

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192636.2

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996 年 7 月 10 日

G01N 21/33

[22]申请日 94.6.28

[30]优先权

[32]93.6.29 [33]SE[31]9302242-4

[86]国际申请 PCT/SE94/00605 94.6.28

[87]国际公布 WO95/01560 英 95.1.12

[85]进入国家阶段日期 95.12.29

[71]申请人 特卡特公司

地址 瑞典霍格奈斯

[72]发明人 B·卡尔博格

M·卡尔松

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

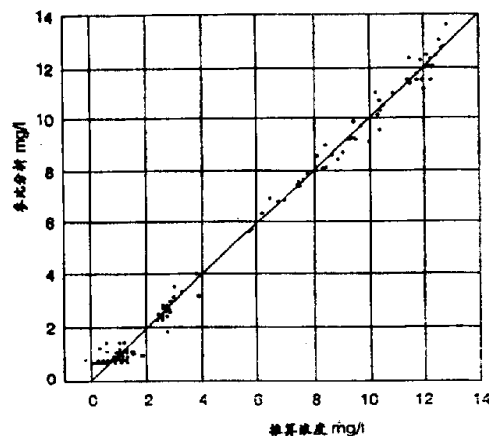
代理人 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 测量用于对含水悬浮液鉴定和分类的化学和物理参数的方法

[57]摘要

本发明涉及一种测定各种水类型和水悬浮液(例如废水、工艺水和海水/湖水)中的化学物质含量和物理和化学特性质量参数的方法以及一种对样品进行分类的方法,这两种方法基于(a)所述样品未过滤;(b)在紫外和可见电磁波区间的若干分散的波长对样品进行分光光度吸光度测定;(c)在一次大范围的校准过程中,对于大量的含有一种已知化学成分和已知的物理质量参数值的水溶液在紫外和可见电磁波区间的若干分散的波长已经完成分光光度检测;(d)借助于不完全最小二乘法(PLS)模式的算法对根据(b)和(c)所获得的所有数据以及描述在校准过程中所使用的水溶液的已知化学成分的数字参数一起进行数理的一统计学的处理。



权 利 要 求 书

1. 单独或共同测量含有悬浮物质和颗粒的水样中的下列化合物的含量的方法,所述化合物包括硝酸盐、铁、铵、磷酸盐、总氮和总磷,其特征在于

(a)该样品不进行过滤;

(b)对该样品在紫外和可见电磁波区间的若干分散的波长进行分光光度的吸光度测量;

(c)在一次大范围校准过程中,已对大量含有一种已知化学成分的水溶液在紫外和可见电磁波区间的若干分散的波长进行过分光光度测定;以及

(d)借助于不完全最小二乘法(*PLS*)模式的算法对根据(b)和(c)所得到的所有数据以及描述该校准过程中所使用的水溶液的已知化学成分的数字参数一起进行数理学的一统计学的处理。

2. 单独或共同测量含有悬浮物质和颗粒的水样中的下列物理的和化学的特性量的方法,这些物理的和化学的特性包括:浊度、化学需氧量(*COD*)和生物需氧量(*BOD*),其特征在于

(a)该样品不进行过滤;

(b)对该样器在紫外和可见电磁波区间的若干分散的波长进行分光光度吸光度测定;

(c)在一次大范围校准过程中,已对大量具有已知物理和化学特性的水溶液在紫外和可见电磁波区间的若干分散的波长进行过

分光光度测定；以及

(d) 借助于不完全最小二乘法(*PLS*)模式的算法对根据(b)和(c)所得的所有数据以及描述该校准过程中所使用的水溶液的已知的物理和化学特性的数字参数一起进行数理学—统计学的处理。

3. 根据权利要求 1—2 之中任意一项的方法，其特征在于 *PLS* 模式被主成分回归(*PCR*)模式算法取代。

4. 根据权利要求 1—2 之中任意一项的方法，其特征在于 *PLS* 模式被神经网络算法取代。

5. 根据权利要求 1—4 的方法，其特征在于将标准量的水样连续地或间断地被放入分光光度检测器中。

6. 根据权利要求 1—5 的方法，其特征在于分光光度测量池被放入样品中并且借助于光导纤维与测量主机连通。

说明书

测量用于对含水悬浮液鉴定和分类 的化学和物理参数的方法

本发明涉及一种测量废水、工艺水、海/湖水等中的化学物质含量和化学和物理特性的质量参数的方法。这样的质量参数的例子包括硝酸盐、铵、正磷酸盐、总氮、总磷和铁的含量以及化学需氧量(COD)和浊度。此外,本发明还涉及一种含水悬浮液的分类方法。借此,采集和分析从已知的类型和种类的含水悬浮液获得的数据,此后,可以根据测量值确定未知样品是属于已知种类之中的某一种或某些种。与已知种类图的偏差也可被记录。

例如,为了监测各个净化阶段的效果在例如废水的净化过程中定期测量某个量和一些质量参数。特别令人感兴趣的是硝化和脱氮阶段过程中的硝酸根和铵的量的测量值。在硝化阶段过程中,借助于通过水泵入的空气将氨氧化成硝酸盐,借此,空气中的氧引起了氧化反应。在脱氮过程中,硝酸盐被转化成氮气,在这个过程中,由细菌产生的酶对这个转化反应起了催化作用。因此,需要使细菌能在一种碳的高能环境中,例如,在一种含有有机碳的淤泥中,或者在通过加入(例如)甲醇或乙醇形成的这样一种环境中起作用。

化学和物理参数的离线和在线测量通常是有区别的。样品在离线测量时被收集在为此而指定的容器(通常是瓶或管)。这些被采集

的样品的准确测得的量随后由分析化学工作者用手工进行处理，就这样仔细地过滤、加入选择性试剂、混合、加热、将混合物转移到检测池中，通过代入与预先完成的校准和示值有关的读数计算该量并报告结果。可以对这个逻辑链的某些部分进行自动化处理。在某些自动化离线分析仪中，分析人员所必须做的唯一的事情就是将样品放入一个采样—变换器(Sample—Changer)中，此后就可以自动进行前面所述的工作链的某些部分或其全部。然而，所有离线检测的特点在于采集样品本身并将它们转移到任何类型的一个分析器/检测器中的工作需要由人来完成。然而，在在线测量中，该方法暂时地或永久地与这样一种检测器连系在一起，在这种检测器中可以实现对各种工艺参数的连续的测定。这种测定可以完全自动进行而无人工因素。

在市场上可买到的硝酸根和铵指示器通常是基于电化学测量。对于硝酸根真正有效的是检测硝酸根选择电极和参比电极之间的电动势(e 、 m 、 f)。具有良好选择性能的硝酸根离子选择电极的一个例子公开于英国专利 GB1, 565, 988 中。样品溶液中硝酸根含量可以通过测量若干个含有已知量的硝酸根的溶液中的 e 、 m 、 f 而后再测量样品溶液中的 e 、 m 、 f 的方式加以计算。这个方法并非没有缺陷。硝酸根选择电极的膜对于由持续地搅拌或持续地通过样品和标准溶液的液流而引起的化学损耗所导致的沉积物和功能性异常形式的破坏作用敏感。此外，在样品基体中出现阴离子(例如氯根)也干扰测量，这必须在电极系统的校正过程中加以补偿。瑞典专利 SE900 3014—9 公开了用于克服某些但不是全部的以上所述问题的方法和装置。

对于铵真正有效的是在对样品进行某种处理之后进行电化学测量。通过将 PH 值提高到最好是超过 11.5 的一个值将铵离子转化为气态氨。这是通过加入氢氧化钠实现的。氨电极在其测量部分常有一层氨可通过其向内扩散的气体选择性膜。在该电极内部有一个其表面上涂有弱缓冲溶液的 PH 敏感玻璃膜。当气态氨被缓冲溶液吸收时,重新形成铵离子导致缓冲剂的 PH 值变化。利用一个玻璃电极和一个参比电极按照与普通 PH 测量(直接电位测定法)相同的原理用电化学方法测量 PH 值的变化。关于所述铵电极的工作模式和性能特征完整的公开内容可参考一些杂志和产品数据手册,例如“*Potentiometric Gas Sensing Electrodes*”, IUPAC, *Selective Ion — Sensitive Electrodes*, Cardiff, 1973, Butterworths, ISBN 0408705620, P573 (作者 J. W. Ross, J. H. Riseman 和 J. A. Krueger)。

还有另外一种类型的市场有售的硝酸根指示器,即基于 UV 测量的那些指示器。硝酸根离子在紫外区显示出典型的吸收特性,在大约 205nm 处具有最大吸光度。测定在一个波长处或多个单独的波长处的 UV 吸光度,而后就可以直接将测得的吸光度与样品中硝酸根的含量建立关系式。这种测量要求样品中没有可吸收或反射高能量的 UV 辐射的物质和颗粒。即使因为不能进行可靠的数量测量从选择性方面看来并非没有缺陷,也可以很容易地测量出硝酸根含量的明显变化。德国专利 DE3324606A1 公开了基于 UV 测量的具有代表性的测量仪器的原理和功能。

O. Thomas 等在一科技期刊出版物 (*Fresenius' J. Anal. Chem.* 338:234—244,1990),中指出如何通过增加进行吸光度测量

所在的 UV 区之内的波长数量克服某些涉及变化的本底吸光度的问题,如对于以上 UV 方法所证实的那样。公开的内容还包括关于如何用数理方法估计不同的 UV 吸收化合物各自对所测定的总 UV 吸光度的影响的可能性。作者还提供了一些有关如何测定硝酸盐和铬酸盐含量的例子。即使与本底吸收化合物有关的所有问题都没解决,与仅在少数几个波长下的测量值相比较,利用这个方法也能使结果得到改善。虽然还讨论了测定化学需氧量(COD)和生物需氧量(BOD)的可能性,但是没有公开令人信服的测量结果,在测量硝酸根过程中必须首先记录对于一个标准溶液($5\text{mg NO}_3^-/\text{升}$)在 $205-250\text{nm}$ 区间的完整的测量光谱。除此之外,样品的预处理并不是必须的,但对于带有高含量的悬浮物质的样品参考方法和公开方法之间的一致性被降低了。此外,某些样品基体需要一些改性标准溶液。然而,在进行 UV 测量之前,铬酸盐的测定总需要加氢氧化钠,以便得到 $9.0-9.5$ 区间的 PH 值。所公开的方法只允许在一个时刻测定一个单一参数并且没有能力自身指示在样品成分中由于存在无关的 UV 吸收化合物而引起的偏差。

O. Thomas 等人在他们的数学模型中预先假定由于存在 UV 吸收化合物和粒子所引起的所有干扰在所有样品中同样地影响 UV 吸光度的记录值—一个可能很成问题的假定。对于每次硝酸根测定要记录 45 个波长范围为 $205-250\text{nm}$ 区间的吸光度值。如果将所记录吸光度值标绘成波长的函数,那么就得到一条曲线,假定可以用一个多项式描述。通常,四级多项式足以用来描述本底吸光度。Thomas 的方法不能用于测定无关的化合物并且对于未经处理的样品只能用于测定硝酸根。

B. J. Beemster 和 K. J. Schlager 业已公开了一种借助 UV 测量来测定硝酸根的在线方法(*American Water Association, Water Quality Technology Conference, November 10 — 14, 1991, Orlando, Fl, U. S. A*)。该测量方法的原理可以说是以上所参考的 O. Thomas 的方法的改进。在测定一个样品的过程中, 在 200—800nm 的波长范围内同时记录 1024 个吸光度值。而后使用化学统计学计算法。在第一阶段选择了某些波长。而后对吸光度值进行预处理, 接下去进行回归和判别式(*discriminant*)分析。将推算值与人工编制的值比较并且选择初级的预处理—分析处理组合, 即可以给出起码的精度的组合。总共使用 30 个标准溶液, 这些溶液中的硝酸根含量在 0—500ppm 范围内, 其中 26 个校准溶液相当于一个所谓的测量组(*learning set*), 其余 4 个相当于一个测试组。对于浓度在 40—500ppm 的硝酸根来说, 据说推算误差小于 1ppm。此外, 作者还给出这样的结论, 即分析所使用的最大值的波长范围为 220—250nm。据说进一步研究工作的任务是利用尽可能少的标准溶液检测水样的另外一些参数。

还是这些作者在 *Chem ScanTM UV—6100* 分析仪(*Biotronics Technologies, Inc. , Waukesha, WI 53186, U. S. A.*)的产品数据手册中指出, 还可以使用与测硝酸根所使用的技术相同的技术来测定铁。据说测定数目为 256 个, 而波长的区间为 200—250nm。在产品数据手册中没有给出除“化学统计学”之外的任何严格的计算方法。也没有给出所需要的测量次数。

美国专利 5,242 602 公开了对以上所公开的方法的进一步的发展, 但除去目前所测定的物质是涉及各种类型的加到水溶液中的

活性化学添加剂的所谓特性指示剂之外基本上没有新内容(见美国专利 5,242,602 的第 4 栏第 55 行)。这些物质在 UV 和可见光光谱范围内具有典型的吸收特性。吸光度测定是在 200—2500nm 的波长范围内在不含粒子的均质溶液中进行的。校准是在使用已知量的这些特性指示剂所制备的溶液中进行的,而测试量的计算是利用化学统计法。因此,该发明是建立在已有技术基础和很早就公开的用于除去特性指示剂之外的几种物质一种计算方法的基础之上。

在美国专利 5,242,602 中并没有仔细讨论过的一个问题就是可以在未知样品中引起本底吸光度偏差的粒子或化合物的问题。当讨论基体干扰时,其作用是用“本底”这个词来表达,并且清楚地公开进行定量的一个条件就是特性指示剂吸收波长光在范围 200—800nm(第 5 栏,第 8 行)。对通过沉积损失的特性指示剂的问题作了一定程度的讨论,而关于非物质的或含颗粒的样品却什么也没有提到。

已公开的国际专利申请 WO 92/16828 公开了一种用于测定水样中的有机物质(最好是污染物)的测量仪器和一种关于如何完成这一些测定的方法。这些测量是在一些处在紫外区的分散的波长下进行的。利用在可见光区域的单独的测量值对样品的固有吸光度进行补偿。此外,样品的浊度是通过利用在 90°角的常规检测在红外光谱区进行浊度测定来进行补偿的。在每次测定之前最好将样品过滤。在 UV 区记录的样品吸光度根据可见光固有吸光度和浊度加以修正。而后,经过修正的吸光度值就直接与样品的 BOD(生物需氧量)、COD(化学需氧量)和 TOC(总需氧量)有关。并没有讨论这是如何进行的,但有理由相信存在线性或接近线性的经验关系

式。在这份专利申请中没有讨论化学统计学计算方法。

测量总磷和总氮需要取样和多方面的样品处理使得就地连续地记录这些参数是不可能的。这些分析工作通常是在实验室进行，并且可以在采样之后数个小时之内报告试验结果。用于在线测量的可靠的设备在此未提及。

本发明的任务是提供一种用于解决以上所公开的许多问题的方法。令人意想不到的显示出，作为一个整体的所记录的试验结果可以借助于对该样品溶液单个的直接测量用数理方法加以处理，结果可以同时测定几个质量参数。

根据本发明的方法的主要部分是同时在紫外和/或可见光谱之中的几个波长上完成吸光度测量。适合于此目的分光光度计多年来一直可以从市场上买到并且对于分析化学工作者来说是众所周知的。然而，所获得的实验结果主要通过选择一种或几种特定的波长被用来测定单独一种物质的含量。剩余吸光度值在某些情况下可以用于修正非特定本底吸光度的偏差。预计在样品基质中偏差校小时，这个方法可以在有限的程度上加以应用。美国专利 4,247,773 公开了如何通过红外光谱之内在两个选定的波长区间测定吸光度以测定牛奶中的脂肪含量，在这两个波长区间之中，一个波长区间是用作参比。由于吸光度是可叠加的，已成功地进行了若干次试验以测定在一个样品中的几种化合物的含量。每一种化合物都提供了本身在某个波长处的特定的吸光度，并且当记录由样品中所包括的化合物的相应的吸光度值构成一系列吸光度值时，可以通过解可以编制的方程组确定相应化合物的含量。如以上公开的那样，(DE 3324606 A1, O. Thomas 等人, B. J. Bremster 和

K. J. Schlager) 多重线性回归法(MLR)业已被用于此目的。该方法显示出样品溶液正好只含有那些作为测定对象的化合物,并且如果在样品溶液中出现于所使用的那些波长处有吸收的未知物质的话,那么得到的是该量的错误值。

多重线性回归法推测,被测定的这些量是不相关的,它们通常不是这样。这可以解释在解决取自废水净化厂的水样的含量测定问题时所获得的成就十分有限的原因。对样品溶液中含量的更为准确的估计的基础是通过对被记录的所有数据进行数理—统计处理并继之以借助于所谓正交的并且完全不相关的潜变量(Latent Variables)描述该量而建立起来的。一种可以用于此目的模式即所谓不完全最小二乘方法(*partial Least Square*) (PLS)。例如,在“*Multivariate Calibration*” by H. Martens and T. Næs, J. Wiley & Sons Ltd. 1989 之中提供了对 PLS 模式的综述。

一个可供选择的数理—统计模式是主成分回归法(*Principal Component Regression*) (PCR)。有关这种模式的描述见下书:“*Chemometrics Tutorials*”, D. L. Massart 等著, Elsevier 1990 出版。在这里所记录的所有的数据也进行了处理,在其中它(被记录所有的数据)可以借助于所谓的正交的并且完全非相关的潜在变量加以描述。从被记录的数据量作出推测的进一步的可能性是所谓的神经网络。

PLS, PCR 和神经网络业已成功地被用于与红外区(NIR—近红外)之内的任意测量相组合。美国专利 4,800,279 公开了如何测定各种物理量,例如对于烃类的混合物。NIR 法对于水溶液和对于测定营养盐的含量上没有成功,并且在所述专利中没有报告有用

的结果。水和二氧化碳带来了一些难以克服的问题,美国专利 5,121,337 公开了一个修正光谱数据的方法。到目前为止,始终没有报导过有成功地将 *PLS* 和 *PCR* 用于在本发明中公开的那种类型的水样中的例子,这可能是由于在该样品中带有粒子的问题。业已尝试过将 *NIR* 用于这样的水样,但是 *NIR* 给出了这样的无意义的光谱信息,所谓无意义指的是不可能作出评价。因此,美国专利 4,800,279 没有解决根据本发明确定的分析问题。欧洲专利申请 0404562 也公开利用 *NIR* 和 *IR*(中红外)测定样品中的各种参数,在这种情况下,使用的是专门的生物样品。所述的欧洲专利申请的发明根据前述理由对于本发明准备要使用的样品是不起作用的。正是这样的组合,即未过滤样品/在 *UV*/可见光区域几次光谱测量—*PLS*/*PCR*/神经网络—用具有已知变量值的样品校准,给出了本发明的最佳特性,并且这没有在任何引证的参考文件中被公开。

现在将对本发明进行详细地说明,并且公开若干实施例和试验结果。根据本发明的方法是针对分散的和人工采集的样品详述的,但是该方法并不限于按照这种方法采集的样品并且对于就地连续测量意见还不一致。这种光学测量可以考虑到后一种类型的测量借助于光学纤维以合适的方式完成。光源和光检测器可以设置在距待测物一定距离的位置上,即距设置水样处有一定距离的位置上,而测量池被放在水样中。这样,将样品供给测量装置可以完全自动进行。测量装置借助于一根或多根光导纤维从光源接收光。未被样品吸收的光按同样的原理返回光检测器。

在校准过程中对于含有已知量的或测得量的硝酸根、铵、正磷酸根、总氮、总磷、铁、*COD*、浊度等的样品在波长范围 190—820nm

之间按照 2nm 的间隔记录吸光度数据。空气或蒸馏水可以用作参比。类似于此用于校准的样品数最好超过 100 个,此外该样品对于待研究的条件来说应该是典型的。样品最好按照这样的一种方式选择,使得可以避免太多的样品具有几乎相同的组成。由权威的实验室所采用的标准方法业已被用来获得在该样品中的所述的已知量和该样品的测量。

对于未过滤的来自几个废水净化工厂试样(空气或水用作参比)在测量过程中采集吸光度数据,借此,根据 *PLS*、*PCR* 或神经网络之中任一种模式进行处理。

图 1 示出利用标准程序(参比分析)测出的来自一个净化厂的水中的硝酸根含量与借助于 *PLS* 模式(*PREDICATED CONC.*)推测的硝酸根值之间的相关性。业已对于未过滤的水进行过吸光度测量。样品来源于废水净化厂中的三个取样点:从具有低含量的硝酸根和高含量的悬浮颗粒的引入水、从中间槽和从具有比引入水更高含量的硝酸根和在其中悬浮粒子的含量被大大降低的引出水。某些样品是被立即分析的所谓 24 个小时样品,而所谓一周样品要加硫酸防腐以便抑制细菌活性。这样两种类型的样品业已在校准过程中使用,每一种类型样品的数量大致相等。如同所看到的那样,获得了良好的相关性。

图 2 示出了对于铵的相应的相关性,图 3 示出了对于铁的相应的相关性以及图 4 示出了对于总磷的相应的相关性。

为进行化学分析和为了根据本发明进行分析和处理所采集的水样根据在废水净化厂中的取样点分类。借此对三类样品进行研究:引入水、中间槽水和引出水。在校准以后业已对未知样品进行

分级(例如, 见 *H. Martens* 和 *T. N s*)。在图 5 中给出了校准结果。可以借助于转换成为非相关潜变量的方式由光谱学数据和从参比分析得到的数据计算出来的主成分 1 ($PC: 1$) 被标绘在 X -轴上, 而主成分 2 ($PC: 2$) 也可以这样计算出来, 标绘在 Y -轴上。三种类型很容易区分开: ▲表示代表引入水的样品, ●表示代表中间槽水的样品以及 ■表示代表引出水的样品。在根据以上公开的方法记录了吸光度值和处理数据之后, 可以将未知样品归类于这三类之中任何一类中。只要在模式中完成转化成潜变量, 该方法就可以建立在另外一些数理—统计学模式基础上。

图 6 示出含有较少量的硝基苯的样品不可能归于这三类之中的任意一类中, 并且因为这个理由可以被认为是发散的(在图的右下角上被围起来的那些点)。

重要的是要注意到以上所给出的例子被限于与废水净化厂有关的含量测定和分类, 但要注意到评价包括取自几个不同的净化工厂的水样。利用从单独一次测量得到的光谱数据完成所有的被测含量以及进行分类也是重要的。此外, 对具有高含量的悬浮物质和颗粒的样品溶液没有进行过滤。

图. 1

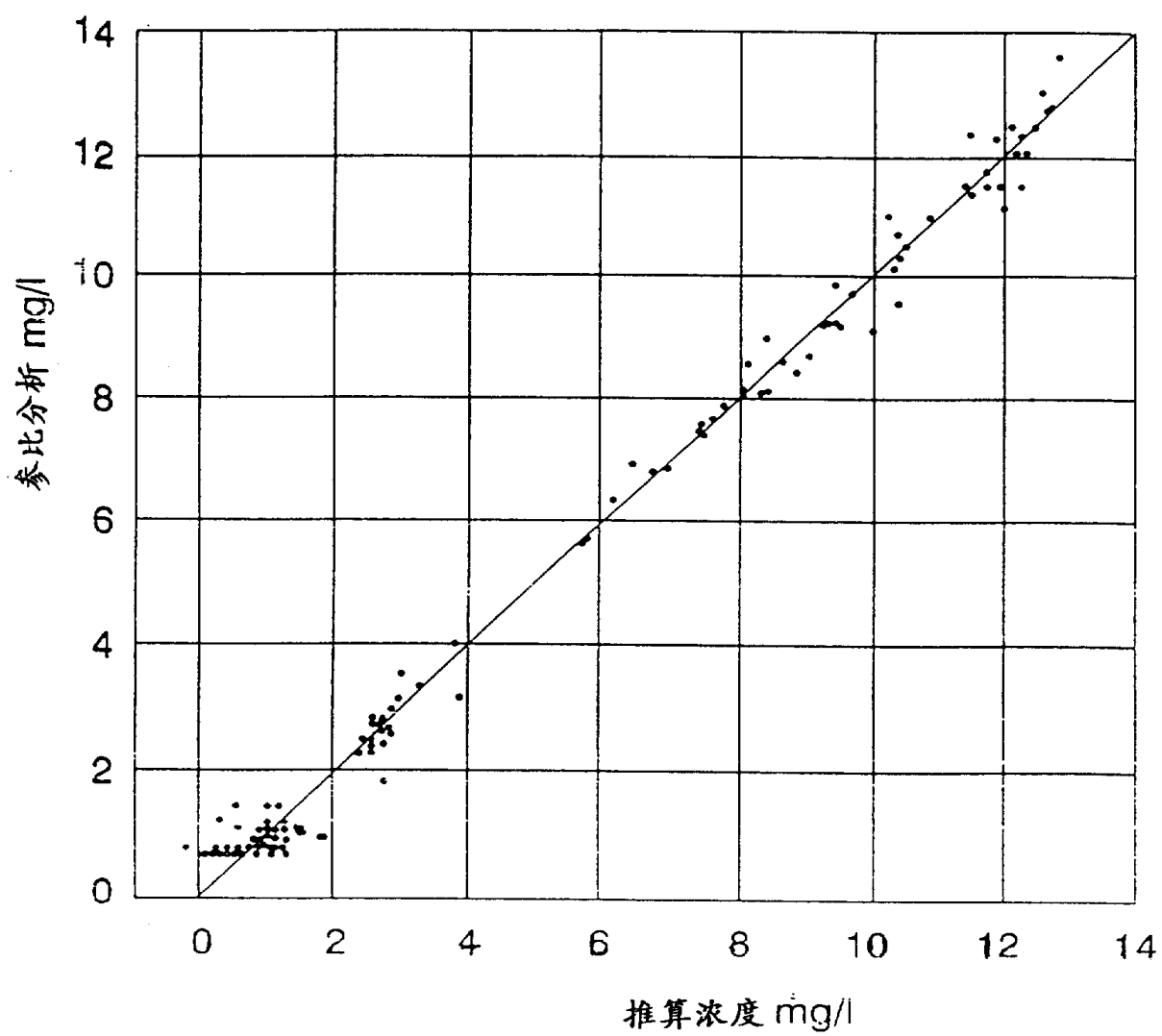


图. 2

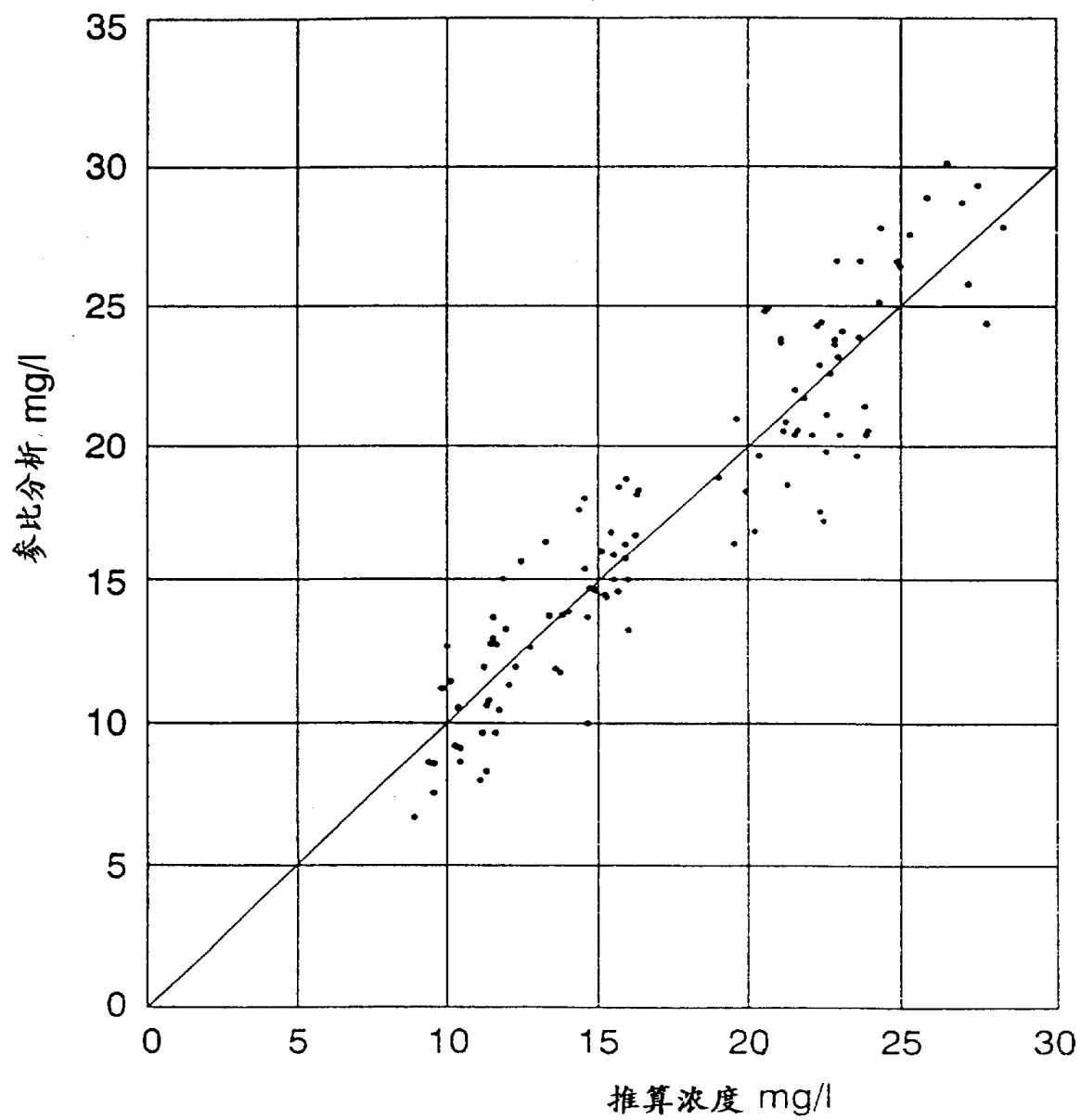


图. 3

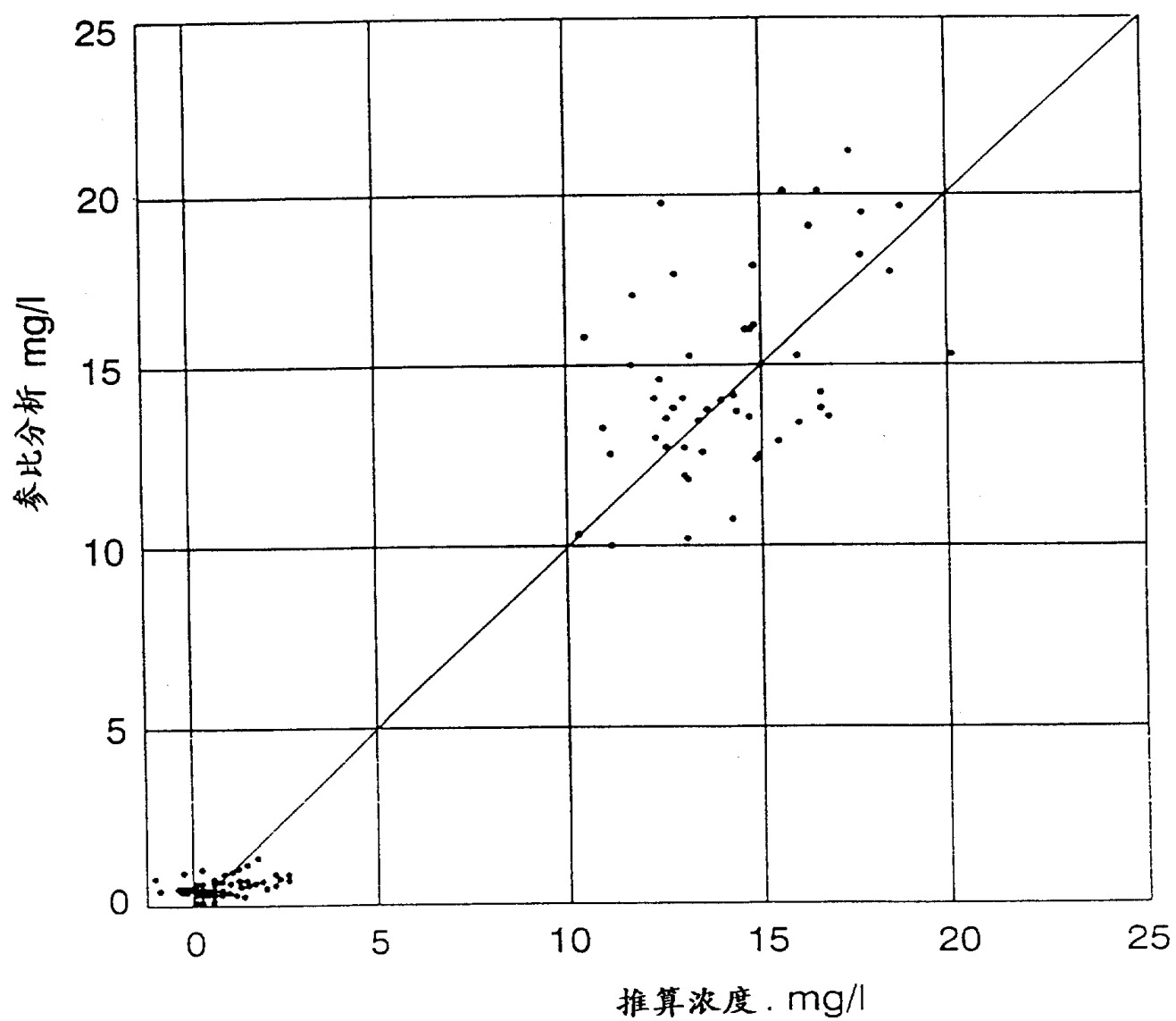


图. 4

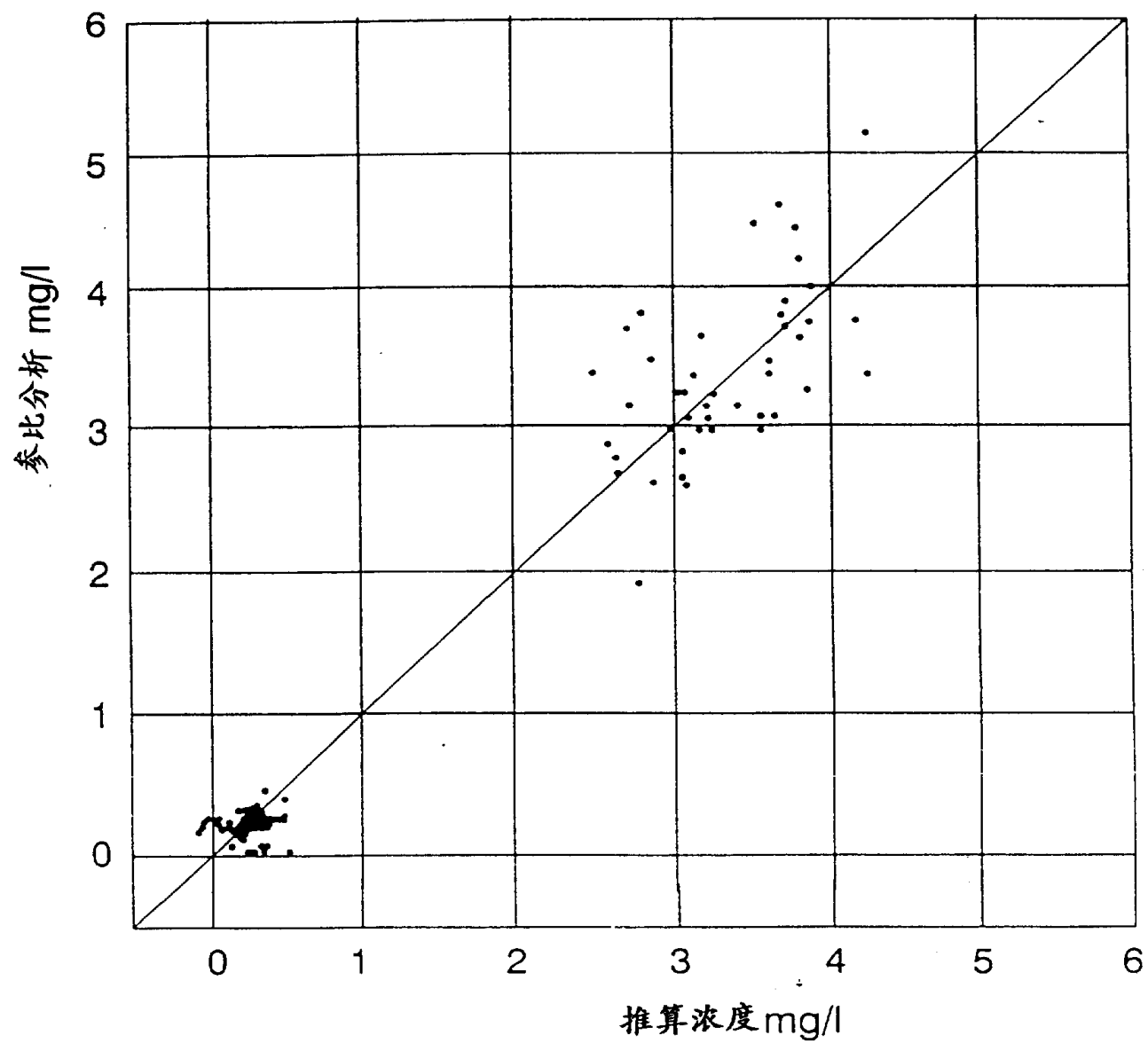


图. 5

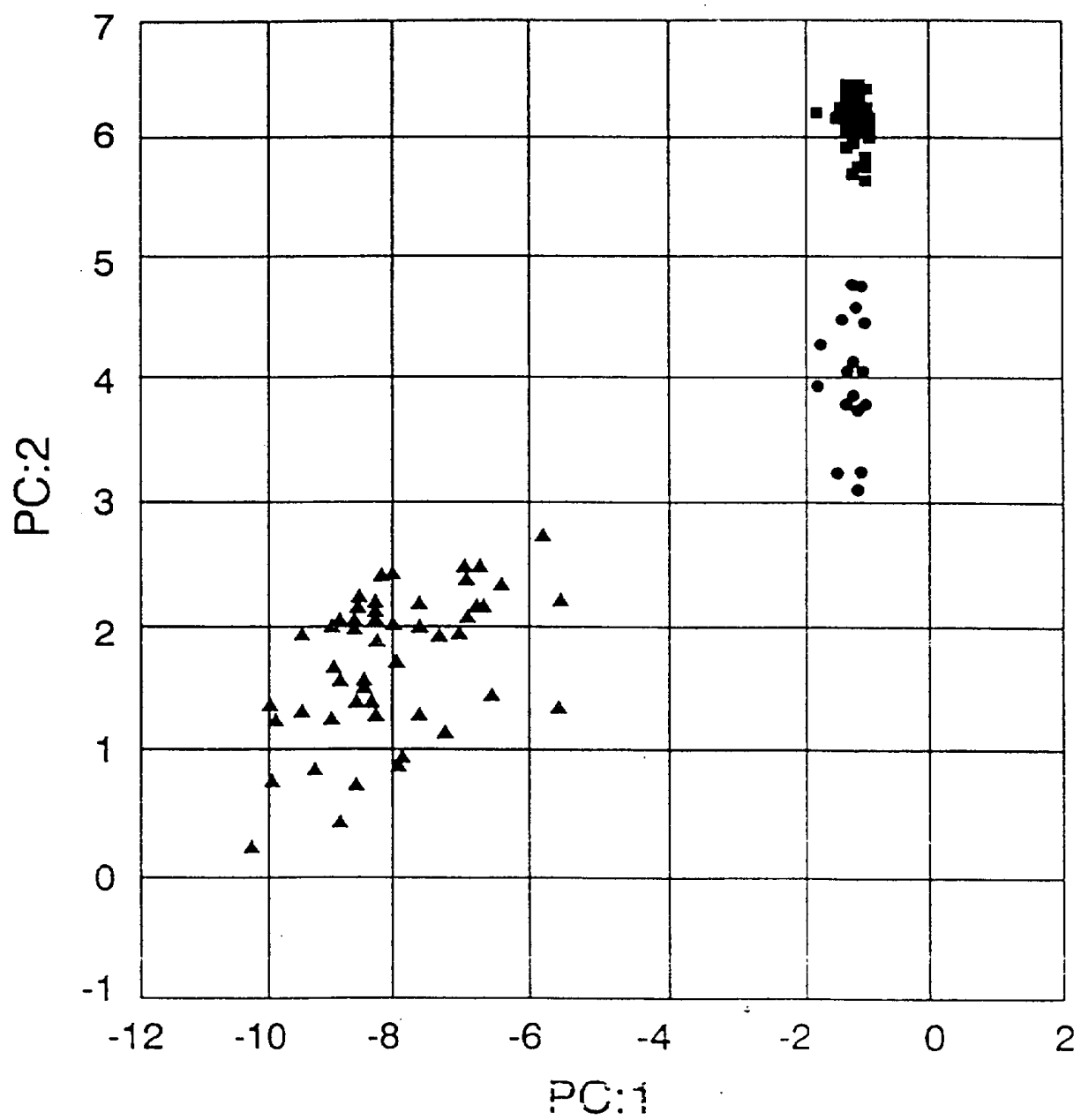


图. 6

