

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710016756.5

[51] Int. Cl.

G01N 21/00 (2006.01)

G01N 21/33 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 21/01 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

G01N 1/44 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 1 月 16 日

[11] 公开号 CN 101105439A

[22] 申请日 2007.8.1

[21] 申请号 200710016756.5

[71] 申请人 山东省科学院海洋仪器仪表研究所

地址 266001 山东省青岛市市南区浙江路 28  
号

[72] 发明人 王军成 刘岩 侯广利 孙继昌  
徐珊珊 杜立彬 尤小华

[74] 专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有限公司

代理人 崔滨生

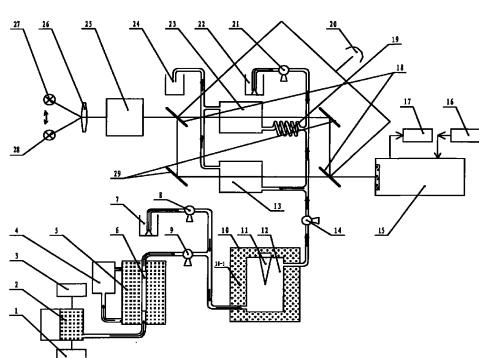
权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

超声波协同臭氧消解光度法测量水体总氮总磷的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种超声波协同臭氧消解光度法测量水体总氮总磷的方法，它可以解决现有方法存在的不能现场实时检测，分析持续时间长，分析过程繁杂，条件苛刻、能耗大，尤其是产生二次污染等问题。本发明利用超声空化效应协同臭氧氧化作为水样消解手段，常温常压下使水样中有机氮和无机氮转化为硝酸盐，使水样中各种磷酸盐转化为正磷酸盐，再通过紫外可见光检测系统测量水体中硝酸盐和正磷酸盐得出水体中总氮和总磷的方法。



1. 一种超声波协同臭氧消解光度法测量水体总氮总磷的方法，其特征在于该方法采用检测装置，检测装置包括电解式臭氧发生器、臭氧溶液平衡室、带超声波发生器的协同反应室、具有双光束的紫外可见光检测系统、输送臭氧溶液和水样以及其它液体的泵，协同反应室通过管路与输送臭氧溶液和水样管路以及与紫外可见光检测系统的吸收池相连接，所述方法通过检测装置按下述步骤进行：

(1) 利用臭氧发生器产生稳定浓度的臭氧溶液，通过泵使臭氧溶液流经臭氧溶液平衡室，臭氧溶液平衡室内装有光学玻璃制的臭氧溶液体动态平衡管，通过臭氧溶液平衡室的冷却循环水保持臭氧浓度稳定；

(2) 臭氧溶液在流过臭氧溶液体动态平衡管后，与被测水样管路中的水样混合，混合后进入协同反应室，协同反应室上部安装超声波发生器的换能器，超声波发生器通过换能器产生频率范围内的机械振动，协同反应室整体装在恒温槽中，恒温槽保持水样在氧化消解过程中水体温度恒定，臭氧溶液与水样在协同反应室进行混合，同时超声波发生器换能器尖嘴产生机械振动对水体产生空化效应，两者协同作用，氧化消解水样；

(3) 氧化消解反应完成后，溶液在泵的输送下，一路直接进入紫外可见光检测系统双光束吸收池中的总氮吸收池，另一路与磷显色剂混合，混合后进入反应器进行显色反应，之后进入总磷吸收池；

(4) 紫外可见光检测系统由氘灯、钨灯、会聚透镜、平面光栅分光系统、旋转镜和反光镜、双光束吸收池、光电倍增管构成；

氘灯和钨灯与平面光栅分光系统中的步进电机以及旋转镜的调制器协调，使氘灯和钨灯发出的光通过会聚透镜后进入平面光栅分光系统，平面光栅分光系统中光栅作为色散元件将接受到的复合光衍射分解成光谱，通过平面光栅分光系统中步进电机的运动，分别得到

220nm, 275nm, 700nm 波长的单色光，单色光随着旋转镜调制器的运动，使 220nm、275nm 波长光依次进入总氮吸收池，700nm 波长光进入总磷吸收池，被氧化消解后的水样吸收后依次进入光电倍增管，光电倍增管将所接受到的光强信号转换成相应的电信号，得到 220nm, 275nm, 700nm 处经被测水样吸收后的光强信号，再根据空白水样得到的光谱数据，计算出 220nm, 275nm, 700nm 波长的吸光值；

(5)计算机控制数据处理装置对总氮吸收池采集的信号进行量化，根据总氮吸收池的  $A_{校}=A_{220}-2A_{275}$ ，计算  $A_{校}$ ，再根据  $A_{校}$  与标准总氮的对应关系，计算出水样总氮含量，并进行显示、打印输出；

(6)计算机控制数据处理装置对总磷吸收池采集的信号进行量化，根据  $A_{700}$  与标准总磷的对应关系，计算出水样总磷含量，并进行显示、打印输出。

2.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述臭氧溶液流量为 40 - 50ml/min，浓度为 8 - 15mg/L。

3.根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于被测水样流量为 40 - 50ml/min。

4.根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于所述氧化消解反应完成后溶液流量为 20 - 30 ml/min。

5.根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述总磷显色剂为钼酸铵 - 酒石酸锑钾 - 抗坏血酸，流量为 2 - 4ml/min。

6.根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述臭氧发生器为电解式臭氧发生器，电解式臭氧发生器采用电解蒸馏水。

7.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述泵为蠕动泵，所述管路采用聚四氟乙烯材料制成，所述反应器为蛇形盘管反应器。

8.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于总氮总磷检测系统采用紫外可见光双光源双光束分光检测系统，氘灯和钨灯发出的光与平面光栅分光系统的步进电机以及旋转镜调制器同步进行，一个周期得

---

到总氮总磷以及空白的吸光信号。

9.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于利用计算机控制数据处理系统，通过软件编程实现对系统的控制，信号处理以及计算，再通过吸光度与标准方法总氮总磷的对应关系，计算出水样总氮总磷并进行显示、打印输出。在数据处理方面，采用标准物质对光学系统增益、试样浊度能引起系统误差的因素进行数据修正处理。

10.根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于换能器头部插入反应室深度为 1—3cm，超声波发生器通过换能器产生的机械振动的频率范围为 100KHz – 1MHz。

## 超声波协同臭氧消解光度法测量水体总氮总磷的方法 技术领域

本发明涉及环境化学监测技术领域，具体地说涉及超声波协同臭氧消解光度法测量水体总氮总磷的方法。

### 背景技术

氮、磷是生物生长的必需元素之一，但水体中总氮和总磷含量过高，会使生物和微生物大量繁殖，造成水体，尤其是近海、湖泊、水库的富营养化，因而总氮和总磷是衡量水质的重要指标之一。目前水体中总氮和总磷的分析方法基本还处于实验室分析阶段，总氮的常用测定方法有过硫酸钾氧化 - 紫外法，还原 - 偶氮比色法，以及离子色谱法等。总磷的常用测定方法有离子色谱法和分光光度法，消解方法基本采用高氯酸消化法、硫酸 - 硝酸消化法和氧化剂 - 高压消化法。无论使用哪种检测方法分析水体中总氮和总磷，最大的缺点仍是停留在人工分析基础上，在分析过程中，总磷总氮的分解采用热消解方法或者微波消解方法，方法持续时间长，分析过程繁杂，条件苛刻、试剂消耗量大、产生二次污染等，因此数据离散性大，并且不能实现在线进行连续的分析测量，对于复杂多变水体环境，其结果的准确性和可靠性受到质疑，方法整体上讲难于满足现场、实时监测的需要。

近年来，随着电子技术、新材料、新工艺、新的光学器件的发展，尤其是计算机技术的日新月异，采用传统方法基础上研制的自动分析相应出现，但由于某些实现方面的技术难度大，虽然这些方法摆脱了实验室分析的一些缺点，但离现场实时工作的模式还有一段距离，如试剂消耗量大、现场、实时运行周期短、稳定性差、灵敏度和分辨率低、离子干扰等难以克服的缺陷，并没有真正意义上实现现场实时连

续工作的模式。

## 发明内容

本发明提供了一种超声波协同臭氧消解光度法测量水体总氮总磷的方法，它可以解决现有方法存在的不能现场实时检测，分析持续时间长，分析过程繁杂，条件苛刻、能耗大，尤其是产生二次污染等问题。

为了解决已有技术的不足，本发明提出了一种常温常压下，采用超声空化效应与臭氧氧化协同作为水样消解手段，通过紫外可见光度法测量水体中总氮和总磷的方法。

为了达到解决上述技术问题的目的，本发明的技术方案是，一种超声波协同臭氧消解光度法测量水体总氮总磷的方法，其特征在于该方法采用检测装置，检测装置包括电解式臭氧发生器、臭氧溶液平衡室、带超声波发生器的协同反应室、具有双光束的紫外可见光检测系统、输送臭氧溶液和水样以及其它液体的泵，协同反应室通过管路与输送臭氧溶液和水样管路以及与紫外可见光检测系统的吸收池相连接，所述方法通过检测装置按下述步骤进行：

(1) 利用臭氧发生器产生稳定浓度的臭氧溶液，通过泵使臭氧溶液流经臭氧溶液平衡室，臭氧溶液平衡室内装有光学玻璃制的臭氧溶液体动态平衡管，通过臭氧溶液平衡室的冷却循环水保持臭氧浓度稳定；

(2) 臭氧溶液在流过臭氧溶液体动态平衡管后，与被测水样管路中的水样混合，混合后进入协同反应室，协同反应室上部安装超声波发生器的换能器，超声波发生器通过换能器产生频率范围内的机械振动，协同反应室整体装在恒温槽中，恒温槽保持水样在氧化消解过程中水体温度恒定，臭氧溶液与水样在协同反应室进行混合，同时超声波发生器换能器尖嘴产生机械振动对水体产生空化效应，两者协同作用，氧化消解水样；

(3) 氧化消解反应完成后，溶液在泵的输送下，一路直接进入紫外可见光检测系统双光束吸收池中的总氮吸收池，另一路与磷显色剂混合，混合后进入反应器进行显色反应，之后进入总磷吸收池；

(4) 紫外可见光检测系统由氘灯、钨灯、会聚透镜、平面光栅分光系统、旋转镜和反光镜、双光束吸收池、光电倍增管构成；

氘灯和钨灯与平面光栅分光系统中的步进电机以及旋转镜的调制器协调，使氘灯和钨灯发出的光通过会聚透镜后进入平面光栅分光系统，平面光栅分光系统中光栅作为色散元件将接受到的复合光衍射分解成光谱，通过平面光栅分光系统中步进电机的运动，分别得到 220nm, 275nm, 700nm 波长的单色光，单色光随着旋转镜调制器的运动，使 220nm、275nm 波长光依次进入总氮吸收池，700nm 波长光进入总磷吸收池，被氧化消解后的水样吸收后依次进入光电倍增管，光电倍增管将所接受到的光强信号转换成相应的电信号，得到 220nm, 275nm, 700nm 处经被测水样吸收后的光强信号，再根据空白水样得到的光谱数据，计算出 220nm, 275nm, 700nm 波长的吸光值；

(5) 计算机控制数据处理装置对总氮吸收池采集的信号进行量化，根据总氮吸收池的  $A_{校} = A_{220} - 2A_{275}$  计算  $A_{校}$ ，再根据  $A_{校}$  与标准总氮的对应关系，计算出水样总氮含量，并进行显示、打印输出；

(6) 计算机控制数据处理装置对总磷吸收池采集的信号进行量化，根据  $A_{700}$  与标准总磷的对应关系，计算出水样总磷含量，并进行显示、打印输出。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：所述臭氧溶液流量为 40 – 50ml/min，浓度为 8 – 15mg/L。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：所述被测水样流量为 40 – 50ml/min。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：所述氧化消解反应完成后溶液流量为 20 – 30 ml/min。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：所述总磷显色剂为钼酸铵 - 酒石酸锑钾 - 抗坏血酸，流量为 2 - 4ml/min。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：所述臭氧发生器为电解式臭氧发生器，电解式臭氧发生器采用电解蒸馏水。属于非消耗型，具有操作方便，安装简易，安全系数高，使用寿命长，环境适应性强及臭氧浓度高、纯度高等特点。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：所述泵为蠕动泵，所述管路采用聚四氟乙烯材料制成，所述反应器为蛇形管反应器。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：总氮总磷检测系统采用紫外可见光双光源双光束分光检测系统，氘灯和钨灯发出的光与平面光栅分光系统的步进电机以及旋转镜调制器同步进行，一个周期得到总氮总磷以及空白的吸光信号。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：利用计算机控制数据处理系统，通过软件编程实现对系统的控制，信号处理以及计算，再通过吸光度与标准方法总氮总磷的对应关系，计算出水样总氮总磷并进行显示、打印输出。在数据处理方面，采用标准物质对光学系统增益、试样浊度能引起系统误差的因素进行数据修正处理。

在本发明的技术方案中，还具有以下技术特征：换能器头部插入反应室深度为 1—3cm，超声波发生器通过换能器产生机械振动的频率范围为 100KHz - 1MHz。

通过超声空化效应协同臭氧进行氧化消解反应，使体系的氧化消解能力大大体高，解决了传统方法氧化消解效率不高，数值偏底，不利用现场、在线测量的缺陷，同时超声空化效应协同臭氧进行氧化消解方式的采用，改变了传统方法试剂消耗量大，具有二次污染的缺陷，新型氧化消解方法是一种绿色环保方法。

本发明超声空化效应协同臭氧氧化作为水样消解手段，常温常压下使水样中有机氮和无机氮转化为硝酸盐，使水样中各种磷酸盐转化为正磷酸盐，再通过紫外可见光检测系统测量水体中硝酸盐和正磷酸

盐得出水体中总氮和总磷的方法。通过超声空化效应协同臭氧进行氧化消解反应，使体系的氧化消解能力大大体高，解决了传统方法氧化消解效率不高，数值偏底，不利用现场、在线测量的缺陷，同时紫外光协同臭氧进行氧化消解方式的采用，改变了使用传统氧化剂的方法，解决了二次污染的缺陷；双光源双光束分光检测系统的采用，使得总氮总磷的检测在很短的周期内完成，节约了时间，利于现场快速检测。克服了传统方法具有的操作复杂，市场推广难度大等不足。

对比如下：

水体总氮：

对照特征	传统方法	超声波协同臭氧消解光度法
测量范围 mg/L	0.01-10	0 - 200
测量时间/每次	1-2 小时	连续（小于 5 分钟）
是否需反应试剂	需要	不需要
有毒物质形成	有	没有
使用环境	仅限实验室	现场

水体总磷：

对照特征	传统方法	超声波协同臭氧消解光度法
测量范围 mg/L	0 - 1.0	0 - 100
测量时间/每次	1 - 2 小时	连续（小于 5 分钟）
是否需反应试剂	需要	不需要
有无有毒物质形成	有	没有
使用环境	仅限实验室	现场

#### 附图说明

下面结合附图和实施例对本发明的方法进行详细描述。

图 1 是本发明方法工作原理流程图；

图 2 是本发明方法所采用的检测装置结构示意图。

1.蒸馏水收集器；2.电解式臭氧发生器；3.蒸馏水供给器；4.冷却循环水器；5.臭氧溶液平衡室；6.臭氧动态平衡管；7.水样；8.水样蠕动泵；9.臭氧溶液蠕动泵；10.恒温槽；10 - 1.冷却介质；11.超声波换能器；12.协同反应室；13.总氮吸收池；14.消解水样蠕动泵；15.光电信增管；16.控制装置；17.计算机数据处理装置；18.旋转镜；19.蛇行盘管反应器；20.旋转镜调制器；21.显色剂蠕动泵；22.总磷显色剂；23.总磷吸收池；24.废液收集；25.平面光栅分光系统；26.会聚透镜；27.氘灯光源；28.钨灯光源；29.反光镜；

图 3 是本发明方法所采用的平面光栅分光系统的结构示意图；

25 - 1.入射狭缝；25 - 2.步进电机；25 - 3.平面光栅；25 - 4.准直物镜；25 - 5.聚光物镜；25 - 6 出射狭缝。

#### 具体实施方式

本发明方法按下述步骤进行：

(1) 利用臭氧发生器 2 产生稳定浓度的臭氧溶液，臭氧的浓度为 10mg/l。通过蠕动泵 9 在 50ml/min 流量下使臭氧溶液流通臭氧溶液平衡室 5，臭氧溶液平衡室内装有光学玻璃制的臭氧溶液动态平衡管 6，臭氧溶液平衡室 5 的冷却循环水 4 保证了臭氧浓度的稳定。

(2) 臭氧溶液在流过臭氧溶液动态平衡管 6 后，立即与蠕动泵 8 输送的水样 7 混合，混合后立即进入协同反应室 12，协同反应室 12 上部安装超声波发生器的换能器 11，换能器 11 头部插入反应室 12 2cm 深度，超声波发生器通过换能器 11 产生频率 100KHz - 1MHz 范围内的机械振动。协同反应室 12 整体装在恒温槽 10 中，恒温槽 10 保证了水样在氧化消解过程中水体温度恒定。臭氧溶液与水样在协同反应室 12 进行混合，同时超声波发生器换能器 11 尖嘴产生机械振动对水体产生空化效应，两者协同作用，氧化消解水样。超声波产生的微射流加大气相液相间的传质动力，使得气液混合充分，反应效率得

以加强。水样流量为 50ml/min。

(3) 混合反应溶液通过蠕动泵 14 以流量 30ml/min 流动，一路直接进入紫外可见光检测系统双光束吸收池中的总氮吸收池 13，另一路与总磷显色剂混合，总磷显色剂采用钼酸铵 - 酒石酸锑钾 - 抗坏血酸，混合后进入蛇行盘管反应器 19 进行显色反应，之后进入总磷吸收池 23。总磷显色剂流量为 4ml/min。

(4) 紫外可见光检测系统氘灯 27 和钨灯 28 与平面光栅分光系统 25 的步进电机 25-2 以及旋转镜 18 的调制器 20 协调，使氘灯 27 和钨灯 28 发出的光通过会聚透镜 26 后进入平面光栅分光系统 25，平面光栅分光系统 25 中光栅 25-3 作为色散元件将接受到的复合光衍射分解成光谱，通过平面光栅分光系统 25 中步进电机 25-2 的运动，分别可以得到 220nm, 275nm, 700nm 波长的单色光，单色光随着旋转镜调制器 20 的运动，220nm、275nm 波长的光依次进入总氮吸收池 13, 700nm 波长的光进入总磷吸收池 23，被氧化消解后的水样吸收后依次进入光电倍增管 15，光电倍增管 15 将所接受到的光强信号转换成相应的电信号，因此可得到 220nm, 275nm, 700nm 处经被测水样吸收后的光强信号，再根据空白水样得到的光谱数据，计算出 220nm, 275nm, 700nm 波长的吸光值。

(5) 计算机控制数据处理装置 17 对总氮吸收池 13 采集的信号进行量化，根据总氮吸收池的  $A_{\text{校}} = A_{220} - 2A_{275}$  计算  $A_{\text{校}}$ ，再根据  $A_{\text{校}}$  与标准总氮的对应关系，计算出水样总氮含量，并进行显示、打印输出。

(6) 计算机控制数据处理装置 17 对总磷吸收池 23 采集的信号进行量化，根据  $A_{700}$  与标准总磷的对应关系，计算出水样总磷含量，并进行显示、打印输出。

所述臭氧发生器 2 为电解式臭氧发生器，采用电极膜处理技术，属于非消耗型，具有操作方便，安装简易，安全系数高，使用寿命长，环境适应性强及臭氧浓度高、纯度高等特点。

采用臭氧溶液动态平衡室 5，采用此装置保证了臭氧浓度的稳定，

利于定量分析。

采用协同反应室 12，此反应室具有氧化消解效率高，氧化消解充分的特点，反应室 12 装在恒温槽 10 中，恒温槽 10 保证了反应室的温度恒定。

总氮总磷检测系统采用紫外可见光双光源双光束分光检测系统。氘灯 27 和钨灯 28 发出的光与平面光栅分光系统 25 的步进电机 25-2 以及旋转镜的调制器 20 同步进行，一个周期得到总氮总磷以及空白的吸光信号。

光电倍增管 15 采用日本滨松 Photosensor Modules H5784 Series 进行采集放大，并转换成电信号送入微型计算机数据处理装置 17。

利用计算机控制数据处理装置 17，通过软件编程实现对系统的控制，信号处理和计算，再通过吸光度与标准方法总氮总磷的对应关系，计算出水样总氮总磷并进行显示、打印输出。

实验举例：从河口、海水浴场、码头、养殖区等几处地点取样，分成两份。一份在山东省海洋环境监测技术重点实验室进行检测，一份用本发明的方法进行测量。

实验表明，两者方法有良好的对应关系，其结果偏差小于等于 10%。

样品序号	总 氮		
	本发明的方法 ( mg/L )	标准方法 ( mg/L )	方法之间的偏 差 ( % )
1	1.49	1.42	4.9
2	2.82	2.79	1.0
3	2.95	2.89	2.0
4	2.12	2.07	2.4
5	3.45	3.31	4.2
6	4.98	4.82	3.3

7	4.56	4.42	3.2
---	------	------	-----

样品序号	总磷		
	本发明的方法 ( mg/L )	标准方法 (mg/L)	方法之间的偏差 ( % )
1	0.049	0.046	6.5
2	0.182	0.179	1.6
3	0.395	0.381	3.7
4	0.568	0.553	2.7
5	0.654	0.645	1.4
6	0.854	0.829	3.0
7	0.874	0.854	2.3

以上所述，仅是本发明的较佳实施例而已，并非是对本发明作其它形式的限制，任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型，仍属于本发明技术方案的保护范围。

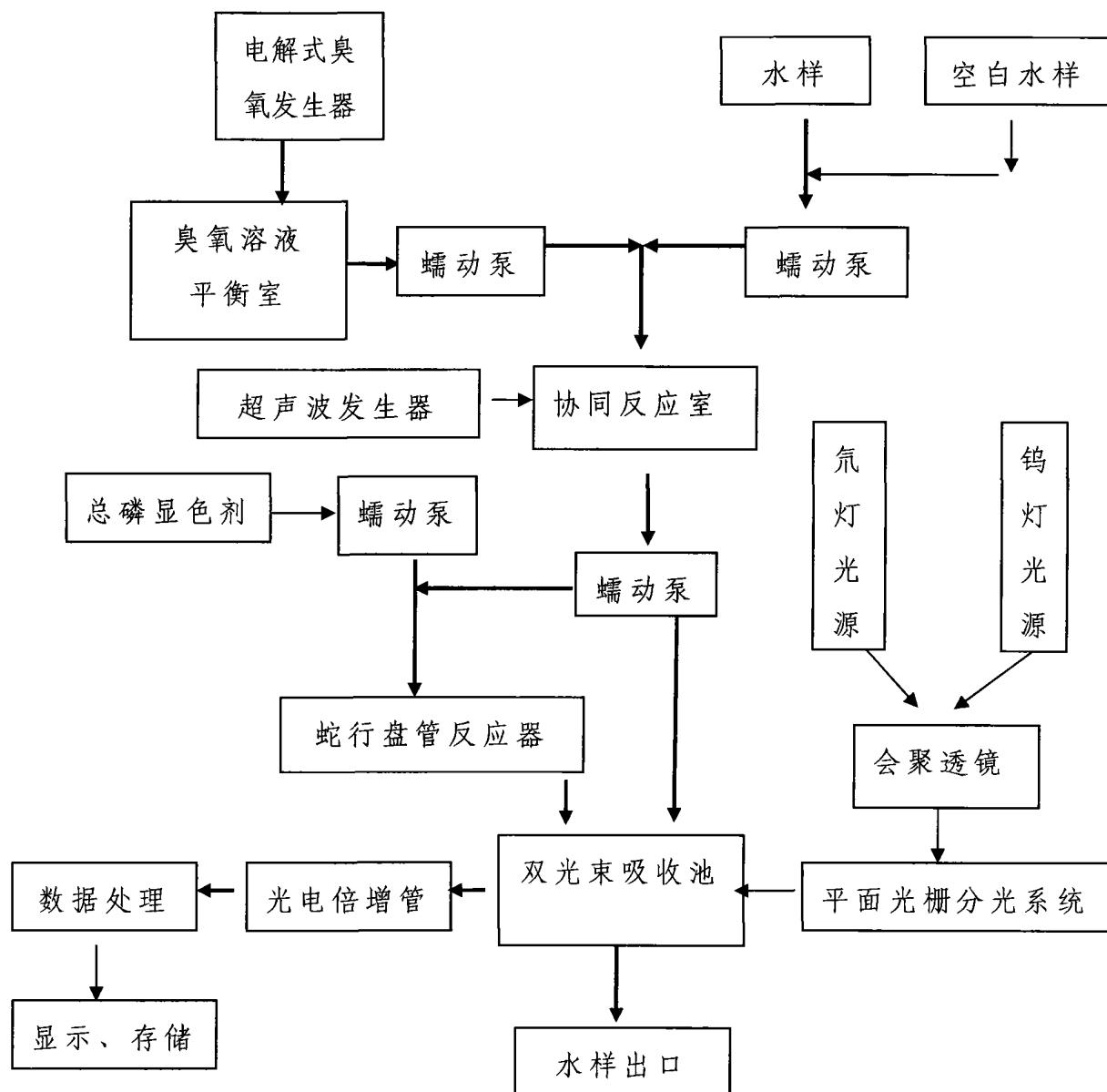


图 1

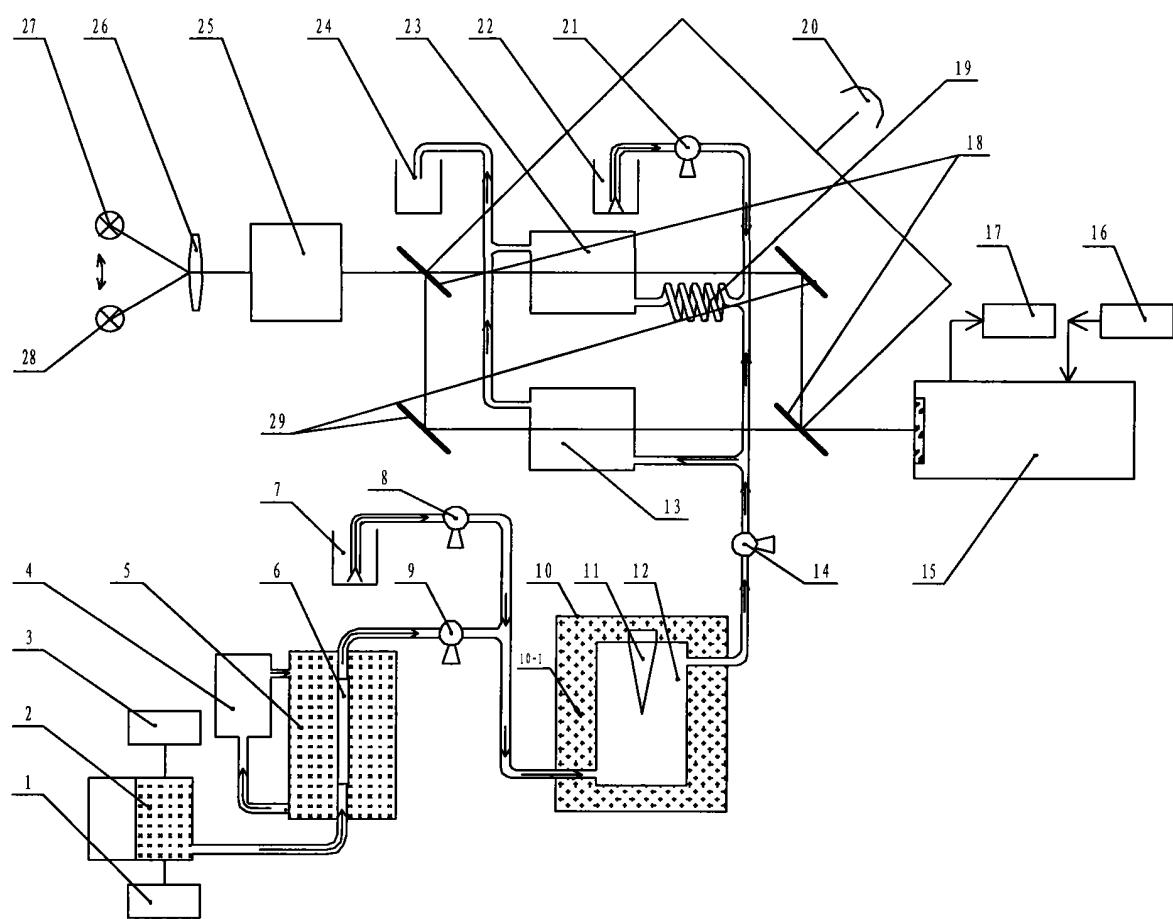


图 2

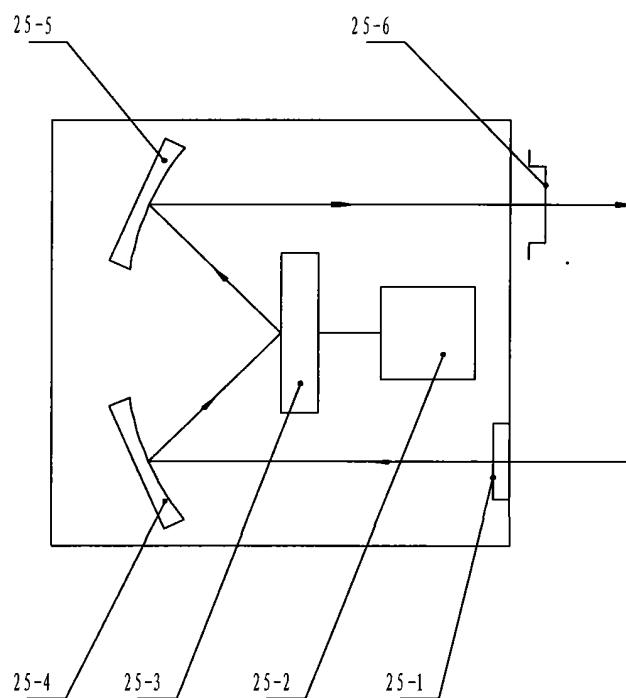


图 3