

紫外-可见吸收光谱法水质检测系统的噪声分析与处理研究

汤斌¹ 魏彪¹ 毛本将² 赵敬晓¹ 冯鹏¹

¹重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044

²四川碧朗科技有限公司, 四川 绵阳 621900

摘要 直接紫外-可见光谱法检测水质参数具有检测速度快、成本低、无二次污染、可实现在线和原位测量等优点,但受限于光谱检测精度和检测设备成本。基于该方法的检测系统一直较难推广。为此,利用海洋光学的工业级光谱仪USB2000+及脉冲氙灯光源搭建了一套低成本、快速的水质光谱检测系统。进而,在对系统噪声源进行全面分析的基础上,利用小波包软阈值去噪方法对原始光谱数据进行去噪处理。为了有效地评价去噪效果,同时采用海洋光学科研级光谱仪QE65000配合稳定的氘钨灯光源搭建标准光谱检测系统,对同一样本溶液进行了紫外-可见吸收光谱采集。实验结果表明,搭建的系统能稳定、有效地采集原始光谱数据,进一步对原始数据采用基于软阈值的小波包去噪,能在保留水样紫外-可见吸收光谱特征的前提下,有效地去除原始光谱的各种噪声,提高光谱的信噪比,为采用低成本光谱检测设备进行水质参数分析奠定了基础。

关键词 光谱学; 紫外-可见光谱; 噪声源; 水质参数; 小波包去噪

中图分类号 TH744 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.043002

Noise Analysis and Denoising Research on the UV-Visible Absorption Spectroscopy Water Quality Detection System

Tang Bin¹ Wei Biao¹ Mao Benjiang² Zhao Jingxiao¹ Feng Peng¹

¹Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China

²Sichuan Belam Technology Co., Ltd., Mianyang, Sichuan 621900, China

Abstract Using direct ultraviolet-visible (UV-visible) spectroscopy method to detect water quality parameters has some advantages such as rapid detection speed, low cost, no secondary pollution, on-line and in-situ measurements. However, the detection system based on this method has been difficult to promote because of the limitation of the accuracy of spectral detection and the cost of equipment. In this paper, we use the industrial-grade USB2000+ spectrometer and pulsed xenon light source of Ocean Optics to build a low-cost, rapid water quality spectral detection system. Furthermore, on the basis of a comprehensive analysis of the system noise sources, we use the soft thresholding wavelet packet method to denoise the raw spectral data. In order to effectively evaluate the denoising effect, we use scientific-grade spectrometers QE65000 of Ocean Optics with stable deuterium tungsten light source to build a standard spectral detection system, and carry out UV-visible absorption spectrum acquisition on the same sample solution. Experimental results show that the proposed system can capture the raw spectral data stably and effectively. Then using soft thresholding wavelet packet to denoise the original data, on the premise of retaining water samples UV-visible absorption spectrum characteristics, various noises of the original spectra are effectively removed and the signal-to-noise ratio, which makes a foundation for the low-cost spectral detection device for the analysis of water quality parameters.

Key words spectroscopy; ultraviolet-visible spectra; noise source; water quality parameters; wavelet packet de-noising

OCIS codes 300.6540; 300.6550; 010.7340; 140.7240

收稿日期: 2013-10-20; 收到修改稿日期: 2013-11-18; 网络出版日期: 2014-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(61201346)、四川省科技支撑计划(2012SZ0111)

作者简介: 汤斌(1985—),男,博士研究生,主要从事光电检测与成像技术方面的研究。E-mail: tangbin8@sina.com

导师简介: 魏彪(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事光电成像及检测技术与系统方面的研究。

E-mail: weibiao@cqu.edu.cn

1 引言

直接紫外-可见(UV-Vis)光谱法检测水质参数具有检测速度快、成本低、无二次污染、可实现在线原位测量等优点^[1],近年来被广泛应用。其通过对被检测水体的紫外-可见吸收光谱进行建模,进而分析各项水质参数。直接光谱水质检测系统通常由光源、光路、光电转换及上位机分析软件四部分组成。基于紫外-可见光谱技术的在线、原位水质分析系统受设备成本、稳定性及自动化程度等影响,光源通常采用长寿命的脉冲氙灯,光路采用抗紫外光纤结合浸入式传感探头,采用CCD器件实现光电转换。因此,光源的不稳定性、光路及抗紫外光纤的衰减和末端吸收、CCD器件及其驱动电路噪声及外界杂散光,使得水体的紫外-可见吸收光谱受到严重的噪声干扰。

实测水体的紫外-可见吸收光谱数据常受到低频基线和高频噪声的干扰^[2],前者受测量中颗粒物散射影响,可通过多元散射校正,而高频噪声干扰主要由光源、光路和光谱检测仪器引起,在实时测量时主要表现为不断跳变的非平稳信号。多次测量取平均值可使测量结果趋于稳定,但噪声在多次平均后仍然体现在光谱数据中;数字平滑滤波有助于降低噪声干扰,但该方法容易造成信号细节的丢失^[3];傅里叶变换对平稳信号去噪处理时效果较好,但对非平稳信号去噪无能为力^[4]。近年来,小波变换光谱去噪法得到了广泛应用。方勇华等^[5]利用纯光谱信号和噪声的仿真信号来获得带噪声及基线的光谱信号,通过对高频段进行小波系数阈值处理实现噪声去除。王学顺等^[6]提出应用小波变换对杉木木材近红外一阶导数光谱进行去噪,实验结果表明小波变换能有效去除导数光谱中的噪声信号。李慧等^[4]提出将小波包最佳基阈值与广义形态滤波联合的方法用于可见-近红外光谱的去噪,通过两种方法的结合对可见-近红外光谱取得了较好的去噪效果。宗靖国等^[6]提出一种非下采样小波变换的红外光谱数据去噪方法,利用非下采样小波变换的多尺度和平移不变性特点实现对原始光谱信号的分解,取得了较好的去噪效果。紫外-可见光谱法检测水质设备逐渐从实验室走向室外在线、原位测量,从而对其提出了自动、快速和小型化等更多的要求,而在此过程中产生了更多非平稳噪声,传统的去噪方法已不能适应设备更新的需求。而近年来小波和小波包变换去噪得到了广泛的研究,但多应用于可见-近红外或红外光谱的去噪。

为有效去除水体的紫外-可见吸收光谱中的复杂环境、仪器噪声及光路引入噪声,本文在对系统噪声进行分析的基础上,提出基于小波包最佳基阈值的紫外-可见吸收光谱去噪法消除复杂系统及环境下的光谱噪声。

2 系统结构及噪声分析

基于紫外-可见吸收光谱法的水质检测系统主要由光源、光路、光电转换及上位机分析软件几部分组成,其系统框图如图1所示。

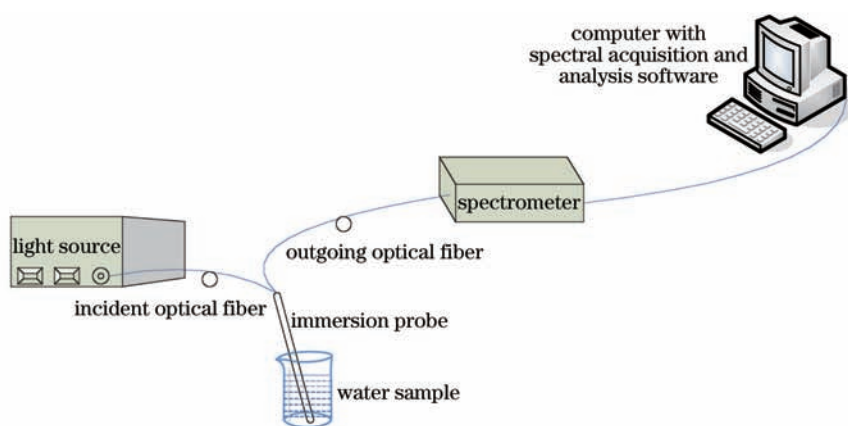


图1 紫外-可见吸收光谱法的水质检测系统组成框图

Fig.1 Block diagram of water quality testing system based on UV-Vis absorption spectroscopy

系统的光源采用海洋光学生产的高闪光频率的短弧脉冲氙灯PX-2,其光谱范围为220~750 nm,采用光纤SMA905接口输出,光谱输出曲线如图2所示。

由图2不难看出,该型脉冲氙灯的光谱输出非常不稳定,在200~245 nm、300~450 nm和580~800 nm输出光谱相对稳定但能量较弱;其余区域存在输出光强随波长变化产生的非平稳跳变。虽然紫外-可见吸收

光谱是测量吸收度,即通过参比液的入射光强度与该光线通过待测水体后的透射光强度之间比值的对数,但仍然会受光源的不稳定影响干扰,进而引入类似该输出谱线的高频噪声。光谱输出曲线的部分波长处,如500 nm处出现的高能量跳变,容易超出软件的初始设置阈值,在吸收光谱中激发突变噪声干扰。

紫外-可见光谱法水质检测水质参数以水中不饱和有机分子在紫外波段的选择性吸收为基础进行分析,因此感兴趣光谱区域为200~400 nm,光路采用抗紫外石英光纤。而石英光纤的传效率受芯径、数值孔径、长度等影响^[7],且光纤断面及SMA905接口的衰减、掺杂及芯径的非均匀性或测量时光纤曲率过大造成的光传输泄漏,均会对水体的紫外-可见吸收光谱造成影响,此类影响主要表现为对所测吸收光谱曲线的低频基线干扰。光路还包括浸入式光谱探头,由于在线、原位测量无法使用暗室等光学密闭结构,因此主要还需考虑与光源相比能量较小的背景杂散光噪声。

光电转换采用海洋光学生产的USB2000+型工业级光谱仪,该光谱仪采用Sony第二代ILX511B型探测器,该探测器的光谱响应曲线如图3所示,作紫外探测器使用时通过镀膜增强紫外光透射率。CCD传感器的输出信号是基于空间采样的离散模拟信号,主要存在微光下的光子噪声、散粒噪声、肥零噪声、转移噪声和暗电流噪声^[8]。结合该CCD光谱响应特性曲线及其噪声分析,光电转换部分对紫外-可见吸收光谱上的影响体现为低频的基线干扰和末端吸收及高频的器件噪声影响。

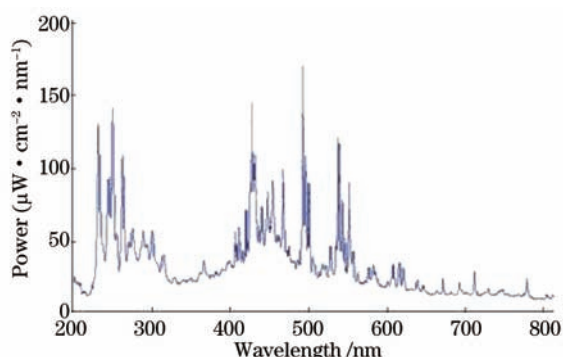


图2 PX-2型脉冲氙灯的光谱输出曲线

Fig.2 Spectral output curve of PX-2 pulsed xenon lamp

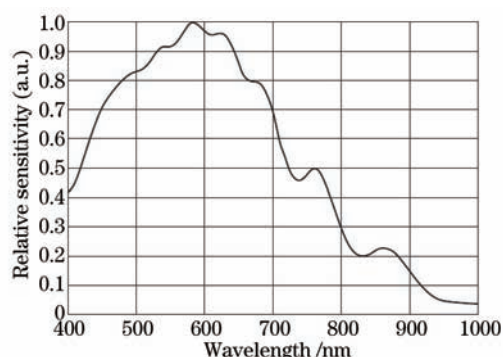


图3 Sony ILX511B型探测器光谱响应曲线

Fig.3 Spectral response curve of Sony ILX511B

结合上述紫外-可见吸收光谱法检测水质系统的结构及噪声分析,影响测量结果的因素较为复杂且作用方式不同。体现在紫外-可见吸收光谱上既有低频的基线干扰,又有高频噪声影响,难以用传统方法消除干扰。

3 小波包去噪及评价方法

通过上述分析,不难发现水体的紫外-可见吸光度随波长的变化具有非稳定性,常规的平滑滤波、傅里叶变换等信号去噪方法均难以取得较好的效果。小波包变换是由Wickerhauser^[9]将Mallat算法进一步深化引入的,在寻找最优的分解方式和分解尺度上更具优势,能对信号进行更为精确的提取。

紫外-可见吸收光谱数据的小波包去噪参照以下几个步骤进行^[10]:

1) 紫外-可见吸收光谱的小波包分析。选取小波和确定所需的小波分解层数,然后对原始光谱进行小波包分解。

2) 确定最优小波包基。根据最小代价原理,对于一个给定的熵标准,确定最优小波包基。

3) 量化小波包分解系数的阈值。对最优小波包的每一个分解系数选择一个恰当的阈值,并对系数进行阈值量化。

4) 吸收光谱数据的小波包重构。根据量化后的最优小波包基分解系数进行光谱数据的重构,得到经小波包降噪处理后的光谱数据。

采用海洋光学的QE65000科研级光谱仪与DH2000稳定钨钨光源组合,采集的光谱作为原始标准光谱。未将QE65000和DH2000应用于实际测量,主要是由于QE65000作为科研级光谱仪,成本及使用条件较高,而USB2000+是工业级光谱仪,成本低且更适用于复杂环境下的在线监测;DH2000钨钨光源虽然稳

定性较好,但启动需要预热且使用寿命短,故仪器系统采用无需预热和使用寿命长的脉冲氙灯光源。以QE65000结合DH2000采集的数据作为含噪较少的标准光谱数据,虽然也包含少量光路的杂散光及仪器背景噪声,但经简单的差谱处理即可消除^[11]。

目前应用于数据去噪效果质量评价的参数主要有均方根误差(RMSE)、信噪比(SNR)、平滑度指标 r 、互相关系数 R 等。小波包分析质量评价的主要目的是确定最优小波包基及最佳分解层数,评价不同去噪效果的可靠性。

4 实验分析与结果讨论

在实验条件相同的情况下(光程、积分时间、室温及标准大气压),采用QE65000、氙钨灯组合与采用USB2000+、脉冲氙灯组合实测相同浓度[化学需氧量(COD)为100 mg/L]的邻苯二甲酸氢钾标准溶液的紫外-可见吸收原始光谱图如图4所示。

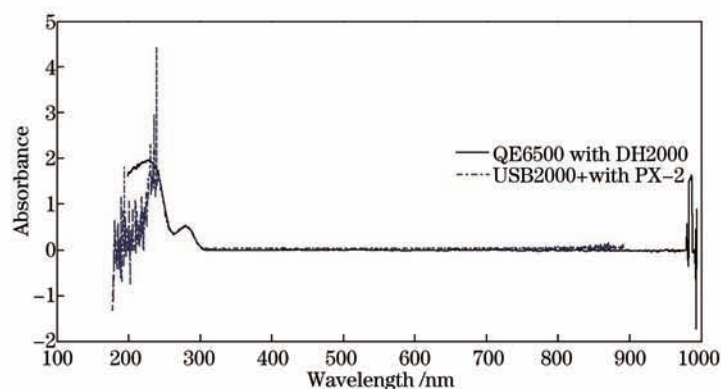


图4 两种组合下的邻苯二甲酸氢钾标液紫外-可见原始吸收光谱图

Fig.4 Original UV-Vis absorption spectra of potassium acid phthalate with the two instrument combinations

考虑光源的有效波长响应范围和系统的末端吸收,设定200~780 nm为有效数据区间,仅对该区间数据进行分析处理。从图4不难看出,DH2000与QE65000组合测得的光谱数据非常稳定,且符合邻苯二甲酸氢钾溶液的吸收特征,该数据与杂散光数据经简单的差谱处理即可作为标准光谱数据使用。而作为实时、在线监测的工业化解决方案,脉冲氙灯及USB2000+组成系统的实测数据在紫外波段噪声影响严重,特别是在200~250 nm段影响特别严重,光谱数据几乎被噪声湮没;在250~780 nm段数据较好,但仍然有基线漂移的影响。由此也可直观地看出,传统去噪方法已不能满足需求,而具有良好的时频局部性等优点的小波包去噪法能更好地消除噪声。

对脉冲氙灯与USB2000+实验组测得的原始吸收光谱数据进行小波包去噪,首先是选取一个恰当的小波函数并确定分解层数,对数据进行小波分解。常用小波函数有haar小波、Mexican hat小波、Daubechies小波系、Biorthogonal小波系、Symlet小波系等。由于本文采集的原始紫外-可见吸收光谱的特征尤为重要,影响整个水质参数的分析稳定性与精度,故选取有利于突出特征波长的具有高阶消失矩的小波,而小波的正交性是进行小波包分析的基础,因此,本文在进行小波包去噪处理时,通过尝试选择与信号波形相近似的db4及sym4小波,并分别采用3~8层分解。第二步是根据最小代价原则确定最优小波基;第三步是量化小波包分解系数的阈值,采用软阈值去噪;最后是对水体紫外-可见吸收光谱数据的小波包重构。采用db4小波和sym4小波进行不同层分解的小波包去噪光谱数据分别如图5和图6所示(由于篇幅有限,图中仅列出部分层分解的小波包去噪结果)。

从图5不难看出,当采用db4小波进行分解时,3层分解重构未对高频部分噪声进行有效的抑制,4层分解重构信号依然留有部分残余噪声,当分解层数到达5、6层时,噪声明显被去除且去噪后的光谱特征明显,而6层分解的效果较好。由图6可看出,采用sym4小波进行分解时在7层分解重构时达到满意效果。由于本文采用的是实测光谱数据,无法获知原始无噪声光谱信号,而仅能依据QE65000系科研级光谱仪采集数据与处理后数据进行比对,故采用处理后光谱与QE65000采集光谱的互相关系数来评价去噪效果。表1给出了分别采用db4和sym4小波函数进行不同层数的小波包去噪效果与QE65000采集数据的比较。

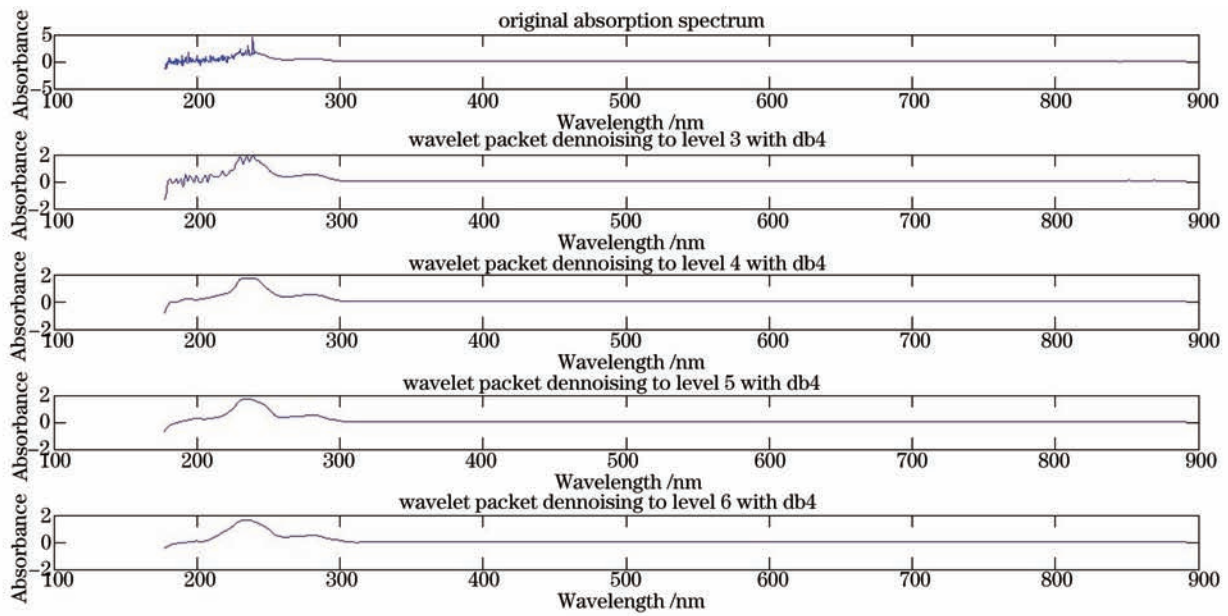


图5 采用db4小波分解经不同层分解的小波包去噪效果对比图

Fig.5 Comparison of wavelet packet denoising effect comparison after decomposition at different levels using db4

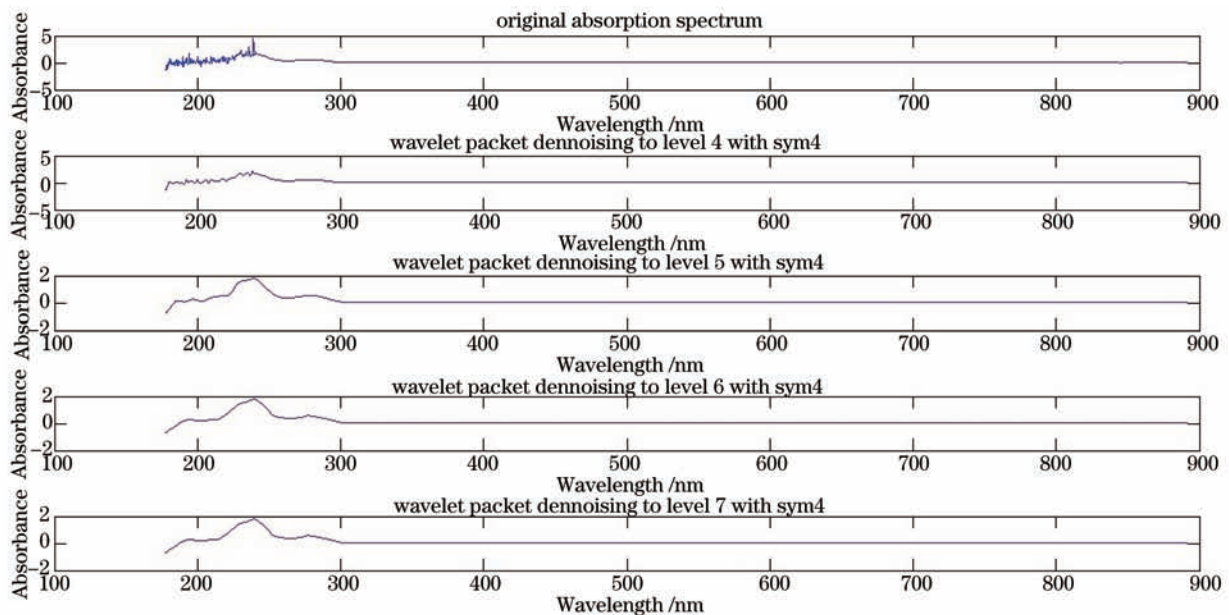


图6 采用sym4小波分解经不同层分解的小波包去噪效果对比图

Fig.6 Comparison of wavelet packet denoising effect after decomposition at different levels using sym4

从表1不难看出,采用db4小波进行分解,采用6层分解重构下软阈值的小波包去噪能达到该小波基下的最优效果,而sym4小波需要7层分解才能达到最优去噪效果。而与QE65000科研级光谱仪采集的原始数据进行互相关分析可对比出,在6层小波分解时采用db4小波进行小波包去噪效果优于sym4小波。而当分解层次到达7层时,基于sym4的小波包去噪效果更优。故综上所述,采用sym4小波进行7层分解基于软阈值的小波包去噪,更适用于本系统的采集原始光谱的噪声去除。

为了验证小波包光谱去噪在水质检测系统的可行性,采集某溪水和某城市生活污水水样进行紫外-可见光谱检测。采用sym4小波对原始光谱进行小波包分解,确定最优小波包基,按照上述小波包去噪步骤对原始采集光谱进行处理。

表1 两种小波函数进行不同层数的小波包去噪对比

Table 1 Comparison of denoising effect of two wavelet packets after decomposition at different levels

	Decomposition	Cross-correlation R coefficient	Root mean square error
	layers	with data of QE65000	RMSE
Original data USB2000+	-	0.7683	0.3142
	3	0.8019	0.3006
	4	0.8089	0.2981
Wavelet packet denoising by db4	5	0.8142	0.2947
	6	0.8186	0.2933
	7	0.8186	0.2933
	8	0.8186	0.2933
Wavelet packet denoising by sym4	3	0.8000	0.3014
	4	0.8088	0.2979
	5	0.8126	0.2961
	6	0.8126	0.2961
	7	0.8329	0.2825
	8	0.8329	0.2825

从图7、图8不难看出,两种水样的原始紫外-可见吸收光谱经小波包去噪处理后,噪声得到了明显抑制,且特征得到了很好的保留。由于地表水通常无污染或污染较小,某溪水水样的COD通过化学方法检测为17 mg/L,其对光的吸收较弱,在紫外区吸光度小于0.15,而此时光谱仪的干扰噪声较为明显,如果采用原始光谱建模将大大降低其分析精度,通过小波包去噪后光谱较为稳定。某城市生活污水由于其污染较为严重,COD检测为182 mg/L,在紫外区域吸光明显,噪声影响相对较弱,但在可见光区域受外界杂散光影响较为严重,噪声影响明显,采用小波包去噪后全光谱的噪声都得到了明显的抑制。上述实验对比表明,采用选取的小波包去噪方法能适应不同水质的噪声去除,去噪后光谱用作仪器的建模将提高分析精度。

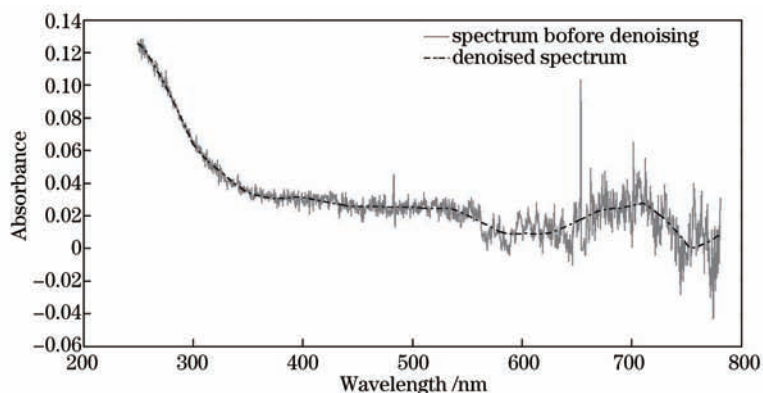


图7 某溪水水样紫外-可见吸收光谱去噪前后对比图

Fig.7 Denoising contrast of UV-Vis spectrum of a stream water sample

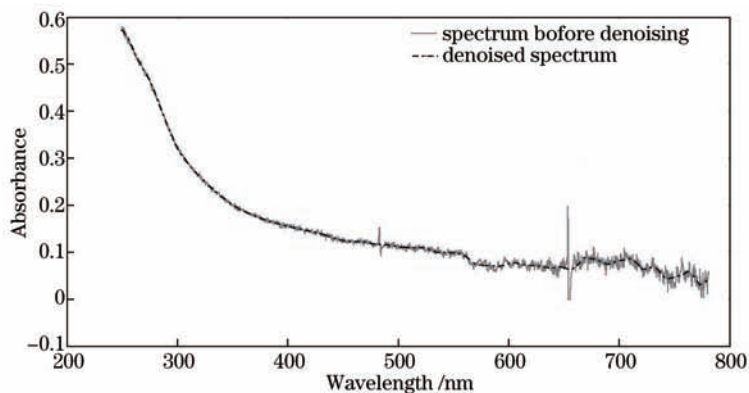


图8 某城市生活污水紫外-可见吸收光谱去噪前后对比图

Fig.8 Denoising contrast of UV-Vis spectrum of an urban domestic wastewater sample

5 结 论

对紫外-可见吸收光谱法分析水质参数的噪声来源进行了全面分析,并对系统测得的原始邻苯二甲酸氢钾标准溶液的紫外-可见吸收光谱进行了基于软阈值的小波包去噪处理。对噪声源的分析表明,光源、光路和光电转换部分对光谱测量影响较为复杂且方式不同,体现在紫外-可见吸收光谱上既有低频的基线干扰,又有高频噪声影响,难以用传统方法消除干扰。因此本文引入基于软阈值的小波包去噪处理原始光谱:采用db4和sym4两种小波,并进行了不同层次的分解,再进行软阈值小波包去噪。

去噪结果与QE65000科研级光谱仪采集数据进行比对,重点考察了经不同去噪实验后的数据与标准数据的互相关性及均方根误差。实验结果表明,采用sym4小波进行7层分解基于软阈值的小波包去噪,更适于本系统采集的原始光谱的噪声去除。基于软阈值的小波包去噪方法能在保存水样紫外-可见吸收光谱特征的前提下,能有效地去除原始光谱的各种噪声,提高光谱的信噪比,为采用低成本光谱检测设备进行水质参数分析提供了一个高效的数据预处理方案。

参 考 文 献

- 1 Zeng Tianling, Wen Zhiyu, Wen Zhongquan, *et al.*. Research progress in water quality monitoring technology based on ultraviolet spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(4): 1098-1103.
曾甜玲, 温志渝, 温中泉, 等. 基于紫外光谱分析的水质监测技术研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(4): 1098-1103.
- 2 Fang Yonghua, Kong Chao, Lan Tiange, *et al.*. Denoising and baseline correction of spectrum by wavelet transform[J]. Optics and Precision Engineering, 2006, 14(6): 1088-1092.
方勇华, 孔超, 兰天鸽, 等. 应用小波变换实现光谱的噪声去除和基线校正[J]. 光学精密工程, 2006, 14(6): 1088-1092.
- 3 Liang Yizeng, Du Yiping. Chemometrics Analysis[M]. Chongqing: Chongqing University press, 2004. 91-96.
梁逸曾, 杜一平. 分析化学计量学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2004. 91-96.
- 4 Li Hui, Lin Qizhong, Wang Qinjun, *et al.*. Research on spectrum denoising methods based on the combination of wavelet package transformation and mathematical morphology[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(3): 644-648.
李慧, 蔺启忠, 王钦军, 等. 基于小波包变换和数学形态学结合的光谱去噪方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(3): 644-648.
- 5 Wang Xueshun, Qi Dawei, Huang Anmin. Study on denoising near infrared spectra of wood based on wavelet transform [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(8): 2059-2062.
王学顺, 戚大伟, 黄安民. 基于小波变换的木材近红外光谱去噪研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(8): 2059-2059.
- 6 Zong Jingguo, Qin Hanlin, He Guojing, *et al.*. Denoising method for infrared spectral data based on non-subsampled wavelet transform[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 4(5): 1105-1109.
宗靖国, 秦翰林, 何国经, 等. 非下采样小波变换红外光谱数据去噪[J]. 强激光与粒子束, 2013, 4(5): 1105-1109.
- 7 Gao Yang, Zhao Xinghai, Zhao Xiang, *et al.*. A study on power-delivery efficiency, laser-induced damage threshold and damage accumulation effect of silica fiber[J]. J Detection & Control, 2009, 31(1): 1-4.
高杨, 赵兴海, 赵翔, 等. 石英光纤的传能效率、损伤阈值和损伤积累效应研究[J]. 探测与控制学报, 2009, 31(1): 1-4.
- 8 Xu Xiuzhen, Li Zitian, Xue Lijun. Analysis and processing of CCD noise[J]. Infrared and Laser Engineering, 2004, 33(4): 343-357.
许秀贞, 李自田, 薛利军. CCD噪声分析及处理技术[J]. 红外与激光工程, 2004, 33(4): 343-357.
- 9 Wickerhauser M V. Lectures on Wavelet Packet Algorithms[R]. Washington University, 1991.
- 10 Ding Xinghao, Deng Shanxi, Yang Yongyue. Image denoising based on wavelet packet[J]. J Electronic Measurement and Instrument, 2003, 17(2): 35-39.
丁兴号, 邓善熙, 杨永跃. 基于小波包的图像去噪方法[J]. 电子测量与仪器学报, 2003, 17(2): 35-39.
- 11 Xia Liangping, Li Huadong, Yin Shaoyun, *et al.*. Eliminating complex background noise of Raman spectrum based on configuration similarity comparing method[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(5): 0530003.
夏良平, 李华栋, 尹韶云, 等. 基于形状相似性比较法消除拉曼光谱的复杂背景噪声[J]. 光学学报, 2013, 33(5): 0530003.