

基于分光光度法的多量程海水营养盐原位传感器检测系统设计

綦声波¹, 任军博¹, 马 然², 张述伟²

(1. 中国海洋大学 工程学院, 山东 青岛 266100; 2. 山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛 266100)

摘要: 针对传统海水营养盐检测方法不能满足海水营养盐长期原位监测需求的问题, 研制了一种基于分光光度法的多量程海水营养盐原位传感器检测系统, 通过对系统的高度集成及对多量程检测、低功耗技术、漏液保护技术的应用, 实现了对海水 5 项营养盐参数快速、宽范围、高精度的原位测量。经过实验室和青岛中苑码头现场测试, 表明本营养盐传感器检测系统具有低功耗、高可靠性能, 可满足对 5 项营养盐参数的快速精确测量要求, 实现了对海水营养盐参数的原位监测, 为相关部门及时了解海洋生态环境和水体富营养化程度提供了数据支持, 具有重大现实意义。

关键词: 海水营养盐; 光度法; 原位检测; 多量程; 低功耗

中图分类号: TP23

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2019)11-0076-08

DOI: 10.11759/hyxx20190328002

海水营养盐是海洋浮游植物生长所必需的营养元素, 是其生命活动的物质基础, 营养盐在海水中的不同浓度和组成, 影响海洋初级生产力^[1-3], 对浮游植物的群落结构产生调节作用, 进而影响海洋生态系统结构^[4]。因此, 及时掌握海水营养盐的浓度变化对了解海洋生态和预防水体富营养化有重要意义。

目前, 国际上成熟的商品化营养盐检测仪器主要包括意大利 Syssta 公司的 NPA (nutrients probe analyzer) 营养盐分析仪; 美国 SubChem Systems, Inc. 公司的 APNA (autonomous profiling nutrient analyser) 营养盐分析系统; 澳大利亚 Green Spna 公司研发的 AQUALAB 分析仪^[5]; 美国 Enviro Tech Instruments 公司研发的 Eco LAB 营养盐分析仪等。

其中, NPA Plus 可同时在线分析多达 4 个营养盐参数, 试剂消耗量小, 试剂篮被设计为在野外可快速取下和按上, 方便快捷, 但其待机功率 4 W, 不适合海上长期定点原位的监测需求; APNA 是一套快速响应的自记式水下营养盐分析系统, 其采用连续流动分析方法, 实现对磷酸盐、硅酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮的现场测量, 反应速度快, 但试剂消耗量较大, 更适合做深海剖面营养盐的测量; AQUALAB 分析仪为一款全自动在线水质分析仪, 可对温度、pH、溶解氧、氨氮、硝酸盐、磷酸盐等多项参数进行检测, 但其平均功耗 15.6 W, 不合适海洋监测的低功耗要求; Eco LAB 为多通道水下营养盐位分析仪, 该仪器对生物污损的抵抗力非常强, 部署过程中可进行常规

的标准化和自我清洁, 且在采样间隔期能够蛰伏在低功耗状态, 目前, 该仪器开放的海洋版本能达到 4 000 m 深度, 更适合深远海营养盐测量。

我国对海水营养盐检测的研究起步相对较迟, 传统的, 国内海水营养盐的检测主要采用基于调查船现场采样-实验室分析方法^[6-7]和半自动可见分光光度法分析, 在 GB 17378-2007《海洋监测规范》和 GB/T 12763-2007《海洋调查规范》中也都规定了测量海水营养盐的标准分析方法^[8-10]。而无论是基于调查船的现场采样-实验室分析方法还是半自动可见分光光度法都存在实时性差, 浪费人力、物力, 操作步骤繁琐等缺点^[11-12], 且以上两种方法都不能提供原位持续的测量数据, 不能及时反映赤潮、降雨等生态和水文现象发生时营养盐含量急剧变化的情况。为改变上述状况, 国家于 863 项目和“九五”期间资助并研发了相应营养盐自动分析仪, 其中以国家海洋技术中心杜军兰老师团队研发的营养盐在线分析仪为代表, 该分析仪采用单通道单参数分析方法, 可对营养盐参数实现快速测量, 但其集成度低、功耗大、体积大, 不能满足对海水营养盐的定点长期监测需求。

因此, 如何实现体积小、功耗低、可多量程检测

收稿日期: 2019-03-28; 修回日期: 2019-06-11

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1400800)

[Foundation: National Key R & D Plan, No. 2016YFC1400800]

作者简介: 綦声波(1970-), 男, 山东平度人, 博士, 教授, 目前研究方向为嵌入式系统, 智能仪器仪表, 海洋监测系统, 电话: 18661824998, E-mail: qishengbo@ouc.edu.cn

的国产化营养盐分析仪是目前亟待解决的问题。

针对上述问题,开发了一种基于分光光度法的多量程海水营养盐原位传感器检测系统,分别使用波长为 810、365、540、880 nm 的 LED 灯为检测光源,采用光纤作为光源传输介质,实现对五项海水营养盐参数的快速原位检测。文中着重对营养盐原位传感器检测系统的系统结构、硬件设计、传感器功耗和可靠性^[13-15]等方面进行研究,以满足海洋仪器所面对的复杂海况条件,提高设备的实时性、稳定性和可靠性。经过实验室测试和码头实地试验,验证了本营养盐传感器检测系统可满足海水营养盐的快速、稳定测量要求。

1 原理研究与整体设计

1.1 原理与方法

海水营养盐检测原理为分光光度法,即利用某一特定波长的平行单色光垂直通过某一均匀非散射吸光物质时,会发生光吸收的现象^[16-17]。光源向样品流通池照射入射光 I_0 ,若样品流通池中检测物质的浓度愈大,或者吸收层厚度愈大,对光的吸收越强,透过的光则越弱,即出射光强 I 越小。基本原理示意图如图 1 所示。



图 1 光度法原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the principle of photometry

由光度法定义可知,其数学表达式为:

$$A = \lg(I_0/I) = \varepsilon bc, \quad (1)$$

其中: A 为吸光度, I_0 为入射光强, I 为出射光强, ε 为摩尔吸光系数, b 为液层厚度, c 为浓度。

由式(1)可知,提高分光光度法的测量精度的主要途径为改善摩尔吸光系数 ε 的准确度、增加有效光程 b 和改善测量方法。其中,改善摩尔吸光系数的准确度由营养盐参数通过定标实现,本传感器采用通用的国标法进行定标,5 种营养盐均采用各自的标准溶液单独定标^[18],测量 5~6 个系列标准溶液多点拟合定标曲线,从而得到摩尔吸光系数;增加有效光程的途径,是在充分考虑传感器体积的基础上设计相应尺寸流通池,保证有效光程。此外,在改善测量方法途径上,引进了空白的校正分析方法,其是提

高分析准确度的一种手段,目前国际上对如何选取空白还没有一个统一的规范,归纳起来有以下两种做法^[19]:

(1) 直接用纯水作为空白,以此来消除纯水对所测光密度的贡献;

(2) 将经过过滤的纯水作为空白;

综合考虑空白对所测营养盐精度的影响和相应操作的繁琐程度,最终本传感器设计中使用纯水作为空白。具体测量过程如式(2)至式(5)所示:

$$B = \lg(I_{\text{blank}}/I_0), \quad (2)$$

$$M = \lg(I_{\text{response}}/I_0), \quad (3)$$

$$A = M - B, \quad (4)$$

$$C = aA + b, \quad (5)$$

其中, I_{blank} 指以纯水作为空白校正时的出射光强, I_{response} 指海水样液进行反应后的出射光强, I_0 指空白校正和海水样液测量时的入射光强;其中,斜率 a 和截距 b 为不同种类营养盐参数的标线值,在实验室测量多个浓度标准溶液,根据各营养盐参数的质量浓度 C 和吸光度 A 关系拟合出相应曲线,从而获得每项营养盐参数对应的标线值。

1.2 整体设计

本海水营养盐原位传感器检测系统,通过对嵌入式技术、微流控技术、通信技术的综合应用,高度集成了对五项营养盐参数的原位检测功能。本传感器检测系统可分为光学测量系统和自动进样系统,自动进样系统由微流控蠕动泵、过滤装置、可控阀岛体系组成;光学测量系统由不同波长光源、光纤、流通池、光电二极管、光源信号处理单元和控制单元组成。其中,光源信号处理模块包括光电信号转换模块、信号选择模块、程控放大模块、AD 转换模块。系统整体示意图如图 2 所示。

本传感器的设计目标是为了完成对海水营养盐的原位检测,综合考虑生态和水文现象发生时各营养盐浓度急剧变化的情况,可得本营养盐传感器检测系统的技术指标如表 1 所示。考虑到本传感器后续维护工作和实际工况,制定其性能指标如表 2 所示。

2 关键技术

本营养盐传感器检测系统是为了实现海水营养盐的原位检测目标而设计,为实现这个目标,有如下问题需要重点解决。

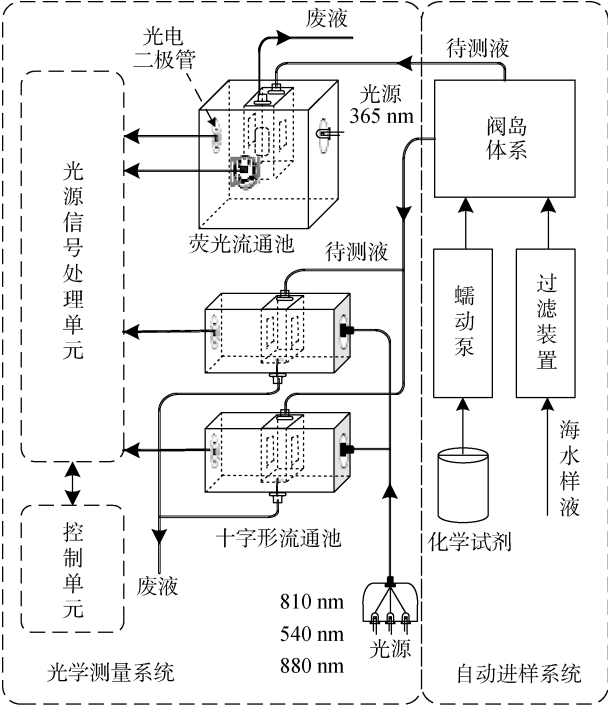


图 2 系统整体设计示意图
Fig. 2 Schematic of the overall system design

表 1 海水营养盐传感器检测系统技术指标
Tab. 1 Technical indicators of the seawater nutrient salt sensor detection system

检测参数	检测范围/ ($\mu\text{g/L}$)	检出限/ ($\mu\text{g/L}$)	分辨率/ ($\mu\text{g/L}$)	精度/ %
硅酸盐	10~500	5	0.1	5
铵盐	7~500	5	0.1	5
亚硝酸盐	10~500	5	0.1	5
硝酸盐	3~200	2	0.1	3
磷酸盐	5~300	4	0.1	3

表 2 海水营养盐传感器性能指标
Tab. 2 Performance indicators of the seawater nutrient sensor

性能参数	性能指标
供电方式	DC
供电范围	12~18 V
工作方式	原位或便携
通讯方式	RS485
工作温度	0~40℃
待机功耗	<0.6 W
平均功耗	<10 W
无故障运行时间	>720 h

(1) 国内传统的海水营养盐测量方法都是通过调查船采样-实验室分析, 所用器件众多、操作繁琐。

因此本传感器需要将五项营养盐检测所需要的众多器件进行高度集成, 且不能影响营养盐微弱信号的处理。

(2) 因为不同水域的营养盐水平有很大差异, 为了提高本传感器的普适性, 需要进行多量程检测设计。

(3) 本传感器需要进行长期原位检测工作, 因此仪器的功耗和可靠性问题便显得尤为重要。针对上述问题, 设计了电源管理电路降低系统功耗; 设计了漏液检测模块, 用来在仪器出现漏液情况时, 及时切断控制系统相关供电, 对本传感器和长期监测所得数据进行保护, 提高仪器可靠性。

2.1 传感器硬件设计

本传感器检测系统集成成了 5 项海水营养盐参数的检测电路, 采用 STM32F103 单片机作为控制系统 MCU, 集成了 6 路 LED 灯恒流光源驱动模块、18 路电磁换向阀驱动模块、2 路紫外灯驱动模块、2 路加热器驱动模块、过滤泵驱动模块、混合泵驱动模块、温度数据采集模块、光源信号处理模块、漏液报警模块、数据存储模块、通信模块等, 其中使用 TF 卡作为数据的现场存储介质。控制系统整体结构示意图如图 3 所示。

为了避免此高度集成的系统在营养盐微弱信号处理时产生干扰, 设计过程中采用了数模隔离方法, 且将相应的光源器件降额使用, 使光源信号高度稳定。

2.2 多量程检测实现

海水营养盐浓度随着不同季节、不同海域会有很大差别, 且在极端天气条件下, 营养盐浓度会急剧变化, 本传感器检测系统为了能够在不同营养盐浓度范围下进行使用, 控制系统集成了营养盐多量程检测方法, 满足不同浓度营养盐的测量要求。

多量程检测方法是通过程控放大电路实现的, 程控放大电路由型号为 ADG604 的四通道模拟开关和两级反向放大电路组成, 总共分为 4 个档位, 在不同营养盐浓度的水域中, 可自动调整放大倍数, 适应测量需求。根据实际测量需要, 设置一个合适的阈值范围, 阈值上限和下限分别为 U_H 和 U_L , 若所测得光电转换后电压在量程内, 则继续进行后续测量; 若不在此范围内, 则调高档位, 直到合适为止。多量程检测检测流程如图 4 所示。

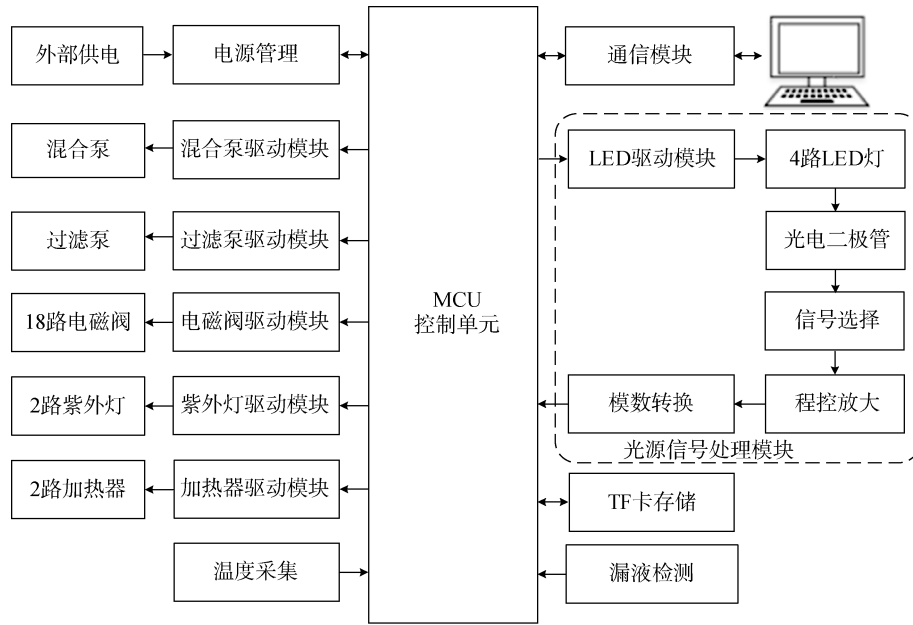


图 3 检测系统整体设计示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the overall design of the detection system

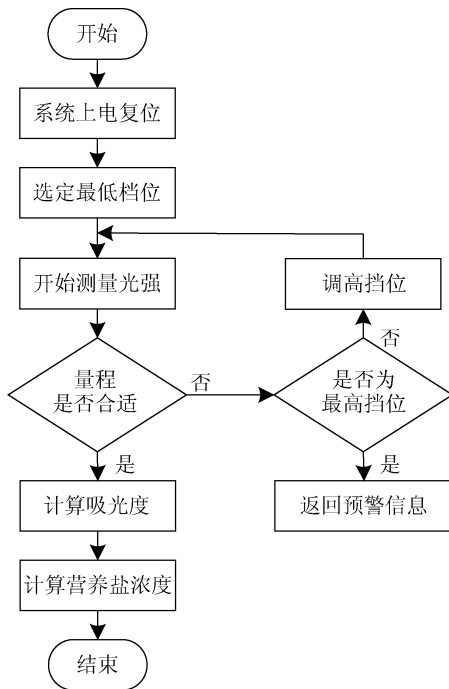


图 4 多量程检测设计示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the multi-range detection design

2.3 低功耗设计

海水营养盐检测传感器作为海洋要素原位检测设备,需要对特定海域进行长期监测,则必须进行低功耗设计^[18]。通过对本传感器现场使用情况分析可知,传感器按照设定流程定时采集海水营养盐数据,每天

采集次数有限,因此传感器待机功耗将对仪器工作时长起到决定性作用,而其中过滤泵、混合泵、18路换向阀、2路紫外灯及2路加热器等大功率耗电设备的静态功耗占整个系统待机功耗的功耗的60%。

针对上述问题,在系统中集成了电源管理模块,实现对整个系统+12 V电源和+5 V电源的自主可控,在营养盐测量流程结束后切断上述大功率耗电设备的相应供电,降低整个系统的待机功耗,实现低功耗设计。图5为电源管理模块电路图。控制端接微控制器I/O口,若控制端置高,则N沟道MOS管导通,P沟道MOS管的栅-源之间存在负压并大于其导通阈值,电压由P沟道MOS管的漏极输出,此过程为开启电压过程;相应地,将控制端置低,则所有MOS管都处于关断状态,相应耗电设备的供电被切断。

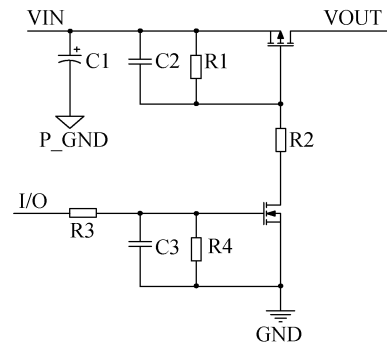


图 5 低功耗电源管理电路

Fig. 5 Low-power power management circuit

2.4 漏液保护

本传感器外壳设计为一个密封舱体,各测量元件按一定结构布置在舱体内,只留与外界交互的水密接头和进样孔,但是仪器长期处于水下,往往需要承受密封舱体漏液的风险,一旦出现漏液情况,对仪器的损害往往是灾难性的,如造成仪器设备的毁坏、长期监测数据的丢失等,这样会便对人力、物力造成了大量浪费。能否对仪器出现渗漏初期进行检测,并发出报警以避免损失,便显得尤为重要。

针对上述情况,设计了交叉走线并且每两根走线之间形成间隙的印制电路板作为漏液检测模块,对仪器舱体内的潮湿情况作以检测。本传感器在现场使用时有外围固定结构,舱体姿态不会随着波浪改变,因此将漏液检测模块布置在密封舱底部。若密封舱体漏液,相关液体流到底部检测模块上,则漏液检测模块接通,与控制板上电阻形成分压,控制器检测到电压异常,将迅速采取相关措施,以保护仪器及数据的安全。

3 验证过程

为了证明上述所使用关键技术的有效性,分别进行了相关实验验证,结果表明,各功能实现效果良好,保证了本传感器检测系统具有低功耗、高可靠性能。

3.1 低功耗设计验证

经分析,为了保证所测试微弱光电转化信号的稳定性,光电转换处理电路持续上电,通过测试可知,控制系统使用4个光电二极管,每个光电二极管漏电流为400 μA ;有4路信号处理电路,每路信号处理电路为3~4 mA;单片机在不执行流程期间进入睡眠模式功耗约为8~9 mA,因此系统静态功耗约为25 mA。

为验证上述低功耗设计功能是否有效,在实验室进行相关测试。本传感器由数字型电源供电,分别测试在没有相关低功耗设计的情况下系统的待机电流与进行了低功耗设计后系统的待机电流的对比实验。实验结果如图6所示。

由图6可知,在没有电源管理模块的情况下,整个系统待机功耗为0.84 W;加上电源管理模块后,系统待机功耗为0.36 W,极大降低了功耗。

3.2 多量程与准确性验证

为了对本传感器性能进行有效测试,编写了专用营养盐传感器测试软件,人机交互界面如图7所示。

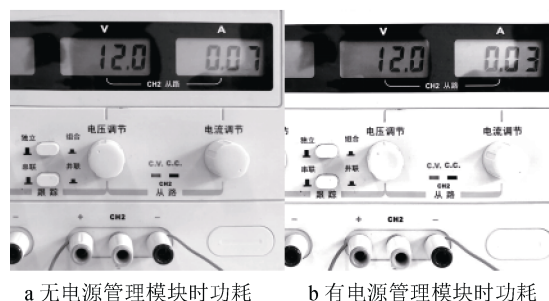


图6 系统待机功耗对比

Fig. 6 Standby power comparison of the two systems

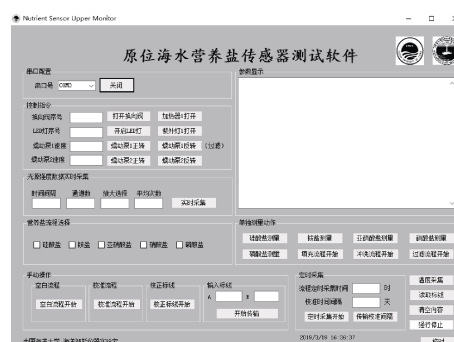


图7 营养盐传感器测试软件

Fig. 7 Nutrient salt sensor test software

在实验室测试过程中,针对五项营养盐参数分别配比不同浓度标准液,通过本传感器测量所得数据与标准值的比对,以验证本传感器性能。五项营养盐参数分别做了大量采样测试。如表3—表7所示为选取的部分测试数据,因为所配制的标准液都为整数值,所以所列实测数据都只保留小数点后一位。其中,各营养盐参数所配置的不同标准溶液数据是在考虑极端的水文和生态条件下所得出的溶液浓度范围,以便更好的检测本传感器的多量程检测功能。

由以上实测数据与标准溶液数据可知,本传感器在测试铵盐数据时出现最大相对误差为3.2%,

表3 硅酸盐试验数据

Tab. 3 Silicate test data

标准溶液/ ($\mu\text{g/L}$)	实测数据/ ($\mu\text{g/L}$)	绝对误差/ ($\mu\text{g/L}$)	相对误差/ %
0	5.2	5.2	-
150	145.3	-4.7	-3.1
300	298.6	-1.4	-0.47
450	449.1	-0.9	-0.2
600	600.3	0.3	0.05
900	902.1	2.1	0.2

表 4 铵盐试验数据

Tab. 4 Ammonium salt test data

标准溶液/ ($\mu\text{g/L}$)	实测数据/ ($\mu\text{g/L}$)	绝对误差/ ($\mu\text{g/L}$)	相对误差/ %
0	-6.7	-6.7	-
50	51.6	1.6	3.2
100	101.4	1.4	1.4
200	207.0	7.0	3.5
300	297.4	-2.6	-0.87
400	396.1	-3.9	-0.1

表 5 亚硝酸盐试验数据

Tab. 5 Nitrite test data

标准溶液/ ($\mu\text{g/L}$)	实测数据/ ($\mu\text{g/L}$)	绝对误差/ ($\mu\text{g/L}$)	相对误差/ %
0	2.3	2.3	-
20	19.6	-0.4	-2
50	48.9	-1.1	-2.2
100	98.2	-1.8	-1.8
150	149.5	-0.5	-0.3
200	201.6	1.6	0.8

表 6 硝酸盐试验数据

Tab. 6 Nitrate test data

标准溶液/ ($\mu\text{g/L}$)	实测数据/ ($\mu\text{g/L}$)	绝对误差/ ($\mu\text{g/L}$)	相对误差/ %
0	6.7	6.7	-
100	100.4	0.4	0.4
200	194.3	-5.7	-2.85
400	393.3	-6.7	-1.7
600	605.6	5.6	0.9
800	802.3	2.3	0.3

表 7 磷酸盐试验数据

Tab. 7 Phosphate test data

标准溶液/ ($\mu\text{g/L}$)	实测数据/ ($\mu\text{g/L}$)	绝对误差/ ($\mu\text{g/L}$)	相对误差/ %
0	0.4	0.4	-
60	58.7	-1.3	-2.2
120	120.8	0.8	0.7
210	210.7	0.7	0.3
300	302.3	2.3	0.8
450	446.7	-3.3	-0.7

远小于本传感器所设计的精度指标,因此可证明本传感器具有高精度性能,可满足海水营养盐准确测量要求。此外,通过对不同浓度标准液的测量可知,本传感器具有多量程检测功能,可适用于不同海域,

包括降雨和赤潮等水文和生态情况发生时营养盐含量急剧变化的场合。

3.3 漏液保护功能验证

针对本传感器的漏液保护性能,在实验室做了相关测试。在营养盐参数测量流程运行过程中,采用喷雾的方式模拟潮湿和漏液环境。测试环境温度大约为 24°C ,使用 180 mL 喷雾瓶,距离漏液模块 30 cm 左右,将水雾喷向漏液检测模块正上方,使水雾自由落向漏液检测模块上,然后使用万用表测量漏液检测模块电阻值。根据满压次数来判断漏液模块的所处环境的潮湿情况潮湿情况。当漏液检测模块上无水珠凝结时,仪器正常运行;当有水珠凝结时,漏液检测模块接通,MCU 检测到电压异常,则迅速切断相关电源,保护仪器及数据的安全。满压次数及漏液模块电阻值对应如表 8 所示。

表 8 漏液检测模块对应阻值表

Tab. 8 Corresponding resistance table of the leakage detection module

满压次数/次	环境状态	阻值/ $\text{M}\Omega$
0	干燥	无穷大
1	干燥	1.268
2	潮湿	0.826
3	潮湿	0.563
4	水珠凝结	0.302
5	水珠凝结	0.278
6	水珠凝结	0.269

3.4 码头现场试验

经过上述实验室一系列测试过程,证明本传感器在实验室测试条件下具有低功耗、高精度及高可靠性。为了进一步验证该传感器的性能,在青岛中苑码头进行了海水营养盐的现场原位检测。本传感器搭载在浮标平台上,定时连续运行 15 天时间,期间数据均能正常采集,性能稳定。图 8 为传感器码头现场部布放图和回收图。由回收图可知,传感器密封桶和试剂袋上有较严重的海洋生物附着,因为试剂袋中保存着与营养盐参数进行化学反应的各类试剂,一旦被污染,测量结果必然失真,所以需要定期对传感器进行维护。如何降低海洋生物的附着,是本传感器下一步需要升级的地方。

本传感器布放在码头进行现场测试,每天下午 5 点钟定时对海水营养盐进行测量,并与岸基同一时间所取得的海水样液测试结果进行比对,岸基实验

室所用方法为 GB 17378.42007 规定的检测方法。通过比较海水营养盐的变化趋势进行仪器性能评价。以磷酸盐为例, 所得连续 15 天测试结果如图 9 所示。

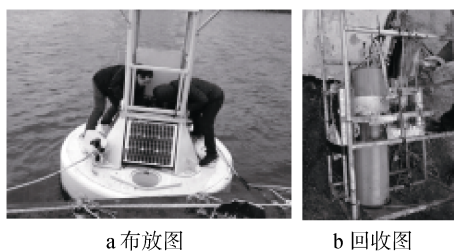


图 8 营养盐现场布放与回收图

Fig. 8 Nutrient salt on-site deployment and recycling diagram

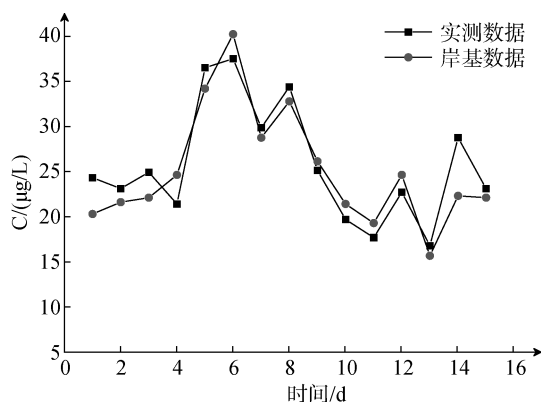


图 9 磷酸盐现场比测趋势变化图

Fig. 9 Comparison of phosphate salt on-site trend changes

由上图可知, 随着时间天数的增加, 磷酸盐质量浓度 C 的变化趋势与岸基比测趋势变化一致, 其他营养盐参数与岸基所得结果也基本一致, 此处不再赘述。经过阶段海试初步证明, 本传感器可靠性好, 满足设计指标, 可承担海水营养盐原位检测工作。

4 结语

本文设计了一种基于分光光度法的海水营养盐原位传感器检测系统, 与传统海水营养盐传感器检测系统相比, 通过对多量程检测技术、低功耗设计、漏液保护等关键技术的应用, 有效提升了仪器的原位检测时长、可靠性和普适性, 满足在不同营养盐浓度水域的检测要求。经过实验室测试和海试检验, 证明本传感器检测系统具有低功耗性能、检测精度高, 且稳定性好, 可以满足海水营养盐长期原位检测需要。

参考文献:

[1] 朱勇, 施晓来, 刘强, 等. 海水营养盐标准物质的研制和发展[J]. 海洋开发与管理, 2018, 35(6): 30-33.

Zhu Yong, Shi Xiaolai, Liu Qiang, et al. Development and development of seawater nutrient standard materials[J]. Ocean Development and Management, 2018, 35(6): 30-33.

[2] Ma J, Adornato L, Byrne R H, et al. Determination of nanomolar levels of nutrients in seawater[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 60: 1-15.

[3] 李彩, 孙兆华, 曹文熙, 等. 海水中极低浓度营养盐在线测量仪[J]. 光学技术, 2009, 35(4): 579-583.

Li Cai, Sun Zhaohua, Cao Wenxi, et al. On-line measuring instrument for very low concentration nutrient salt in seawater[J]. Optical Technique, 2009, 35(4): 579-583.

[4] 王洪亮, 高杨, 程同蕾, 等. 营养盐传感器在海洋监测中的研究进展[J]. 山东科学, 2011, 24(3): 32-36.

Wang Hongliang, Gao Yang, Cheng Tonglei, et al. Research progress of nutrient salt sensors in marine monitoring[J]. Shandong Science, 2011, 24(3): 32-36.

[5] 李莉莎. 基于间断化学分析的海洋营养盐自动在线分析仪[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.

Li Lisha. Marine nutrient salt automatic online analyzer based on discontinuous chemical analysis[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.

[6] 杜军兰, 邹常胜, 袁钟才, 等. 海水营养盐现场自动分析技术[J]. 海洋技术, 2003, 22(3): 37-42.

Du Junlan, Zou Changsheng, Yuan Zhongcai, et al. On-site automatic analysis technology of seawater nutrient salt[J]. Marine Technology, 2003, 22(3): 37-42.

[7] 邹常胜. 海水营养盐现场监测[J]. 海洋技术, 2001, 20(4): 33-37.

Zou Changsheng. On-site monitoring of seawater nutrient salt[J]. Marine Technology, 2001, 20(4): 33-37.

[8] 孙兆华, 曹文熙, 赵俊, 等. 基于长光程技术的痕量海水营养盐自动分析仪的设计与测试[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(12): 3000-3003.

Sun Zhaohua, Cao Wenxi, Zhao Jun, et al. Design and testing of trace seawater nutrient automatic analyzer based on long-pathlength technology[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(12): 3000-3003.

[9] 叶林安, 章紫宁, 朱志清, 等. 采用流动注射分析法测定海水中的五项营养盐[J]. 浙江水利科技, 2016, 44(3): 4-9.

Ye Linan, Zhang Zining, Zhu Zhiqing, et al. Measurement of five nutrients in seawater by flow injection analysis[J]. Zhejiang Water Resources Science & Technology, 2016, 44(3): 4-9.

[10] 杨颖, 杨涛, 杨幸幸, 等. 两台营养盐分析仪性能评价与结果比对分析[J]. 海洋技术学报, 2016, 35(3): 88-93.

Yang Ying, Yang Tao, Yang Xingxing, et al. Performance evaluation and comparison analysis of two nutrient salt analyzers[J]. Journal of Marine Technology, 2016, 35(3): 88-93.

[11] 程岩, 马然, 王洪亮, 等. 基于 VC++ 的海水营养盐

- 测试软件系统设计[J]. 山东科学, 2014, 27(5): 88-92.
- Cheng Yan, Ma Ran, Wang Hongliang, et al. Design of seawater nutrient salt test software system based on VC++[J]. Shandong Science, 2014, 27(5): 88-92.
- [12] 杨泽明, 李彩, 徐聪辉, 等. 流动分析技术及其在海水营养盐自动检测中的应用[J]. 分析仪器, 2017, 6(4): 6-15.
- Yang Zeming, Li Cai, Xu Conghui, et al. Flow analysis technology and its application in automatic detection of seawater nutrients[J]. Analytical Instrumentation, 2017, 6(4): 6-15.
- [13] 马然, 曹焯, 刘岩, 等. 基于微流控技术的营养盐原位分析方法的研究[J]. 传感技术学报, 2016, 29(11): 1659-1665.
- Ma Ran, Cao Xuan, Liu Yan, et al. Study on in-situ analysis method of nutrient salt based on microfluidic technology[J]. Journal of Transduction Technology, 2016, 29(11): 1659-1665.
- [14] Worsfold P J, Clough R, Lohan M C, et al. Flow injection analysis as a tool for enhancing oceanographic nutrient measurements: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 803(Complete): 15-40.
- [15] 蔡声波, 王圣南, 刘群. STM32L 水下记录仪的软硬件低功耗设计[J]. 单片机与嵌入式系统应用, 2016, 16(4): 60-63.
- Qi Shengbo, Wang Shengnan, Liu Qun. Software and hardware low power design of STM32L underwater recorder[J]. Microcontrollers & Embedded Systems, 2016, 16(4): 60-63.
- [16] Zhu Y, Yuan D, Huang Y, et al. A modified method for on-line determination of trace ammonium in seawater with a long-path liquid waveguide capillary cell and spectrophotometric detection[J]. Marine Chemistry, 2014, 162: 114-121.
- [17] Ma J, Yuan Y, Yuan D. Underway analysis of nanomolar dissolved reactive phosphorus in oligotrophic seawater with automated on-line solid phase extraction and spectrophotometric system[J]. Analytica Chimica Acta, 2017, 950: 80-87.
- [18] 王宁, 杜军兰, 陈淑梅, 等. 海水营养盐现场自动测量定标方法研究[J]. 海洋技术, 2009, 28(2): 11-14.
- Wang Ning, Du Junlan, Chen Shumei, et al. Study on on-site automatic measurement and calibration method for seawater nutrient salt[J]. Marine Technology, 2009, 28(2): 11-14.
- [19] 付宇, 韦玉春, 周宇. 水体中有色可溶性有机物的测量及其变化[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2012, 35(1): 95-103.
- Fu Yu, Wei Yuchun, Zhou Yu. Measurement and Change of Colored Soluble Organic Matter in Water[J]. Journal of Nanjing Normal University(Natural Science), 2012, 35(1): 95-103.

Design of a multi-range, in-situ sensor detection system for seawater nutrient salt based on spectrophotometry

QI Sheng-bo¹, REN Jun-bo¹, MA Ran², ZHANG Shu-wei²

(1. Engineering College, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Institute of Oceanographic Instrumentation, Shandong Academy of Sciences, Qingdao 266100, China)

Received: Mar. 28, 2019

Key words: seawater nutrient salt; photometric method; in-situ detection; multi-range; low power consumption

Abstract: Traditional methods cannot satisfy the long-term in-situ monitoring demands of seawater nutrient salt detection. In this work, a multi-range seawater nutrient salt in-situ sensor detection system based on spectrophotometry was developed. The system was highly integrated with multi-range detection, low power consumption, and liquid leakage protection. Study results showed that this system provided fast-parameter, wide-ranging, high-precision in-situ measurements of five nutrient salt parameters in seawater. Field testing by the laboratory and the Qingdao Zhongyuan Wharf showed that the sensor detection system was highly reliable, satisfied the fast and accurate requirements for measurements of five nutrient parameters, and produced in-situ monitoring of seawater nutrient parameters. The system provided timely data toward an understanding of the marine ecological environment and the degree of eutrophication of water bodies.

(本文编辑: 刘珊珊)