



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110568144 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201910931224.7

CN 105807340 A, 2016.07.27

(22) 申请日 2019.09.27

CN 110057773 A, 2019.07.26

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108717501 A, 2018.10.30

申请公布号 CN 110568144 A

US 9500585 B2, 2016.11.22

(43) 申请公布日 2019.12.13

Wei Xu et al. Modeling and Analysis of Adaptive Temperature Compensation for Humidity Sensors.《electronics》.2019,第8卷

(73) 专利权人 长春理工大学

李鑫等.紫外光谱法检测 C O D 时波长和低温影响的探究.《光谱学与光谱分析》.2020,第40卷(第8期),

地址 130022 吉林省长春市朝阳区卫星路7186号

(72) 发明人 苏成志 盛宇博 姜吉光 王恩国

李鑫等. C O D 光谱法检测中的波长优化

(74) 专利代理机构 北京中理通专利代理事务所(普通合伙) 11633

及温度补偿实验研究.《光学技术》.2019,第45卷(第6期),

代理人 刘慧宇

吴志广等.基于氨气敏电极的氨氮在线检测仪补偿模型.《分析实验室》.2017,第36卷(第3期),

(51) Int. Cl.

审查员 谢林

G01N 33/18 (2006.01)

G06F 17/15 (2006.01)

(56) 对比文件

US 10317421 B2, 2019.06.11

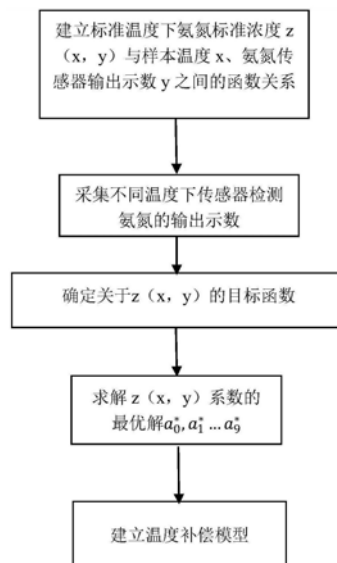
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种氨氮检测的温度补偿方法

(57) 摘要

一种氨氮检测的温度补偿方法,属于水质检测技术领域,为了解决只针对传感器进行温度补偿时,在低温环境下温度补偿误差大的问题,该方法包括以下步骤:步骤一,建立z(x,y)与x,y的函数关系;步骤二,采集不同温度下传感器检测氨氮的输出示数;步骤三,确定z(x,y)的目标函数;步骤四,求解步骤一建立的函数系数的最优解a<sub>0</sub><sup>\*</sup>,a<sub>1</sub><sup>\*</sup>...a<sub>5</sub><sup>\*</sup>;步骤五,建立温度补偿模型;该方法利用数学优化技术建立了关于氨氮水样和氨氮传感器的融合氨氮温度补偿模型。该模型对低温环境检测具有良好的补偿效果,能将某温度的氨氮浓度实时补偿为标准温度(20℃)的氨氮浓度值,能通过对温度实验数据更改对模型实现二次修正,以提高模型精度,补偿精确度高。



1. 一种氨氮检测低温补偿方法,其特征是,该方法包括以下步骤:

步骤一,建立 $z(x, y)$ 与 $x, y$ 的函数关系:

$$z(x, y) = a_0 + a_1x + a_2y + a_3x^2 + a_4xy + a_5y^2 + a_6x^3 + a_7x^2y + a_8xy^2 + a_9y^3 \quad (1);$$

式(1)中: $x$ 表示样本温度, $y$ 表示氨氮传感器输出示数, $z(x, y)$ 表示标准温度下氨氮标准浓度, $a_0, a_1, \dots, a_9$ 为式(1)的系数;

步骤二,采集不同温度下传感器检测氨氮的输出示数;

利用氨氮传感器检测不同温度下,不同标准浓度的氨氮样本,获得 $n$ 组氨氮检测记录为 $(x_i, y_i, z_i), i=1, 2, 3, \dots, n, x_i \in x, y_i \in y, z_i \in z(x, y)$ ;

步骤三,确定 $z(x, y)$ 的目标函数:

$$\delta(a_0^*, a_1^* \dots a_9^*) = \sum_{i=1}^n [z_i - (a_0^* + a_1^*x_i + a_2^*y_i + a_3^*x_i^2 + a_4^*x_iy_i + a_5^*y_i^2 + a_6^*x_i^3 + a_7^*x_i^2y_i + a_8^*x_iy_i^2 + a_9^*y_i^3)]^2 \quad (2);$$

式(2)中 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ 是式(1)中 $a_0, a_1, \dots, a_9$ 的最优解;

步骤四,求解式(1)系数的最优解 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ ;

利用最小二乘法求解式(2),需要 $a_k^*$  ( $k=0, 1, \dots, 9$ )满足式(3):

$$\frac{\partial \delta}{\partial a_k^*} = 0 \quad (3);$$

求解式(3)得:

$$(a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*)^T = (A^T A)^{-1} A^T b \quad (4);$$

式(4)中:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & y_1 & x_1^2 & x_1y_1 & y_1^2 & x_1^3 & x_1^2y_1 & x_1y_1^2 & y_1^3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_n & y_n & x_n^2 & x_ny_n & y_n^2 & x_n^3 & x_n^2y_n & x_ny_n^2 & y_n^3 \end{bmatrix} \quad (5);$$

$$b = (z_1, z_2, \dots, z_n)^T \quad (6);$$

步骤五,建立温度补偿模型;

将式(4)所求的系数 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ 带入(1)式,得到:

$$z(x, y) = a_0^* + a_1^*x + a_2^*y + a_3^*x^2 + a_4^*xy + a_5^*y^2 + a_6^*x^3 + a_7^*x^2y + a_8^*xy^2 + a_9^*y^3 \quad (7)。$$

## 一种氨氮检测的温度补偿方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水质检测技术领域,特别是一种氨氮检测的温度补偿方法。

### 背景技术

[0002] 近些年来,氨氮的过量排放已经逐渐成为我国多数河流污染的主要因素,基于电化学法的氨氮传感器具有携带方便,检测快速高效等特点,广泛应用于野外水质在线监测。由能斯特理论可知温度变化会对氨氮传感器的响应产生影响,通常野外水温变化范围为0℃至35℃左右,会对氨氮传感器检测产生显著干扰。

[0003] 针对温度变化对氨氮检测的干扰问题,作者为吴志广等在期刊《分析试验室》上,发表了题目为“基于氨气敏电极的氨氮在线检测仪补偿模型”的论文,文中只是根据氨氮传感器的理论原理探究了温度对传感器的影响,通过能斯特方程推导出理论上的温度补偿方法,对传感器进行温度补偿,但是在野外实际检测过程中,温度的变化不但对传感器会产生影响,也会对氨氮在水中的存在形式产生影响,特别是低温环境下(0—20℃)影响更为显著。所以,现有技术对传感器进行温度补偿存在低温环境下补偿误差大的问题。

### 发明内容

[0004] 本发明为了解决只针对传感器进行温度补偿时,在低温环境下温度补偿误差大的问题,提供一种通过数学优化技术对氨氮实验数据进行处理建立氨氮温度补偿模型的方法。通过对氨氮传感器输出值、氨氮溶液标准值和温度的数据融合处理可以对水样和传感器同时进行温度补偿,该方法可以将某温度的氨氮浓度实时补偿为标准温度(20℃)的氨氮浓度。

[0005] 本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种氨氮检测低温补偿方法,其特征是,包括以下步骤:

[0007] 步骤一,建立 $z(x, y)$ 与 $x$ 、 $y$ 的函数关系:

$$z(x, y) = a_0 + a_1x + a_2y + a_3x^2 + a_4xy + a_5y^2 + a_6x^3 + a_7x^2y + a_8xy^2 + a_9y^3 \quad (1);$$

[0009] 式(1)中: $x$ 表示样本温度, $y$ 表示氨氮传感器输出示数, $z(x, y)$ 表示标准温度下氨氮标准浓度, $a_0, a_1, \dots, a_9$ 为式(1)的系数;

[0010] 步骤二,采集不同温度下传感器检测氨氮的输出示数;

[0011] 利用氨氮传感器检测不同温度下,不同标准浓度的氨氮样本,获得 $n$ 组氨氮检测记录为 $(x_i, y_i, z_i)$ ,  $i=1, 2, 3, \dots, n$ ,  $x_i \in x$ ,  $y_i \in y$ ,  $z_i \in z(x, y)$ ;

[0012] 步骤三,确定 $z(x, y)$ 的目标函数:

$$\delta(a_0^*, a_1^* \dots a_9^*) = \sum_{i=1}^n [z_i - (a_0^* + a_1^*x_i + a_2^*y_i + a_3^*x_i^2 + a_4^*x_iy_i + a_5^*y_i^2 + a_6^*x_i^3 + a_7^*x_i^2y_i + a_8^*x_iy_i^2 + a_9^*y_i^3)]^2 \quad (2);$$

[0014] 式(2)中 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ 是式(1)中 $a_0, a_1, \dots, a_9$ 的最优解;

[0015] 步骤四,求解式(1)系数的最优解 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ ;

[0016] 利用最小二乘法求解式(2),需要 $a_k^*$  ( $k=0, 1 \dots 9$ )满足式(3):

$$[0017] \quad \frac{\partial \delta}{\partial a_k^*} = 0 \quad (3);$$

[0018] 求解式(3)得:

$$[0019] \quad (a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*)^T = (A^T A)^{-1} A^T b \quad (4);$$

[0020] 式(4)中:

$$[0021] \quad A = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & y_1 & x_1^2 & x_1 y_1 & y_1^2 & x_1^3 & x_1^2 y_1 & x_1 y_1^2 & y_1^3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_n & y_n & x_n^2 & x_n y_n & y_n^2 & x_n^3 & x_n^2 y_n & x_n y_n^2 & y_n^3 \end{bmatrix} \quad (5);$$

$$[0022] \quad b = (z_1, z_2, \dots, z_n)^T \quad (6);$$

[0023] 步骤五,建立温度补偿模型;

[0024] 将式(4)所求的系数 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ 带入(1)式,得到:

$$[0025] \quad z(x, y) = a_0^* + a_1^* x + a_2^* y + a_3^* x^2 + a_4^* xy + a_5^* y^2 + a_6^* x^3 + a_7^* x^2 y + a_8^* xy^2 + a_9^* y^3 \quad (7).$$

[0026] 本发明的有益效果在于:利用数学优化技术建立了关于氨氮水样和氨氮传感器的融合氨氮温度补偿模型。该模型对低温环境检测具有良好的补偿效果,能将某温度的氨氮浓度实时补偿为标准温度(20℃)的氨氮浓度值,能通过对温度实验数据更改对模型实现二次修正,以提高模型精度,补偿精确度高。通过对数据层次的融合处理对不同类型、品牌氨氮传感器只需修改相关实验数据就能进行温度补偿,普适性强。

## 附图说明

[0027] 图1:本发明一种氨氮检测的温度补偿方法流程图。

[0028] 图2:本发明温度实验采集样本点分布图。

[0029] 图3:本发明所述温度补偿模型三维示意图。

## 具体实施方式

[0030] 下面结合附图对本发明做进一步详细说明。

[0031] 本发明为了解决只针对传感器进行温度补偿时,在低温环境下温度补偿误差大的问题,提供一种通过数学优化技术对氨氮实验数据进行处理建立氨氮温度补偿模型的方法。通过对氨氮传感器输出值、氨氮溶液标准值和温度的数据融合处理可以对水样和传感器同时进行温度补偿,该方法可以将某温度的氨氮浓度实时补偿为标准温度(20℃)的氨氮浓度。

[0032] 如图1所示,一种氨氮检测的温度补偿方法,该方法包括以下步骤:

[0033] 步骤一,建立 $z(x, y)$ 与 $x, y$ 的函数关系;

[0034]  $x$ 表示样本温度、 $y$ 表示氨氮传感器输出示数、 $z(x, y)$ 表示标准温度下氨氮标准浓

度。

[0035]  $(x, y) = a_0 + a_1x + a_2y + a_3x^2 + a_4xy + a_5y^2 + a_6x^3 + a_7x^2y + a_8xy^2 + a_9y^3$  (1);

[0036] 其中 $a_0, a_1, \dots, a_9$ 为公式(1)的系数;

[0037] 步骤二,采集不同温度下传感器检测氨氮的输出示数;

[0038] 利用氨氮传感器检测不同温度下,不同标准浓度的氨氮样本,获得n组氨氮检测记录为 $(x_i, y_i, z_i)$ ,  $i=1, 2, 3 \dots n$ ,  $x_i \in x, y_i \in y, z_i \in z$ 。

[0039] 如图2所示,温度实验采集样本点分布图;

[0040] 步骤三,确定关于 $z(x, y)$ 的目标函数:

[0041] 
$$\delta(a_0^*, a_1^* \dots a_9^*) = \sum_{i=1}^n [z_i - (a_0^* + a_1^*x_i + a_2^*y_i + a_3^*x_i^2 + a_4^*x_iy_i + a_5^*y_i^2 + a_6^*x_i^3 + a_7^*x_i^2y_i + a_8^*x_iy_i^2 + a_9^*y_i^3)]^2$$
 (2);

[0042]  $\delta(a_0^*, a_1^* \dots a_9^*)$ 是关于未知数 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ 的目标函数,其中 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ 是式(1)中 $a_0, a_1, \dots, a_9$ 的最优解;

[0043] 步骤四,求解式(1)系数的最优解 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ ;

[0044] 利用最小二乘法求解式(2),需要 $a_k^*$  ( $k=0, 1 \dots 9$ )满足式(3):

[0045] 
$$\frac{\partial \delta}{\partial a_k^*} = 0$$
 (3);

[0046] 求解式(3)得:

[0047] 
$$(a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*)^T = (A^T A)^{-1} A^T b$$
 (4);

[0048] 式(4)中:

[0049] 
$$A = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & y_1 & x_1^2 & x_1y_1 & y_1^2 & x_1^3 & x_1^2y_1 & x_1y_1^2 & y_1^3 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_n & y_n & x_n^2 & x_ny_n & y_n^2 & x_n^3 & x_n^2y_n & x_ny_n^2 & y_n^3 \end{bmatrix}$$
 (5);

[0050]  $b = (z_1, z_2, \dots, z_n)^T$  (6);

[0051] 步骤五,建立温度补偿模型;

[0052] 则将步骤二测得的实验数据带入式(4),解的:

[0053] 
$$(a_1^*, a_2^*, \dots, a_{10}^*) = [0.9673, -0.088, 1.287, 0.00551, -0.01195, -0.001303, -0.0001536, -1.979 \times 10^{-5}, -3.686 \times 10^{-5}, 1.993 \times 10^{-5}]$$
;

[0054] 将式(4)所求的系数 $a_0^*, a_1^* \dots a_9^*$ 带入(1)式,得到:

[0055]  $z = 0.9673 - 0.088x + 1.287y + 0.00551x^2 - 0.01195xy - 0.001303y^2 - 0.0001536x^3 -$

[0056]  $1.979 \times 10^{-5}x^2y - 3.686 \times 10^{-5}y^2x + 1.993 \times 10^{-5}y^3$

[0057] (7)。

[0058] 如图3所示,温度补偿模型三维示意图;

[0059] 记录传感器检测待测水样的输出示数和水样温度,将数据代入温度补偿模型(7),从而得到补偿后的值即为水样的氨氮真实含量。例如:所用氨氮传感器在水样温度为 $5^\circ\text{C}$

时,其输出示数为3.7mg/L,即 $x=5, y=3.7$ 将 $x, y$ 代入式(7)即可得到标准温度(20℃)氨氮浓度 $z=5.06$ 。

[0060] 氨氮温度补偿模型准确度验证是通过随机浓度氨氮试剂进行上述温度实验,将实验数据带入温度补偿模型进行补偿,利用公式:拟合误差(%) (准确度) = |估计质量浓度-实际质量浓度|/实际质量浓度×100%,得到验证数据见表1;

[0061] 表1

温度(℃)	传感器示数(mg/L)	补偿值(mg/L)	实际值(mg/L)	相对误差(%)	温度(℃)	传感器示数(mg/L)	补偿值(mg/L)	实际值(mg/L)	相对误差(%)
0	3.2	4.98	5.12	2.73	0	19.0	25.08	24.67	-1.66
5	3.7	5.06	5.12	1.17	5	20.1	24.85	24.67	-0.73
10	4.1	5.13	5.12	-0.20	10	21.8	25.29	24.67	-2.51
15	4.5	5.15	5.12	-0.59	15	23.4	25.42	24.67	-3.00
20	4.9	5.14	5.12	-0.39	20	25.1	25.33	24.67	-2.68
25	5.5	5.04	5.12	1.48	25	26.8	24.77	24.67	-0.41

[0063] 由表1可得,补偿后最大相对误差为3.0%,最小相对误差为-0.20%,误差均在±3%之内,表明本温度补偿模型具有良好的补偿精度。

[0064] 代入平均偏差公式:

$$[0065] \quad \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |\sigma_i - \bar{\sigma}|}{n} \quad (8);$$

[0066] 其中, $\bar{\sigma}$ 表示平均偏差; $\sigma_i$ 表示单项测定的误差;n表示测量次数; $\bar{x}$ 表示n次测量误差的平均值; $|x_i - \bar{x}|$ 表示单项测定结果与平均值的绝对偏差;

[0067] 计算出平均偏差 $\bar{d}=0.0146$ ,平均偏差较小表明本模型温度补偿效果良好。

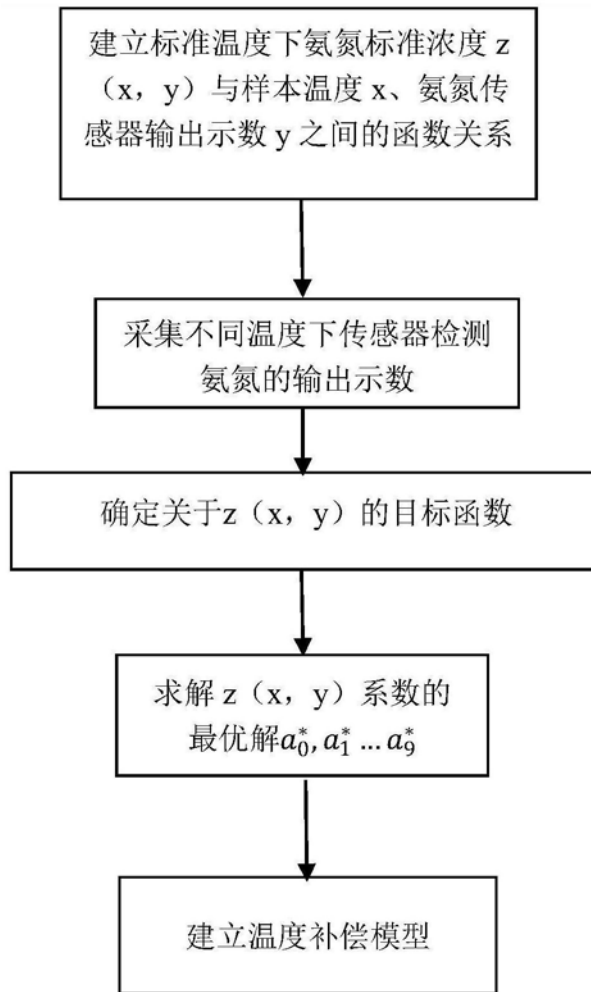


图1

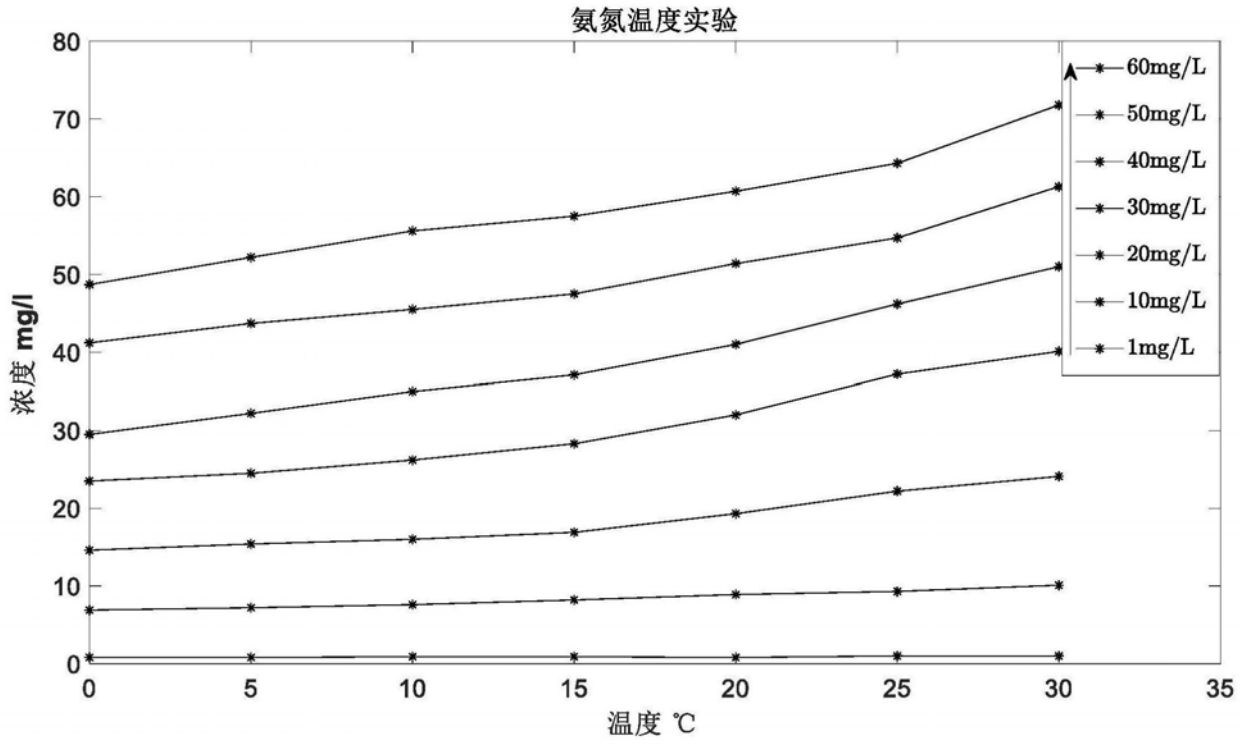


图2

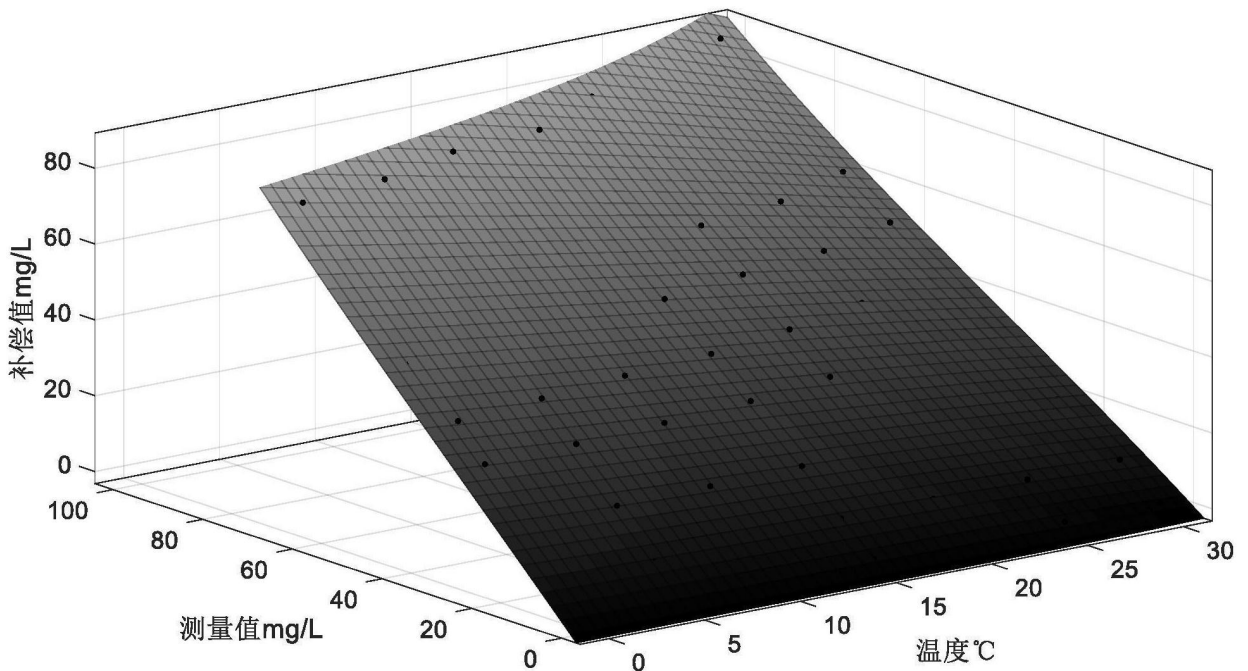


图3