

水质总磷总氮在线自动监测技术的研究

王伯光¹, 吴嘉¹, 刘慧璇¹, 崔侠², 张军¹, 卢彦²

(1.暨南大学理工学院, 广东 广州 510632; 2.广州市环境保护科学研究所, 广东 广州 561640)

摘要: 通过优化国内外水质总氮总磷的手工和自动监测方法及设计参数, 研究了基于紫外催化-过硫酸钾氧化分光光度法的在线监测技术, 设计了紫外线加强氧化-消解反应器和 20 通道自动校准与自动进样集成控制系统。该技术与国家标准监测方法相比大大提高了总磷总氮氧化率和消解速度, 实现了在较低温度和常压条件下水质总磷总氮的快速、安全和稳定的在线自动监测, 具备了良好的市场推广应用前景。

关键词: 水质; 总磷; 总氮; 在线监测技术

中图分类号: X831 文献标志码: A 文章编号: 1003-6504(2008)03-0059-05

Online Monitoring Technology for Aqueous Total Nitrogen and Total Phosphorus

WANG Bo-guang¹, WU Jia¹, LIU Hui-xuan¹, CUI Xia²,
ZHANG Jun¹, LU Yan²

(1.School of Science, Jnan University, Guangzhou 510632, China;

2.Guangzhou Research Institute of Environment Protection, Guangzhou 561640, China)

Abstracts: By evaluating and optimizing present measurement technology and typical manual methods for aquatic total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) , a new online monitoring technology and instrument for aquatic TN and TP were developed based on ultraviolet- K₂S₂O₈ photocatalysis spectrophotometer. Comparing with national standardized measurement method, an enhanced oxidation reactor and an automatic controlling system for 20 channels online calibration and sample injector were designed to greatly raise the oxygenated efficiency of TN and TP and their degradation speed, which really realized an online automatic monitoring for aquatic TN and TP under condition of low temperature and normal atmospheric pressure, with quickness, safety and stableness in application.

Key words: water quality; total phosphorus(TP) ; total nitrogen(TN) ; online monitoring technology

目前我国面临水污染日益严重和水环境恶化趋势, 为了有效开展水污染控制和提高科学管理决策水平, 水和废水在线监测技术的研究及应用势在必行。氮、磷营养物质的富集容易造成水体富营养化, 引起藻类及其他浮游生物的迅速繁殖, 使水体溶解氧含量下降, 最终造成藻类、浮游生物、水生生物衰亡甚至绝迹, 因此总磷 (TP)、总氮 (TN) 一直是水质常规监测的重要指标^[1]。我国的《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) 规定了湖库、河流的总磷和总氮水质标准与监测方法, 同时还在《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中规定了工业废水、污水处理厂排放废水、生活废水等污染源的排放标准与监测方法^[2]。但是传统的总磷、总氮监测采用手工采样和实验室人工检测的方法, 测量周期比较长, 手工操作复杂, 不能达到实时监测的目标^[3-4]。因此, 本文在研究现有的国内外总

磷总氮监测技术基础上, 自行设计和研发一套总磷、总氮在线自动监测系统, 实现了水质总磷总氮的快速、安全和稳定的在线监测, 对提高水质监测的监测水平以及减少引进国外价格昂贵的监测仪器等极具重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

TN-TP 在线监测仪器 (自行研制样机); 分析电子天平 (FA2104N, 上海民桥精密科学仪器有限公司); 电热恒温水浴锅 (HZ-9211K, 上海精宏实验设备有限公司); 自动双重纯水蒸馏器 (BSZ-2, 上海博通); 不锈钢手提式压力蒸气灭菌锅 (YXQ.SGD46, 广州市华南医疗器械有限公司分厂); PH 计 (PHS-3C, 上海雷磁厂)。

收稿日期: 2007-09-24; 修回 2007-10-08

基金项目: 广州市科技攻关重点资助项目 (2001JB02); 广东省科技攻关资助项目 (2006B36702002)

作者简介: 王伯光 (1970-), 男, 副教授, 博士, 研究方向主要为环境化学。(电话) 020-35890836 (电子信箱) bongue@126.com。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.1.2 试剂

过硫酸钾溶液 15mg/mL, AR 级, 国药集团化学试剂有限公司); 四水合钼酸铵 AR 级, 广州化学试剂厂); 酒石酸锑钾 AR 级, 汕头市光华化学厂); 氢氧化钠溶液 15mg/mL, AR 级, 广州化学试剂厂); 硫酸溶液 1: 3V/V, AR 级, 广州化学试剂厂); 盐酸溶液 (1: 16V/V, AR 级, 广州化学试剂厂); 抗坏血酸溶液 (24mg/mL, AR 级, 广州化学试剂厂); 磷标准溶液 (500mg/L, 国家环境保护总局标准样品研究所); 氮标准溶液 500mg/L, 国家环境保护总局标准样品研究所)。

无氨水: 在 1000mL 蒸馏水中加入 0.1mL 硫酸 ($=1.84\text{g/mL}$), 全玻璃蒸馏器中重蒸馏并弃去前 50mL 馏出液, 将馏出液收集在带有玻璃塞的玻璃瓶中。

钼酸盐溶液: 取 12g 钼酸铵溶于 700mL 水中, 另取 0.48g 酒石酸锑钾溶于 100mL 水中, 将这两种溶液在不断搅拌下先后缓缓倒入 160mL 浓硫酸中, 并混合均匀。此溶液可稳定约 2 个月。

1.2 实验方法

1.2.1 总氮分析方法

在线监测方法: 在水样中加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液和 NaOH 溶液, 在 85 $^\circ\text{C}$ 下紫外线照射, 水样中含氮化合物被分解成 NO_3^- 。被消解的水样冷却至一定温度后, 分取一部分试样, 加 HCl 调节至 pH2~3, 然后在 220nm 波长处测量吸光度值, 并计算出水中的总氮浓度值。该方法的优点是在常压和低温条件下进行氧化分解。

国标方法 GB/T 11894- 1989): 在 60 $^\circ\text{C}$ 以上水溶液中, 过硫酸钾可分解产生硫酸氢钾和原子态氧, 硫酸氢钾在溶液中离解而产生氢离子, 故在氢氧化钠的碱性介质中可促使分解过程趋于完全。分解出的原子态氧在 120~124 $^\circ\text{C}$ 条件下, 可使水样中含氮化合物的氮元素转化为硝酸盐。并且在此过程中有机物同时被氧化分解。可用紫外分光光度法于波长 220nm 和 275nm 处, 分别测出吸光度 A_{220} 及 A_{275} , 两者相减求出校正吸光度 A。

1.2.2 总磷分析方法

在线监测方法: 采用紫外催化- 过硫酸钾氧化分光光度法为测定方法, 其理论基础是光催化氧化技术, 当有机磷吸收紫外光后, 原有的 C—P 键被破坏, 形成易于测量的正磷酸盐成分。在水样中加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液和硫酸溶液, 在 95 $^\circ\text{C}$ 下紫外线照射, 水样中含磷化合物被分解成 PO_4^{3-} 。试样冷却后分取一部分, 加入抗坏血酸和钼酸铵溶液, 显色。然后在 700nm 波长处测量吸光度值, 并计算出水中的总磷浓度值。该方法优点是在常温常压下进行。

国标方法 GB/T GB11893- 89): 在中性条件下用过硫酸钾 或硝酸- 高氯酸) 使试样消解, 将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中, 正磷酸盐与钼酸铵反应, 在钨盐存在下生成磷钼杂多酸后, 立即被抗坏血酸还原, 生成蓝色的络合物。该络合物在 700nm 波长有较强吸收, 通过测量吸光度值, 计算出水中的总磷浓度值。

2 结果与讨论

2.1 在线监测仪器的工艺流程设计

研制的 TNP inst 污水在线监测仪主要由样品采集系统、反应器、质量控制与保证系统、检测器、系统控制设备和数据采集系统等 6 部分组成, 其中系统控制、反应器、质量控制与保证是其设计重点。监测仪器工艺流程如图 1 所示。

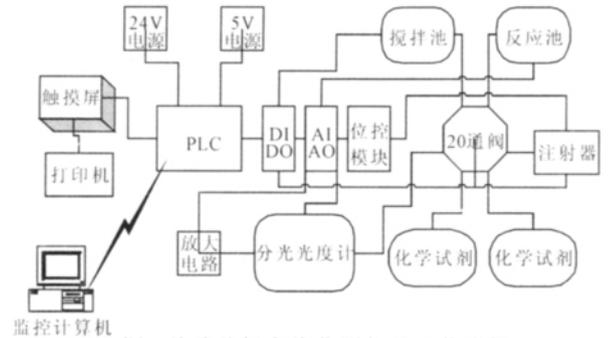


图1 总磷总氮在线监测仪器工艺流程

Fig.1 Flow chart of water quality online monitoring for TP and TN

2.1.1 系统控制设备

负责对反应器和检测器的控制、与人机交互设备进行交互操作以及和计算机进行通信。控制设备采用可编程控制器 (PLC)。该系统所采用德国西门子公司生产的小型 S7- 200 PLC, 其性能可靠、指令丰富、内置功能丰富、强劲的通讯能力和较高的性价比等特点, 其突出特点是自由口通讯功能^[9]。通过设定自由通信协议, 可实现 PLC 与个人计算机、打印机、触摸屏等的互联通信。

2.1.2 反应器

将一定功率的紫外灯 (6W 或 12W) 等作为辅助消解的催化氧化器插入石英制样品反应池中, 反应池容积大小为 10.0 mL, 样品池外圈采用电阻丝加热, 最高升温速率为 25 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 最高升温可达 150 $^\circ\text{C}$ 。

2.1.3 紫外检测器

采用的分光光度计由光源、样品池、分光镜、滤光片、检测器 5 部分组成, 其工作过程是: 从光源灯发出的连续辐射光线直接照射在样品池上, 光线一部分被吸收, 透过样品池的光通过分光镜上分光后, 一束光传播方向不变, 通过 880nm 滤光片后, 光线被 P 探测器接收并转化为相应的电信号; 另一束光转角 90 $^\circ$ 通

过 220nm 滤光片后, 光线被 N 探测器接收并转化为相应的电信号。最后, 所传出的电信号经过放大电路及 A/D 转换以数字的形式输出到显示屏和计算机上, 并自动保存。

2.1.4 质量控制与保证系统

本系统包括自动或离线的校准功能模块、定量进样功能模块和循环清洗功能模块, 其核心部件为自行研制和设计的 20 通阀。采用的 20 通阀中 1~16 口分别连接注射器、样品、化学试剂、分光光度计、反应池、搅拌池等, 第 17、18、19、20 口备用, 具体连接如图 2 所示。20 通阀由步进电机控制阀门的旋转方向和角度。步进电机的驱动信号由步进电机控制器产生。控制系统只需要给步进电机控制器提供 3 个控制信号: 转动经过的通道数 (转动角度)、方向、脱机。其中方向和脱机信号是静态电平信号。当步进电机收到脱机信号按给定方向转动时, 步进电机转动每经过一个阀门通道 (即转动 18 度), 就会通过 I/O 端口发出一个脉冲给控制器。当控制器收到的脉冲信号与需要转动经过的通道数一致时, 立即停止转动。为了保证实验过程中的取样精度, 本系统采用了高精度的进口注射器。由于注射器的横截面积不变, 所以抽取液体的体积由针筒活塞移动的距离来决定。活塞位移的距离由另外一个步进电机控制, 该步进电机由西门子公司

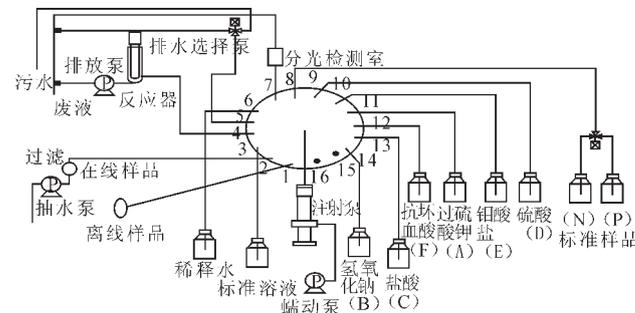


图2 总磷总氮在线监测仪的质量控制与保证系统
Fig.2 Quality control and quality assurance system of online monitor for TP and TN

2.1.5 人机交互设备

该部分包括指触摸屏及打印设备。通过人机交互设备, 监测仪可以在野外由检测人员手动完成监测, 避免对计算机系统的依赖。触摸屏在其开发环境下, 实现如下功能: 完成和可编程控制器的通信以及和打印机的通信; 绘制屏幕显示的界面和打印机的打印格式; 组态时可以和 PLC 的变量和 I/O 关联。触摸屏的主要功能包括对检测仪的控制、监测信息查询、基本参数设定、警报消除等。

2.2 测试方法的建立与分析

2.2.1 线性范围

为了满足地表水和废水监测的浓度及其变化范

围不同特征要求, 研制的在线监测仪器的检测线性范围设置为低浓度档和高浓度档两档。其中, 总磷的检测线性范围包括: 0~2.0mg/L 和 0~20.0mg/L 两档; 总氮的检测线性范围包括: 0~5.0mg/L 和 0~50.0mg/L 两档。它们的零点漂移为 $\pm 3\%FS/d$; 量程漂移为 $\pm 3\%FS$ 。

2.2.2 校准曲线及灵敏度分析

总磷在线监测方法的校准曲线及线性回归方程分为 0~2.0mg/L 和 0~20.0mg/L 两档, 在低、高量程档校准曲线中分别配置了 5 个不同浓度水平的标准溶液, 低量程档浓度依次为: 0.4mg/L、0.8mg/L、1.2mg/L、1.6mg/L 和 2.0mg/L; 高量程档浓度依次为: 2.0mg/L、8.0mg/L、12.0mg/L、16.0mg/L 和 20.0mg/L (见图 3 和图 4)。

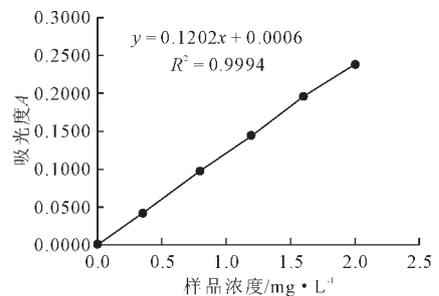


图3 总磷低量程档的校准曲线
Fig.3 TP calibration curve in low scale

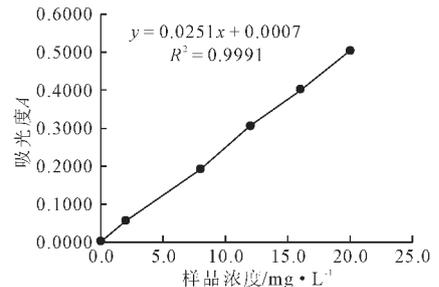


图4 总磷高量程档的校准曲线
Fig.4 TP calibration curve in high scale

同样, 总氮在线监测方法的校准曲线及线性回归方程分为 0~5.0mg/L 和 0~50.0mg/L 两档, 在低、高量程档校准曲线中分别配置了 5 个不同浓度水平的标准溶液, 低量程档浓度依次为: 1.0mg/L、2.0mg/L、3.0mg/L、4.0mg/L 和 5.0mg/L; 高量程档浓度依次为: 5.0mg/L、15.0mg/L、25.0mg/L、35.0mg/L 和 50.0mg/L (见图 5 和图 6)。

各不同浓度水平的标准样品分别重复进样测试 5~7 次, 然后采用最小二乘法进行线性回归, 建立样品浓度-吸光度的校准曲线。由图 3、4、5、6 可见, 总磷和总氮的各档浓度的工作曲线均具有较好的线性关系, 其相关性系数均 > 0.999, 可以满足在线监测要求。

另外, 以上校准曲线线性回归方程的斜率表征了该分析方法的灵敏度。如图 3、4、5、6 所示, 在低档浓度总磷的测量灵敏度要较高档浓度高 4.8 倍, 而在低

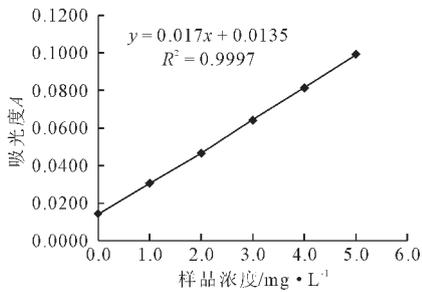


图5 总氮低量程档的校准曲线
Fig.5 TN calibration curve in low scale

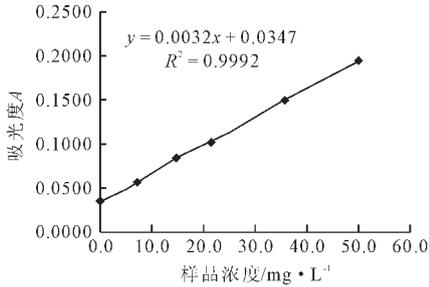


图6 总氮高量程档的校准曲线
Fig.6 TN calibration curve in high scale

档浓度总氮的测量灵敏度也要较高档浓度高 5.3 倍。可见,研制样机在低浓度范围具有更加高的灵敏度。

2.2.3 精密度和准确度

为了研究研制的在线监测技术定量分析过程中存在的系统误差和偶然误差,本文设计了专门的精密度和准确度实验。总磷按低、高两档配置了两种不同标准溶液待测,其中 A 标准溶液为 1.20mg/L; B 标准溶液为 12.0mg/L。总氮也按低、高两档配置了两种标准溶液待测,其中 C 标准溶液为 3.0mg/L; D 标准溶液为 25.0mg/L。各不同浓度水平的溶液均重复测量 10 次,实验结果如表 1 所示。由表 1 可见,总磷在

低浓度档和高浓度档范围均有很好的准确度和精密度,并且在低浓度范围具有更加高的准确度和精密度。总氮的准确度和精密度也较为理想,但比总磷差。总氮在低浓度范围的变异系数达到 1.423%,因此其在低浓度范围的准确度尚不太理想。

表 1 不同浓度条件下总磷和总氮的重复性测量结果
Table 1 Reduplicative analysis results of TP and TN in different levels (mg/L)

样品(n)	总磷		总氮	
	A	B	C	D
1	1.19	11.99	2.95	24.99
2	1.20	11.96	3.03	25.03
3	1.20	12.05	3.06	24.96
4	1.21	12.12	3.00	24.92
5	1.21	12.06	3.04	24.89
6	1.22	12.05	3.09	25.02
7	1.20	12.05	3.05	24.97
8	1.19	11.99	2.97	24.90
9	1.20	12.03	3.01	25.04
10	1.19	11.98	2.98	25.01
平均浓度 \bar{x}	1.20	12.03	3.02	24.97
样品标准偏差 S	0.008	0.048	0.043	0.055
变异系数 δ	0.671(%)	0.402(%)	1.423(%)	0.222(%)

2.2.4 空白及检出限

在研究中采用无氨水代替水样进行空白实验,自动监测仪器样机自动分别测试和记录了仪器空白运行和空白水样测试的电压值。在表 2 中给出了仪器空白和空白水样的实验结果。由表 2 可见,研制样机的性能稳定,具有较好的仪器空白,但是由于无氨水空白值并不真正为零,因而其空白水样存在一定的吸光度,即总磷为 0.002,总氮为 0.014。依据前面的校准曲线据此可知该仪器总磷的最低检出限为 0.012mg/L,而总氮的最低检出限为 0.047mg/L。

表 2 总磷和总氮在线监测仪的空白实验测量结果

Table 2 Blank analysis results for online monitoring of TP and TN

样品(n)	总磷			总氮		
	仪器空白(μV)	空白水样(μV)	空白水样吸光度	仪器空白(μV)	空白水样(μV)	空白水样吸光度
1	31678.31	31359.54	0.002	32700.42	22464.4	0.014
2	31656.27	31127.79	0.002	32725.46	22476.06	0.014
3	31658.2	30999.31	0.002	32759.77	22582.6	0.014
4	31657.22	31115.05	0.002	32730.6	22485.6	0.014
5	31658.17	31132.53	0.002	32729.24	22481.33	0.014
6	31657.44	31134.15	0.002	32722.59	22476.73	0.014
7	31657.76	31133.1	0.002	32735.81	22479.95	0.014
平均浓度 \bar{x}	31660.48	31143.07	0.002	32729.13	22492.38	0.014
样品标准偏差 S	7.889	107.110	0.000	17.636	40.324	0.000
变异系数 δ	0.025(%)	0.344(%)	0.828(%)	0.054(%)	0.179(%)	0.300(%)

2.3 实际水样的检测

采用在线监测仪器(研制样机)和国标法同时进行 4 种实际水样的比对测试,包括 1) 低浓度水样。如矿泉水,自来水,对低浓度水样的测定可以测试仪器的灵敏度及最低检测限。(2) 中浓度水样。如明湖水,珠江水(猎德段),对流动性的湖泊水及流量大,流动性

好的地表水进行监测,测试仪器在线监测的能力。(3) 高浓度水样。如生活污水,它是氮磷污染的主要来源,对其进行监测可以为各地区,各工厂,企业的污染物排放总量控制提供依据。

由表 3 和表 4 可见,4 个实际水样检测结果监测仪总氮和国标的误差在 $\pm 3\%$ 以内,总磷和国标的误差

在正负 10%以内。检测结果比较理想。

表 3 实际水样的总磷检测结果分析

水样	国标法浓度	在线监测仪器法浓度	误差
自来水	0.01	0.0107	0.07
珠江广州河段水	0.639	0.608	0.04851
明湖水	1.907	1.887	0.01049
生活污水	3.037	2.754	0.09318

表 4 实际水样的总氮检测结果分析

水样	国标法	在线监测仪器法	误差
矿泉水	1.124	1.158	0.030249
自来水	1.814	1.803	0.00606
明湖水	1.907	1.887	0.01049
珠江广州河段水	9.943	9.702	0.02424

2.4 在线监测技术与国家标准方法的比较

如表 5 所示,与现有的总磷总氮国家标准监测方

表 5 总氮和总磷在线监测技术与国家标准方法的比较

Table 5 Comparison between online monitoring technology and national standard method

测定方法	总氮		总磷	
	碱性过硫酸钾消解 (GB11894-89)	研制的在线监测法	磷酸铵分光光度法 (GB11893-89)	研制的在线监测法
消解原理	碱性条件下 $K_2S_2O_8$ 消解	碱性条件下 紫外光- $K_2S_2O_8$ 消解	$K_2S_2O_8$ 或硝酸-高氯酸消解	紫外光- $K_2S_2O_8$ 消解
反应条件	120~124 加热 30(min); 加压至 1.1~1.4(kg/cm ²)	85 加热 15(min); 紫外照射	120 加热 30(min); 加压至 1.1(kg/cm ²)	95 加热 15(min); 紫外照射
测定时间	60(min)	30(min)	60(min)	30(min)
测量范围	0.050~4.0(mg/L)	0.014~5.0(mg/L) 0.014~50.0(mg/L)	0.01~0.6(mg/L)	0.002~2.0(mg/L) 0.002~20.0(mg/L)
检测波长	220(nm); 275(nm)	220(nm)	700(nm)	700(nm)
精密度的	4.8(%)	低档量程: 1.5(%) 高档量程: 0.3(%)	1.5(%)	低档量程: 0.671(%) 高档量程: 0.402(%)
干扰物质	溴离子产生氢氧化物的沉淀	溴离子	在酸性条件下, 砷、铬、硫干扰; 氯离子	氯离子

3 结论

通过设计紫外线加强氧化-消解反应器和 20 通道自动校准与自动进样集成控制系统, 研制成功了可同时适用于地表水和废水总磷总氮在线监测的样机, 该样机的各项技术指标均达到优于国家标准监测方法要求的水平, 使得总磷总氮的检测周期缩短至 30min, 实现了在较低温度和常压条件下水质总磷总氮的快速、安全和稳定的在线自动监测, 具备了良好的市场推广应用前景。

[参考文献]

[1] 程丽巍, 许海, 陈铭达, 等. 水体富营养化成因及其防治措施研究进展[J]. 环境保护科学, 2007, 33(1): 18-21.
Cheng Li-wei, Xu Hai, Chen Ming-da, et al. Review on causes of eutrofication of water body and its control measure[J]. Environmental Protection Science, 2007, 33(1): 18-21(in Chinese)

[2] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 9-29.

法相比, 研制的在线监测技术具有以下优点: (1) 参照国家标准设计了总磷总氮检测方法, 但对检测方法进行了优化和改进, 降低了反应所需温度和压力, 检测时间减短为 30min/样品; (2) 测量范围扩大, 采取了可选择的分档模式, 测量对象既可包括低污染浓度的地表水又可包括高浓度的废水; (3) 整套系统按工业自动控制的要求设计, 采用 PLC 作为核心自动控制器, 充分利用了 PLC 的开发简单、调试方便、扩展性能好等特点, 实现了自动采样、自动检测和数据自动采集。但本系统仍然存在不足之处需要进一步研究, 例如在低浓度范围的测量准确度还不够高, 总氮的空白值偏高; 容易受到溴离子和氯离子等无机离子的干扰; 而且该在线监测系统还需要向高精度、低成本、无试剂等方向进一步的发展。

Xi Dan-li, Sun Yu-sheng, Liu Xiu-ying. Environment Monitoring[M]. Beijing: High Level Education Publishing Company, 2004: 9-29, in Chinese)

[3] 孙宗光, 陈光, 齐文启, 等. 总氮、总磷自动监测仪的进展[J]. 现代科学仪器, 2003, 5: 12-17.
Sun Zong-guang, Chen Guang, Qi Wen-qi, et al. Research progress of the online monitoring technology for total phosphorus and total nitrogen [J]. Modern Science Instrument, 2003, 5: 12-17(in Chinese)

[4] 齐文启, 陈光, 孙宗光, 等. 总氮、总磷监测中存在的有关问题[J]. 中国环境监测, 2005, 21(2): 31-35.
Qi Wen-qi, Chen Guang, Sun Zong-guang, et al. Some problems existed in the monitoring for total phosphorus[J]. Chinese Environment Monitoring, 2005, 21(2): 31-35(in Chinese)

[5] 惠鸿忠. 利用 VC++6.0 实现上位机与 PLC 的串行通信[J]. 微计算机信息, 2005, 21(12): 47-49.
Hui Hong-zhong. Series communication technology between upper computer and PLC by using VC++6.0[J]. Microcomputer Communication, 2005, 21(12): 47-49(in Chinese)