏差(RSD)为2.20%~2.65%;线性为1.08%~3.51%;相对误差为5.67%~7.01%。实验结果与国标法相对比无明显差别。该监测仪具有实时性好、稳定性高等特点,为水质在线监测提供技术支持,尤其适用于站房式、浮标式水质监测。

**关键词:**光谱分析;回归模型;嵌入式技术;总磷

中图分类号:TP216

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0251-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.048

## Design of total phosphorus monitor based on miniature spectrometer

DAI Xi-zun<sup>1</sup>, LUO Xue-ke<sup>2\*</sup>, JIANG Zi-hao<sup>1</sup>, JIANG Kai<sup>1</sup>

(1.The Research Institute of Mechanical and Electrical Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China; 2.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

**Abstract:** Taking total phosphorus parameters as the research object, an online water quality monitor based on micro-spectral technology is developed. The monitor adopts an embedded technology, based on the principle of ultraviolet spectrum detection. A regression model is established by means of the least square method, and the concentration-absorbance standard working curve for total phosphorus parameters is drawn. Experimental results show that in the range of 0-50 mg·L<sup>-1</sup>, the goodness of fit exceeds 0.9984. The monitor is used to detect the prepared total phosphorus standard solutions with different concentrations, the relative standard deviation (RSD) is 2.20%-2.65%, the linearity is 1.08%-3.51%, the relative error is 5.67%-7.01%, and there is no obvious difference between this method and national standard method. The monitor shows good real-time performance and high stability characteristics. It can provide technical support for on-line water quality monitoring, especially for station-room and buoy water quality monitoring.

**Key words:** spectrum analysis; regression model; embedded technology; total phosphorus

总磷指的是各种形态的含磷物质的总和,反映了水体富营养化的程度,是水质评价的重要指标。而传统的总磷检测方式通常采用消解实现检测,检测时间长、有二次污染,受环境影响稳定性差<sup>[1-3]</sup>。本文中采用微型光谱仪对水质在线检测。

目前,基于紫外光谱分析的水质监测技术具有检测流程简单、构建的数学模型直观清晰、不需要试剂、多参数检测等较为突出的发展和应用优势,在水质监测领域应用的前景十分广阔<sup>[4-8]</sup>。随着我国环境保护意识的增强及要求的提高,监测设备也有着集成化、小型化以及智能化的发展要求,在未来的水质环境监测领域,该检测方法必将处在重要的地位<sup>[9-10]</sup>。

现阶段应用光谱技术的水质监测法主要分为在

线和原位2大类,在线光谱水质监测需要采样,之后对水样进行预处理,比较复杂。而原位光谱水质监测则是通过泵取水到检测池或者将仪器直接侵入水体进行监测,后者相比于前者具有体积小、携带、易维护、不受取水量影响等优势,符合当下的发展趋势<sup>[11-15]</sup>。

在该领域,美国、日本和欧洲一些国家一直处于技术领先水平,并且检测设备的价格较高,与之相比,国内虽然起步较晚,但是目前随着国内水质监测领域的技术以及重视提升,更多国内生产的性能优秀且价格相对便宜的仪器正在崭露头角<sup>[16-20]</sup>。

本文中使用的国内生产的微型光谱仪,基于微型化、在线监测、性价比高的设计要求,设计了一种紫外光谱水质监测系统,实现对总磷进行测定。

收稿日期:2021-08-18;修回日期:2022-05-26

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

作者简介:戴犀尊(1997-),男,硕士生;罗学科(1965-),男,博士,教授,研究方向为非标设备,通讯联系人,luoxueke@ncut.edu.cn。

## 1 实验与设计

### 1.1 仪器与试剂

实验所用的仪器与设备有:脉冲氙灯光源;微型光谱仪,波长响应范围 190~380 nm;光纤;石英比色皿;烧杯;量筒;容量瓶;胶头滴管;0.1~2 μL 和 0.5~5 mL 的 Research Plus 单道可调量程移液器;串口人机交互屏。

实验所用的试剂有:实验室用水均为《去离子水国家标准》(GB 11446-1—2013)中等级为 EW-I 的去离子水,GBW(E)080431 标准配置的浓度  $c$  (TP)=1 000 mg/L 的总磷标准溶液。

### 1.2 实验原理

朗伯比尔定律是研究液体对光进行吸收的基本

定律,当一束平行光照射液体时,一部分光会透过液体,而另一部分会被液体吸收。本实验采用脉冲氙灯光源和微型光谱仪作为检测单元核心,依据朗伯比尔定律(Lambert-Beer law)式(1),得到总磷标准溶液的吸光度  $A$  (由参数的曲线分析水样中对应的参数),即:

$$A = \lg(1/T) = \lg(I_0/I_1) =$$

$$\lg[(Reference - Dark)/(Sample - Dark)] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $A$  为水样的吸光度; $T$  为介质透射率,%; $I_0$  为入射光强; $I_1$  为光透过液体的强度; $Reference$  为打开光源记录的水参比光电信号; $Dark$  为关闭光源水参比暗背景的光电信号; $Sample$  为打开光源记录的不同浓度试剂的光电信号。检测流程如图 1 所示。

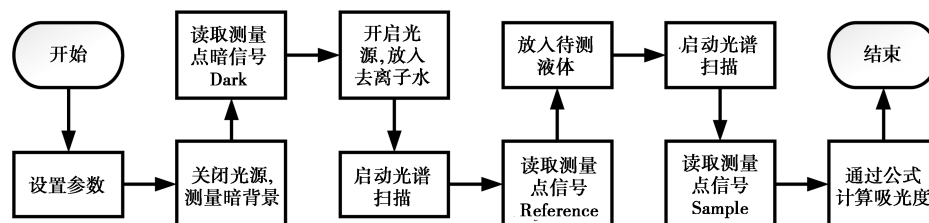
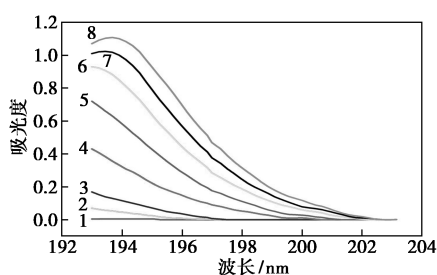


图 1 吸光度检测流程

对不同浓度总磷溶液进行光谱扫描,如图 2 所示,总磷的最大吸收波峰的波长有偏移,在 197 nm 处吸光度随浓度的变化比较稳定,因此选择 197 nm 作为测量波长。



1—参照;2—1.0 mg/L;3—4.0 mg/L;4—10.0 mg/L;  
5—20.0 mg/L;6—30.0 mg/L;7—40.0 mg/L;8—50.0 mg/L

图 2 总磷(TP)溶液波长-吸收峰曲线

### 1.3 设计

#### 1.3.1 结构设计

以微型化、低成本为目的设计了检测仪,仪器外壳由不锈钢制作,总体尺寸约为 130 mm×100 mm×240 mm。监测仪主要包括以下几部分:光源、光谱仪、外壳套筒、固定零件和透光部件。光源和光谱仪通过螺钉固定于固定板上,套筒外壳的内部两侧设

计了 2 mm 深的凹槽,与固定板相配合完成光源和光谱仪的安装拆卸,其中凹槽类似于导轨,固定板类似于滑块,2 块固定板分别装有长板和长柱起到固定支撑的作用,保证在有晃动的情况下光源和光谱仪也不会移位而影响监测结果。光源和光谱仪均有外接接头,将 2 个接头对准并置于同一直线上,仪器置于待测液体中时液体浸满凹槽,光从光源中发出,透过石英镜片入射至浸入凹槽中的液体中,又通过光谱仪处的石英镜片出射至光谱仪中。

仪器的凹槽部分起到了光学检测室的作用,凹槽的宽度即检测时的光程。根据朗伯比尔定律可知,光程的不同会导致检测结果的不同,基于检测目标要求,比较了 10、20、30 mm 3 种光程下的检测结果后,发现低浓度总磷溶液在 10 mm 光程下分辨较差,高浓度溶液在 30 mm 光程拟合出的标准曲线拟合度较低,且测量信号比较差。所以设计凹槽长度为 20 mm。

由于仪器需要浸泡于水中,所以需要考虑密封。套筒与底盖顶盖相连接接触部分采用了防水螺纹,并且安装了密封圈和密封胶圈垫实现防水密封。随着使用时间延长,镜片会出现污迹,影响光的透过

率,从而影响检测结果,使用机械毛刷定时旋转对镜片进行清理,设计了卡箍进行固定。

### 1.3.2 原理设计

通过实验选择在 197 nm 波长处建立拟合方程,并在 350 nm 处建立浊度补偿函数,即以 350 nm 的波段作为测量浊度的测量点,以此点吸光度作为背景吸光度,主测量点 197 nm 吸光度减去此测量点吸光度进行浊度的影响消除。数据的采集和处理如图 3 所示,光源将入射光传入作为检测室的凹槽处,之后透射光传入与光源正对的光谱仪中。控制板采用 32 位 ARM 芯片作为 MCU 主控元件,作为上位机通过 232 信号与光谱仪自带的数据板通讯,接受光谱仪的数据并完成计算处理,作为下位机通过 485 信号与上位机通讯,将处理的数据传入上位机。控制板的电源模块由 LM2575T-12、LM2596S-5 等稳压芯片组成,外部提供 12 V 电源输入,通过电源模块为光源和光谱仪供 12 V 电,保证工作的稳定性。

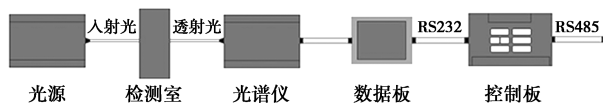


图3 数据传输原理

### 1.3.3 流程设计

根据设计要求,仪器先将去离子水作为参照光电信号测量其光强数值,通过程序将光强数值存储于专用的寄存器中,用于每次检测作为参照,这样使得断电后再通电也可继续使用并且确保每次检测的数据稳定性。检测待测液体时,直接将监测仪插入待测液体中,通过程序向光源和光谱仪所对应的寄存器发送命令码实现控制,先测量暗背景光电信号,之后打开光源,启动光谱扫描,通过建立的标准曲线以及浊度补偿函数计算出浓度,最后由人机交互界面显示监测数据。使用光谱进行检测,检测速度极快,可以实现在线监测。检测流程如图 4 所示。

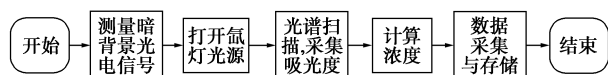


图4 检测流程

## 2 分析与讨论

### 2.1 标准工作曲线

取 0.1、0.4、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 的磷标准溶液溶于 100 mL 容量瓶中,加超纯水稀释至标

线,即可稀释得到 1.0、4.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg/L 的磷标准溶液工作点,按浓度由低到高的顺序,分别将监测仪放入待测溶液中,进行总磷含量检测,测定每个工作点 6 次,计算平均值,以 197 nm 处吸光度为纵坐标、浓度为横坐标对得到的数据进行曲线拟合,得到的曲线与相关系数如图 5 所示。结果表明,在 0~50 mg/L 浓度范围内具有良好的线性度。

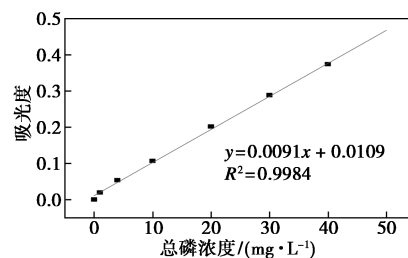


图5 总磷(TP)溶液浓度-吸光度曲线

### 2.2 重复性及直线性

取 1.0、2.5、4.0 mL 的磷标准溶液溶于 100 mL 容量瓶中,加超纯水稀释至标线,即可得到 10.0、25.0、40.0 mg/L 的总磷标准溶液,使用总磷监测仪对浓度由低到高的磷标准溶液进行 6 次重复性测试,计算相对偏差系数与直线性,其中式(2)为相对标准偏差  $RSD$  的计算公式,由标准工作曲线得出的标准样品测定结果如表 1 所示。

表1 总磷标准样品测定结果

样品编号	标样总磷值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	测定平均值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对标准 偏差/%	直线性/ %
1	10.00	10.5329	2.3998	1.0784
2	25.00	26.1135	2.2041	3.5138
3	40.00	40.7053	2.6477	1.4106

$$RSD = \left( \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2} / \bar{C} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $C_i$  是第  $i$  份同一样品的检测值,  $\text{mg/L}$ ;  $\bar{C}$  为平均值,  $\text{mg/L}$ 。

### 2.3 国标对比实验及准确度

配置 2.0 mg/L 的总磷标准溶液,与国标方法钼酸铵分光光度法进行对比实验(3 组平行试验),根据式(2)计算相对标准偏差,根据式(3)、式(4)计算回收率和相对误差,实验结果如表 2、表 3 所示。

$$Rec = (C/C_s) \times 100\% \quad (3)$$

$$Rec = (C/C_s) \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $C$  表示设备检测值,  $\text{mg/L}$ ;  $C_s$  表示国标法的检测值,  $\text{mg/L}$ 。

表 2 总磷重复性对比

样品 编号	国标法		光谱法	
	总磷测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对标准 偏差/%	总磷测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	相对标准 偏差/%
1	2.047		2.136	
2	2.125	2.4591	2.274	3.1756
3	2.145		2.280	

表 3 监测仪准确度

样品编号	1	2	3
回收率/%	104.3478	107.2276	106.2937
相对误差/%	5.6668	7.0118	6.2937

由表 2 可见, 本方法相对标准偏差与国标法无明显差别, 相对标准偏差 2.46%~3.18%; 由表 3 可见, 仪器回收率 104.35%~107.23%, 相对误差 5.67%~7.01%。上述参数均符合国标《总磷水质自动分析仪技术要求》(HJ/T 103—2003) 中的要求, 表明仪器可行。

### 3 结论

针对水中总磷测定时间长、试剂用量多的问题, 基于紫外光谱分析法, 设计了总磷监测仪, 具有体积小、检测速度快、操作简单、测量准确、不需试剂等优势, 检测时间小于 30 s, 相比于需要消解的检测方式, 效率有了巨大提升。由表 1~表 3 可知, 仪器相对标准偏差  $RSD$  为 2.20%~2.65%; 线性 1.08%~3.51%; 相对误差为 5.67%~7.01%, 表明该仪器重复性良好, 系统稳定性、准确性、可靠性高, 具有可行性。仪器创新了传统的总磷检测方法, 为水质总磷监测提供了新的选择和方向, 使用了国产微型光谱仪和氙灯, 性价比较高, 仪器在消除干扰物影响及精度方面还需继续研究和提升。其对水质监测工作效率的提高具有重要意义, 为环境保护和水质监测提供一定的技术支持。

### 参考文献

- [1] 邱诚, 傅倩, 景江, 等. 水中总磷测定方法的研究进展[J]. 印染助剂, 2020, 37(8): 10-14, 26.
- [2] 许金, 袁东星, 王婷, 等. 环境水样中总磷分析方法及仪器的研究进展[J]. 分析测试学报, 2021, 40(6): 860-868.
- [3] 李文, 吕赫, 徐明刚, 等. 多量程原位水质总磷总氮一体式在线监测仪[J]. 发光学报, 2019, 40(7): 930-940.
- [4] 李文, 程李, 王利民, 等. 微量原位水质总碱度在线检测新方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(5): 1477-1482.
- [5] 殷文, 卢明. 光谱分析的紫外水质检测技术研究[J]. 清洗世界, 2020, 36(9): 38-39.
- [6] 王玉军. 光谱分析的紫外水质检测技术研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(5): 101-102.
- [7] 佟林巍. 基于光谱分析的紫外水质检测技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(2): 33-35.
- [8] 侯迪波, 张坚, 陈冷, 等. 基于紫外-可见光光谱的水质分析方法研究进展与应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(7): 1839-1844.
- [9] 刘国肖. 紫外-可见全光谱分析仪在水质监测领域的研究进展与应用[J]. 价值工程, 2019, 38(31): 166-167.
- [10] 何胜辉. 基于全光谱技术的水质在线监测技术[J]. 海峡科技与产业, 2019, (2): 186-187.
- [11] 吕赫, 李文, 程李, 等. 基于微控技术的原位水质总磷在线监测系统研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(3): 92-95.
- [12] 夏京, 李春玉, 吴礼裕, 等. 小型移动式水站在环境监测中的应用及后续展望[J]. 环保科技, 2016, 22(4): 37-42.
- [13] 林君铿, 杜韶娴. 光谱传感器在河流水质自动监测站中的应用[J]. 分析仪器, 2014, (3): 107-110.
- [14] 魏康林, 黄云彪, 吕聪, 等. 基于光谱分析的多参数水质监测与预警系统研究[J]. 自动化仪表, 2019, 40(7): 12-17.
- [15] 毕卫红, 樊俊波, 李喆, 等. 基于紫外吸收光谱法的海水总有机碳浓度原位测量[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(8): 2484-2489.
- [16] 李文, 王利民, 程李, 等. 顺序注射-连续光谱测定水质多参数方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(2): 612-617.
- [17] 聂建华, 刘加庆, 孟鑫, 等. 光谱分析仪器分类及研究现状[J]. 红外, 2019, 40(6): 44-48.
- [18] 施建成, 郭华东, 董晓龙, 等. 中国空间地球科学发展现状及未来策略[J]. 空间科学学报, 2021, 41(1): 95-117.
- [19] 肖潇, 徐坚, 赵登忠, 等. 基于国产卫星多光谱影像的河流水体浊度遥感联合反演研究[J]. 长江科学院院报, 2021, 38(6): 128-136.
- [20] 朱瑞飞, 马经宇, 李竺强, 等. 多层感知卷积神经网络的国产多光谱影像分类[J]. 光学学报, 2020, 40(15): 200-212. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>