

一种用于光度法水质在线分析仪的温度自适应算法

杨凯¹, 曹妮妮², 严百平²

(1. 中国环境监测总站, 北京 100012; 2. 深圳朗石生物仪器有限公司, 广东 深圳 518067)

摘要: 分光光度法是用来测量待测物浓度的一种分析方法, 在测量过程中, 温度是影响测量结果的一个重要因素, 提出了一种用于光度法水质在线分析仪的温度自适应算法, 在 0~40℃ 的温度范围内, 浓度和吸光度的相关性系数都可以达到 0.999 以上, 测量准确性可提高 10%。

关键词: 分光光度法; 温度; 在线分析

中图分类号: TG115.3

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2013)-03-0024-03

A Self-Adaptive Algorithm for Avoiding Temperature Impact in Spectrophotometer

YANG Kai¹, CAO Ni-ni², YAN Bai-ping¹

(1. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 10012, China; 2. Shenzhen Labsun Bio-Instrument Inc., Shenzhen, Guangdong 518067, China)

ABSTRACT: Spectrophotometry is one of traditional methods for analyzing the concentration in samples. Normally variations of temperature will impact on the test result. An innovative self-adaptive algorithm for avoiding temperature impact is introduced here and relative coefficient is improved to be over 0.999 and accuracy is increased by 10% from the test result based on this algorithm.

KEY WORDS: Spectrophotometry; temperature; Online Analyser

0 引言

水是一切生物体所必须的基本物质, 是人类生存的重要环境因素。由于人类生产、生活产生的各种废弃物进入水体, 造成污染, 危害水生资源和人类健康, 水环境污染已成为当今世界面临的主要环境问题之一。目前, 测量水中待测物的方法主要有分光光度法、溶出伏安法、示波极谱法、原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等。这些分析方法中, 原子吸收分光光度法和分光光度法以其检测灵敏度高, 重现性好, 样品处理简单成为水质测量中的标准方法。其中分光光度法具有样品处理简单, 快速、准确、选择性高等优点, 目前在线的分析仪器中多采用分光光度法作为测量方法。

在实际操作过程中, 无论是绘制标准曲线, 还是测定样品, 都存在因温度变化引起分光光度法测量的稳定性问题^[1,2]; 温度不同(如一年四季温差变化)致使显色反应达到最大显色所需时间的不同, 分光光度法只有在显色反应达到最大显色时测量其吸光度, 才能确保标准曲线具有良好的线性相关性, 才有利于提高样品测量的准确度, 从最大显

色时吸光度值来分析, 温度每变化 5℃, 将使总磷的吸光度产生 10% 左右的变化^[3-7]。为了解决温度对测量的干扰, 大部分的方案采用了保持测量仓恒温的解决方案^[8,9], 采用恒温的解决方案可以较好地解决测量时温度对测量结果的干扰, 但是增加了设计的成本。笔者分析了分光光度法测量中吸光度随温度的变化数据, 提出了自适应解决温度对吸光度的修正方案。

1 方法原理

分光光度法是利用物质分子对光的选择性吸收进行定量测定的分析方法。根据朗伯-比尔定律, 许多物质的浓度都可以通过测量吸光度的方法进行测定。特别是有些物质的摩尔吸光系数 ϵ 比较大, 因此分光光度测定的灵敏度比较高, 适合于微量分析。由于温度是影响测量结果的重要因素之一, 通过实验测定出在每一个温度点吸光度和浓

收稿日期: 2012-07-31

作者简介: 曹妮妮(1976—), 女, 工程师, 硕士, 从事水质监测研究工作。

度的相关性,通过数据拟合处理以消除温度的影响。

该方法的实现基础如图1所示:在分析室中有一个温度传感器,进行吸光度反应的过程中该温度传感器实时记录分析室的温度,仪器根据温度传感器记录的分析室温度,自适应调整显色反应中标准曲线的系数。

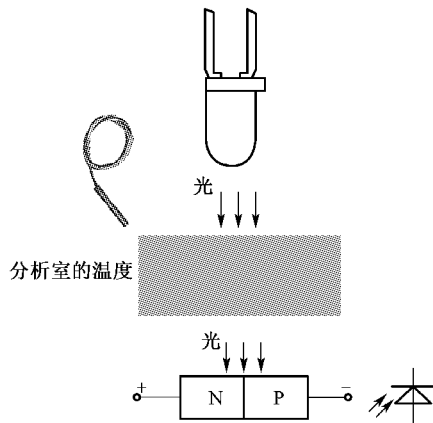


图1 分析室温度监控

2 实验过程

温度的高低会影响水样的分子运动和化学反应,特别是原子外层电子更易受温度的影响而发生吸收光谱的转移。因此笔者针对温度对镍离子测量的影响,做了详细的实验研究。因为在线镍离子分析仪的工作环境温度通常为1~50℃,所以本实验只在此温度范围内进行研究。

2.1 实验部分

2.1.1 仪器

上海精科 UV759S 紫外-可见分光光度计、深圳朗石 PhotoTek 6000 镍离子在线分析仪。

2.1.2 试剂

深圳朗石 PhotoTek 6000 镍离子在线分析仪配套试剂。

2.1.3 实验方法

温度设定:控制室温与实验温度相差在1℃内,分别在5,10,15,20,30,35,40℃的实验温度时测量;

浓度点选择:选择覆盖基本量程范围的浓度点:0.06,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 mg/L;

测量方式:用紫外分光光度计在每一个温度点下测量系列浓度的吸光度,测量3次,计算其平均

值;用 PhotoTek 6000 镍离子在线分析仪在每一个温度点下测量系列浓度的吸光度,测量3次,计算平均值。

2.2 温度对标准曲线的影响

不同温度下,吸光度和浓度的测量结果如下(采用紫外-可见分光光度计测量):

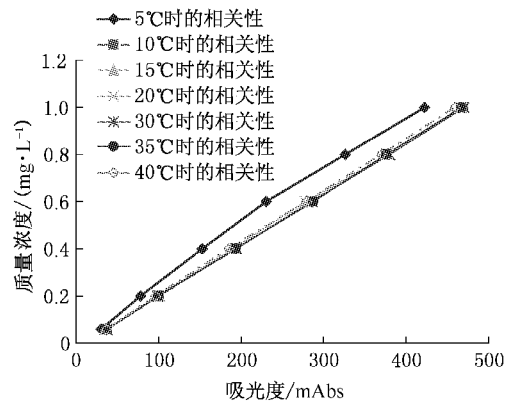


图2 不同温度下吸光度和质量浓度的相关性曲线

2.3 自适应温度调整算法

根据图2,在温度范围10~40℃之间时,浓度和吸光度呈现较好的线性,在5℃时吸光度与浓度不再呈现线性,所以若是用相同的线性拟合方式,会造成测量结果的偏差超过10%。在新算法中,提出对吸光度和浓度的拟合算法通过以下方式计算。

$$y = a \cdot x_1^3 + b \cdot x_2^2 + c \cdot x + d \quad (1)$$

$$y = a \cdot x + b \quad (2)$$

对于温度在5℃时,采用三阶拟合,当测量温度处于10~40℃之间时,采用一阶拟合,并采用最小二乘估计求解拟合曲线。对于在0~40℃的温度范围中镍离子的测量,可用至少两条相关性曲线如下图3、图4所示。

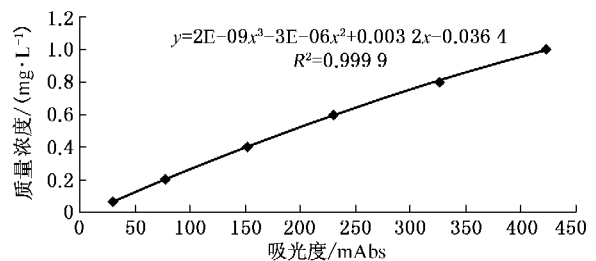


图3 5℃时质量浓度和吸光度的相关性曲线

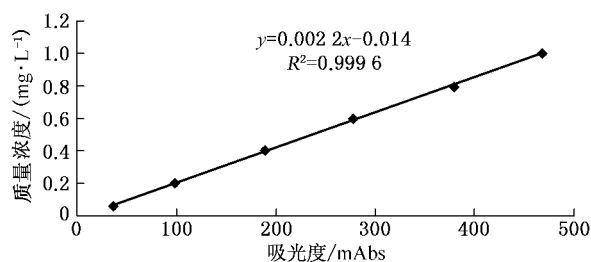


图4 20℃时质量浓度和吸光度的相关性曲线

2.4 温度自适应调整算法在在线仪器上的应用

以 PhotoTek 6000 镍在线分析仪为应用范例,将此算法应用于在线监测设备,分别在室温为 1, 19 和 37℃ 时进行测量,测量结果见表 1。

表1 不同温度下测量结果

| 温度 | 质量浓度/(mg·L ⁻¹) | | | | | | | | |
|-----|----------------------------|-------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| | 标品浓度 | 测量结果 | 相对误差 | 标品浓度 | 测量结果 | 相对误差 | 标品浓度 | 测量结果 | 相对误差 |
| 1℃ | 0.07 | 0.068 | 2.86% | 0.5 | 0.49 | 2.00% | 0.9 | 0.90 | 0.00% |
| 19℃ | 0.07 | 0.07 | 0.00% | 0.5 | 0.51 | 2.00% | 0.9 | 0.88 | 2.22% |
| 37℃ | 0.07 | 0.069 | 1.43% | 0.5 | 0.50 | 0.00% | 0.9 | 0.89 | 1.11% |

3 结论

分析了光度法测量中吸光度受温度的影响原因,提出了在基于温度的自适应调整标准曲线的温度自适应调整算法,根据测量时分析室中的温度,选择合适的标准曲线进行浓度的计算,消除温度对吸光度的影响,从而得到更为准确的浓度值。以光度法为技术原理的水质在线监测设备在使用中环境温度可能会超过 40℃,或者在测量水体中的总

量时需要进行消解,消解后的温度会超过 40℃,这也带来了测量中显色条件的差异,采用这种温度自适应调整算法,也可解决由环境温度或者消解温度差异带来的测量误差。

[参考文献]

- [1] DANNY C R, DAVID B, FRANK M, et al. Evaluation of the long-term repeatability of reflectance spectrophotometers [J]. Original Research Article Analytical Spectroscopy Library, 1995 (6):137-153.
- [2] LIANG Y L, YUAN D X, LI Q L, et al. Flow injection analysis of nanomolar level orthophosphate in seawater with solid phase enrichment and colorimetric detection [J]. Original Research Article Marine Chemistry, 2007,103:122-130.
- [3] JENS T, GUENTHER P, JOHANNES R, et al. Automated Water Analyser Computer Supported System (AWACSS); Part II: Intelligent, remote-controlled, cost-effective, on-line, water-monitoring measurement system [J]. Original Research Article Biosensors and Bioelectronics, 2005,20:1509-1519.
- [4] 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.
- [5] 刘科余,王冰峰,穆秀圣.温度在紫外法测量 COD 中的影响研究[J].光学仪器,2009,31(2):5-8.
- [6] 黄伟达.影响可见分光光度法显色反应因素探析[J].现代测量与实验室管理,2007(2):15-17.
- [7] AZZARO F, GALLETTA M. Automatic colorimetric analyzer prototype for high frequency measurement of nutrients in seawater [J]. Original Research Article Marine Chemistry, 2006, 99:191-198.
- [8] 马树方.分析仪器原理与应用[D].华东化工学院,1987:187-189.
- [9] 在线铜分析仪说明书[Z].美国哈希公司.
- [10] 王松桂,史建红.线型模型引论[M].北京:科学出版社,2005:147-164.

投稿须知

为提高编辑部工作效率,缩短稿件审改周期,《环境监控与预警》编辑部在线采编系统现已启用,投稿时,请作者进入《环境监控与预警》编辑部网站(<http://www.hjjkyyj.com>)。首先注册用户名,填写相关信息后登陆,按页面提示要求进行投稿及查询。谢谢合作!

《环境监控与预警》编辑部