

总磷在线分析仪的准确性及影响因素分析

——以泸州市水质自动监测站为例

薛京洲^{1,2}, 付卫卫³, 赵倩^{1,2}, 何仁江²

(1. 四川省泸州生态环境监测中心站, 四川 泸州 646000; 2. 环境健康效应及风险评估泸州市重点实验室, 四川 泸州 646000;
3. 上海科泽智慧环境科技有限公司, 上海 200040)

摘要: 为分析总磷在线分析仪的准确性及影响因素, 回顾性分析 2023 年泸州市省级水质自动监测站中 3 款不同型号的总磷在线分析仪全年的质控监测数据。结果表明: 采用钼酸铵分光光度法的总磷在线分析仪具有较高的准确性、稳定性和线性, 但受仪器试剂浓度和仪器校准曲线的影响, 会阶段性出现测量偏差。实际水样的加标回收和实验室比对结果表明, 浊度会影响分析结果的准确性, 其中具有浊度补偿功能的仪器受浊度影响较小。

关键词: 泸州市; 地表水; 总磷; 自动监测

中图分类号: X853 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-1807(2024)11-0171-04

地表水水质监测可以发现和应对污染源, 评价和分析水环境质量状况及变化趋势。过去水质监测以手工方式为主, 存在主观性高、数据采集频率低、成本高等不足, 可能导致监测结果不准确和时效性降低。近年来各级生态环境部门逐步采用在线自动监测的方式开展地表水水质监测, 在主要河流、湖库建设了众多水质自动监测站, 用于水质变化趋势的掌控、污染预警和信息发布^[1-2]。总磷作为水体富营养化的重要特征因子, 也是评价水质的重要指标之一^[3]。

地表水中的磷主要来源于农业中的化肥和农药、工业废水和城镇生活污水, 以及水下沉积物的释放^[4-5]。在天然水中磷以各种磷酸盐的形式存在, 分为正磷酸盐、缩合磷酸盐和有机结合的磷, 它们存在于溶液中、腐殖质粒子中或水生生物中^[6]。总磷在线监测可以实时监控水体污染, 分析和预警水体富营养化状况, 因此需要持续准确的监测数据作为支撑。目前总磷在线监测主要采用钼酸铵分光光度法^[7], 这也是地表水水质自动监测规定的在线分析方法。戈燕红等^[8]、褚海林等^[9]研究了浊度对总磷在线监测仪器准确性的影响。本文从总磷在线监测仪的实际使用和运

维方面出发, 回顾性分析 2023 年 3 款不同型号的总磷在线分析仪全年的质控监测数据, 从而研究总磷在线分析仪在日常运行中影响其准确性的具体因素, 以期总磷在线监测仪器的维护管理提供帮助。

1 材料与方法

1.1 数据来源

选用 2023 年泸州市省级水质自动监测站 3 款不同型号总磷在线分析仪全年的日质控和月质控数据, 仪器基本信息见表 1。

表 1 3 款总磷在线分析仪的基本信息

型号	LFS-2002(TP)	WQMS2000-(TP)	C310
生产厂家	湖南力合	宁波理工	中兴仪器
方法	钼酸铵分光光度法	钼酸铵分光光度法	钼酸铵分光光度法
量程/(mg·L ⁻¹)	0.5	2	2
消解温度/℃	125	145	120
消解时长/min	10	2	10
测量波长/nm	880	880	880
浊度补偿方式	无	双光束差分补偿技术	无

1.2 分析方法

3 款总磷在线分析仪均采用钼酸铵分光光度

收稿日期: 2024-03-12

基金项目: 泸州市人民政府-西南医科大学科技战略合作项目(2023LZXNYDJ050); 四川医事卫生法治研究中心科研项目(YF20-Y10)

作者简介: 薛京洲(1986—), 男, 陕西渭南人, 高级工程师, 研究方向为环境监测和环境保护; 付卫卫(1983—), 男, 陕西宝鸡人, 工程师, 研究方向为地表水水质自动监测; 通信作者赵倩(1983—), 女, 陕西宝鸡人, 高级工程师, 研究方向为地表水水质自动监测; 何仁江(1982—), 男, 四川成都人, 硕士, 讲师, 研究方向为环境监测与评价。

法,除消解温度和消解时长不同外分析流程基本一致,以 LFS-2002(TP)型仪器分析方法为例:样品润洗管路后,定量加入样品和过硫酸钾溶液,加热至 125 ℃,氧化消解 10 min,冷却至 60 ℃后加入抗坏血酸、钼酸盐进行显色反应,测量反应后的液体在一定波长处的吸光度,并换算成浓度值。

1.3 质控测试方法

为确保总磷在线监测数据准确可靠,3 个水质自动监测站的总磷在线分析仪均定期开展质控核查测试。日质控测试包括零点核查和跨度核查,分别于每日 06:00 和 07:00 自动完成。月质控测试包括多点线性、加标回收和实际水样比对,每月手工开展 1 次。实际水样比对方法采用国标法《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893—1989)^[10],水质评价采用《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[11]。具体测试方法见表 2。

2 结果与讨论

2.1 日质控

2.1.1 测试结果

2023 年,3 款总磷在线分析仪日质控测试有

效天数均在 360 d 以上,统计结果具有较好的代表性。每日零点核查测试中,LFS-2002(TP)型仪器有效数据 363 个,质控合格数据 362 个,合格率 99.7%;WQMS2000-(TP)型仪器有效数据 365 个,质控合格数据 365 个,合格率 100%;C310 型仪器有效数据 364 个,质控合格数据 364 个,合格率 100%。每日跨度核查测试中,LFS-2002(TP)型仪器有效数据 364 个,质控合格数据 362 个,合格率 99.5%;WQMS2000-(TP)型仪器有效数据 365 个,质控合格数据 365 个,合格率 100%;C310 型仪器有效数据 364 个,质控合格数据 364 个,合格率 100%。结果表明,采用钼酸铵分光光度法的 3 款总磷在线分析仪虽然在分析量程、消解温度和消解时长上存在差异,但测试空白样品和标准溶液的准确性和稳定性均非常高,表明采用该方法的总磷在线分析仪具有高灵敏度和较低的检测限。

对 2023 年 3 款型号总磷在线分析的零点核查和跨度核查结果的平均误差和标准偏差进行统计发现(表 3),LFS-2002(TP)型仪器零点核查和跨度

表 2 质控测试的具体方法

质控方法	质控项目	具体方法	质控合格要求
日质控	零点核查	监测仪器测试空白溶液。	绝对误差 $ \Delta Z \leq 0.02 \text{ mg/L}$
	跨度核查	监测仪器测试浓度为 0.160 mg/L 的标准溶液。	相对误差 $ \Delta S \leq 10\%$
月质控	多点线性	监测仪器依次测试 0~0.4 mg/L 均匀分布的 4 个浓度的标准溶液,根据测试结果进行线性拟合	相关系数 $r \geq 0.98$
	加标回收	监测仪器进行一次实际水样测定后,对同一样品加入一定量的标准溶液,仪器测试加标后样品,以加标前后水样的测定值变化计算回收率	80%~120%
	实际水样比对	自动监测系统采水时,在站房内人工采集源水,经预处理后取上清液送实验室手工分析,计算自动监测的结果相对于实验室手工分析结果的误差	当自动监测和实验室分析结果均低于Ⅱ类标准限值时,认定比对结果合格
			实验室分析结果大于Ⅳ类标准限值时,相对误差 $\leq \pm 20\%$
			实验室分析结果大于Ⅱ类小于等于Ⅳ类标准限值时,相对误差 $\leq \pm 30\%$
			实验室分析结果小于等于Ⅱ类标准限值时,相对误差 $\leq \pm 40\%$

表 3 2023 年 3 款总磷在线分析仪日质控结果的平均误差和标准偏差

日质控结果统计		LFS-2002(TP)	WQMS2000-(TP)	C310
零点核查	绝对误差年均值/(mg·L ⁻¹)	0.000 8	-0.000 2	0.002 8
	标准偏差	0.004 7	0.001 0	0.001 8
跨度核查	相对误差年均值/%	0.02	-0.83	0.70
	标准偏差	0.040 8	0.020 9	0.022 2

核查结果的标准偏差最高,误差均为正值但整体不高,表明该仪器稳定性较差,但未出现系统性偏高的现象;WQMS2000-(TP)型仪器零点核查和跨度核查结果的标准偏差最低,误差均为负值且跨度核查相对误差年均值的绝对值最高,表明该仪器稳定性最好,但存在系统性偏低的现象;C310 型仪器零点核查和跨度核查结果的标准偏差较低,误差均为正值且整体较高,表明该仪器稳定性较好,但存在系统性偏高的现象。

2.1.2 结果分析

2023 年 3 款总磷在线分析仪零点核查和跨度核查误差变化趋势如图 1 和图 2 所示。由图 1 和图 2 所示,LFS-2002(TP)型仪器零点核查和跨度核查结果波动均较大,其原因除该仪器随机误差较大外,也有阶段性连续系统误差的影响,如 2023 年 2 月 22 日至 3 月 27 日跨度核查结果出现较严重的负误差,从运维记录查到 2023 年 2 月 22 日和 3 月 27 日该仪器各进行了 1 次仪器校准,由此可见,这个阶段的负误差主要是由仪器校准偏差造成的,而与仪器性能关系不大。WQMS2000-(TP)型仪器 2023 年 7 月 18 日起跨度核查结果出现持续负误差,直到 8 月 24 日才得以恢复。查看运维记录发现,8 月 24 日仪器运维人员更换了过硫酸钾溶液、抗坏血酸溶液和钼酸铵试剂以及跨度核查标准溶液,并进行了仪器校准,之后跨度核查误差明显减小,由此表明及时更换仪器试剂并定期校准仪器可有效避免连续性测量偏差的出现;C310 型仪器跨度核查结果 2023 年 6 月 9 日至 8 月 8 日出现较严重的正误差,查看运维记录发现,6 月 8 日更换跨度核查标准溶液后核查值持续偏高,8 月 8 日更换新的跨度核查标准溶液后才恢复正常,由此判断 6 月 8 日所更换的标准溶液配置浓度可能存在偏差。综上所述,总磷在线分析仪在日常运行中,影响分析准确性的因素主要有仪器试剂浓度和仪器校准曲线,其中仪器试剂浓度的不确定度主要由实验用水和药品的纯度以及样品的称量、移取和定容操作等引入,仪器曲线的不确定度主要由空白水、标准溶液浓度、分光光度计性能、校准周期等引入。

2.2 月质控

2.2.1 测试结果

2023 年 3 款总磷在线分析仪每月开展 1 次月质控测试,测试结果见表 4。从表 4 可知,在多点线性测试中,3 款仪器一次性通过率均为 100%,相关系数范围均为 0.999~1.000,表明 3 款仪器在测试不同梯度浓度的标准溶液时,均具有良好的线性。加标回收率测试中,LFS-2002(TP)和 WQMS2000-(TP)型仪器各出现 1 次不合格,C310 型仪器出现 3 次

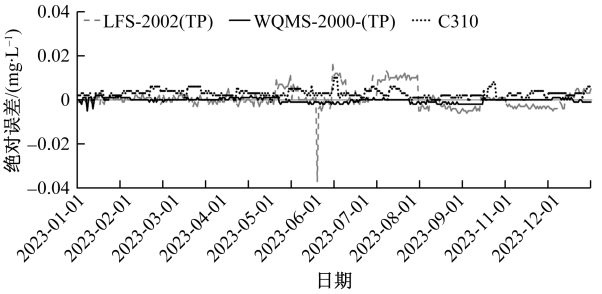


图 1 2023 年 3 款总磷在线分析仪零点核查误差变化

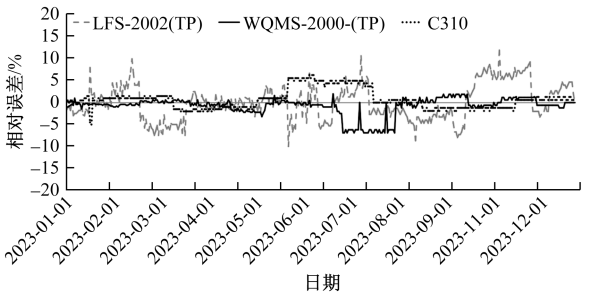


图 2 2023 年 3 款总磷在线分析仪跨度核查误差变化趋势

不合格。实际水样比对测试中,WQMS2000-(TP)型仪器全部合格,而 LFS-2002(TP)和 C310 型仪器则各有 1 次不合格,按照“自动监测和实验室分析结果均低于Ⅱ类标准限值时,认定比对结果合格”的规定,当实际水样中总磷浓度较低时,可直接认定比对结果合格且计算低浓度监测结果的相对误差意义不大,因此采用自动监测结果与实验室分析结果的绝对误差进行比较,结果表明具有浊度补偿功能的 WQMS2000-(TP)型仪器实际水样比对的误差整体最小。

2.2.2 结果分析

综合各项月质控测试结果,3 款仪器全年的多点线性结果均合格,而加标回收和实际水样比对均出现了不合格的结果,结合仪器方法原理分析,3 款仪器均采用钼酸铵分光光度法。分光光度法基于的朗伯比尔定律适用于比光波长小得多的颗粒,而在实际水样中,或多或少存在泥沙、藻类等各种悬浮物,造成光的散射或折射,因此在加标回收和实际水样比对测试中,受浊度的影响导致质控结果未实现全部达标,其中具有浊度补偿功能的仪器整体

表 4 3 款总磷在线分析仪的月质控结果

仪器型号	多点线性		加标回收		实际水样比对	
	一次性通过率/%	相关系数范围	一次性通过率/%	回收率范围/%	一次性通过率/%	绝对误差范围/ (mg·L ⁻¹)
LFS-2002(TP)	100	0.999~1.000	91.7	96.1~120.4	91.7	-0.025~0.056
WQMS2000-(TP)	100	0.999~1.000	91.7	91.5~126.4	100	-0.016~0.009
C310	100	0.999~1.000	75.0	38.8~125.0	91.7	-0.050~0.007

抗浊度干扰能力较强。多点线性是测试不同浓度的标准样品,不受浊度的干扰,测试结果全部达标。

3 结论和建议

3.1 结论

(1)采用钼酸铵分光光度法的总磷在线分析仪具有高灵敏度和较低的检测限,准确性、稳定性和线性均较好。

(2)结合实际运维情况分析,影响分析准确性的因素主要有仪器试剂浓度和仪器校准曲线。仪器试剂浓度的不确定度主要由实验用水和药品的纯度以及样品的称量、移取和定容操作等引入;校准曲线的不确定度主要由空白水、标准溶液浓度、分光光度计性能、校准周期等引入。

(3)基于朗伯比尔定律的总磷在线分析仪受水体浊度的干扰,会影响仪器分析的准确性,其中具有浊度补偿功能的仪器受浊度的影响较小。

3.2 建议

(1)总磷在线分析仪选型时选用具有浊度补偿功能的仪器。

(2)将试剂配置操作和质量管理纳入水质自动监测上岗考核项目。

(3)利用水质自动监测管理平台,及时发现和提醒分析过程中的趋势性偏差。

(4)规范水样预处理要求,加大管路、比色皿的

清洗频次,降低浊度对分析结果的影响。

参考文献

- [1] 叶燕. 水质自动监测技术在水环境保护中的应用[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(2): 10-12.
- [2] 何艳秋. 探究水质自动监测技术在水环境保护中的应用[J]. 清洗世界, 2024, 40(1): 128-130.
- [3] 张卫, 孙奕, 杨博玥, 等. 环境水质中总磷在线监测研究[J]. 当代化工, 2020, 49(4): 700-703.
- [4] 胥梦琦, 杨雪, 徐剑波, 等. 沉积物团聚体稳定性和总磷释放特征[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(33): 14959-14966.
- [5] 刘伟, 周斌, 王丕波, 等. 沉积物再悬浮氮磷释放的机制与影响因素[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(4): 1311-1318.
- [6] 梁益. 浅析浊度对地表水总磷自动分析仪监测结果的影响[J]. 当代化工研究, 2021(22): 160-162.
- [7] 沈道路. 水质中总磷测定的不确定度研究[J]. 环境与发展, 2019, 31(9): 176-177.
- [8] 戈燕红, 闵文傲, 刘宇, 等. 样品浊度对水质在线监测仪器参数检测的干扰影响研究[J]. 自动化与仪器仪表, 2023(11): 71-76.
- [9] 褚海林, 兰恒科, 谢宏, 等. 动态浊度补偿技术在总磷在线自动监测仪上的应用[J]. 云南化工, 2021, 48(6): 62-64.
- [10] 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法: GB/T 11893—1989 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [11] 地表水环境质量标准: GB3838—2002 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2002.

Analysis of Accuracy and Influencing Factors of Total Phosphorus Online Analyzer: Taking the Automatic Water Quality Monitoring Station in Luzhou City as an Example

XUE Jingzhou^{1,2}, FU Weiwei³, ZHAO Qian^{1,2}, HE Renjiang²

(1. Luzhou Ecological and Environmental Monitoring Central Station of Sichuan Province, Luzhou 646000, Sichuan, China;

2. Environmental Health Effects and Risk Assessment Key Laboratory of Luzhou, Luzhou 646000, Sichuan, China;

3. Shanghai KeZe Intelligence Environment Technology Co., Ltd., Shanghai 200040, China)

Abstract: In order to analyze the accuracy and influencing factors of total phosphorus online analyzers, the quality control monitoring data of three different models of total phosphorus online analyzers in the provincial water quality automatic monitoring station of Luzhou City in 2023 is retrospectively analyzed. The results show that the total phosphorus online analyzer using ammonium molybdate spectrophotometry has high accuracy, stability, and linearity, but measurement deviations may occur periodically due to the influence of instrument reagent concentration and instrument calibration curve. The results of actual water sample recovery and laboratory comparison show that turbidity can affect the accuracy of analysis results, and instruments with turbidity compensation function are less affected by turbidity.

Keywords: Luzhou City; surface water; total phosphorus; automatic monitoring