

一种水质总磷在线检测的光谱数据处理方法

王斌 杨慧中

江南大学轻工过程先进控制教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122

摘要 在水质总磷的在线检测过程中,由于微型光谱仪的测量精度限制以及一些外界干扰导致光谱数据的不稳定,影响了检测的稳定性和测量精度。在紫外分光光度法的基础上通过卡尔曼滤波和非线性回归等数据处理方法对光谱数据进行处理,建立吸光度与浓度的关系方程,计算得到总磷的含量。通过这种数据处理方法提高在线检测的稳定性和测量精度,很好地解决了一些随机干扰和系统误差的问题,适合总磷在线监测装置的现场实时运行,具有很好的推广作用。

关键词 光谱学;紫外分光光度法;吸光度;卡尔曼滤波;非线性回归

中图分类号 O433.4 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.043002

A Processing Method for Spectral Data of Online Total Phosphorus Detection in Water

Wang Bin Yang Huizhong

Key Laboratory of Advanced Process Control for Light Industry of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China

Abstract In the online detection of total phosphorus for water quality, due to the limitation of measuring accuracy of micro-spectrometer and some external interference, the stability of spectral data is damaged so that the detection stability and precision is affected. Kalman filter and non-linear regression method are used to deal with spectral data on the basis of ultraviolet spectrophotometry, and then the relationship equation between absorbance and concentration is established. Thus the content of total phosphorus can be calculated. The method can improve the stability and precision of online detection. The problem of stochastic disturbance and system error can be solved very well. It can be used for real-time monitoring of total phosphorus.

Key words spectroscopy; ultraviolet spectrophotometry; absorbance; Kalman filter; non-linear regression

OCIS codes 300.6550; 070.4790; 200.4560; 120.6200

1 引言

水环境污染是一个严重的环境问题,给人们的生产生活带来了很大的影响。总磷是水质监测的重要指标。国内外现有的总氮总磷在线自动监测仪主要采用的方法有高温高压-过硫酸钾消解-紫外分光光度法^[1],微波-H₂O₂消解-紫外分光光度法^[2],微波消解-流动注射-分光光度法^[3],过硫酸钾氧化-紫外光催化-分光光度法^[4]等。李影等^[5]采用紫外协同臭氧的氧化消解方法,再基于紫外分光光度法进行检测。总磷的在线检测方法主要分为两部分:对水样的氧化消解方法和光学检测方法。解决了水样的氧化消解问题后,利用分光光度法检测磷酸根浓度是水质监测中决定检测精度的重要环节。考虑到在线监测装置的尺寸、价格和使用寿命等因素,采用微型紫外光纤光源代替常规的氙灯和钨灯作为微型光谱仪的光源是一种最好的选择。微型紫外光纤灯由灯单元(氙灯、钨灯透过阵列)、预校准安装环、快门和光耦合单元等4部分组成,具有200~1100 nm的光谱范围。与普通的氙灯、钨灯光源相比,具有体积小、功耗低、发热量低等优点,尤其是作为无

收稿日期: 2014-11-10; 收到修改稿日期: 2014-11-25; 网络出版日期: 2015-03-24

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2012070)、江苏省环保科研重点课题(2012051)

作者简介: 王斌(1990—),男,硕士研究生,主要从事水质在线自动监测装置方面的研究。E-mail: jywangbin@126.com

导师简介: 杨慧中(1955—),女,教授,博士生导师,主要从事复杂工业过程的检测、建模与优化控制等方面的研究。

E-mail: yhz_jn@163.com

极灯,理论上可以瞬时切换开或关,无需预热,这对节约开灯时间,延长光源使用寿命是极为有利的。然而实际使用过程中,每次切换的瞬时光强还是不能够稳定在满意的范围。此外,由于微型光谱仪测量精度的限制以及环境温度等其他因素的影响,光谱仪的工作环境温度是 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$,其测量信号也会产生一定的随机扰动,导致波形抖动,发生漂移^[6]。所以,为了保证总磷在线检测的测量精度,必须对光谱数据进行实时处理,提高检测数据的稳定性和测量精度。

分析上述影响测量精度的因素,主要是光谱检测数据受随机扰动影响产生的随机误差和光源波动引起的系统误差。随机误差可以采用滤波的方法消除。宋一中等^[7]采用快速傅里叶变换方法设计了数字低通滤波器,算法简单灵活,处理能力强;刘磊等^[8]将小波变换方法应用于分布式光纤拉曼温度传感系统中,有效去除了信号中的噪声;刘信安等^[9]采用卡尔曼滤波方法通过数学解析,不需化学分离就可对三种吸收信号重叠的金属离子进行定量测定。然而傅里叶变换没有局部分析信号的能力,不能有效分析突变信号,小波变换冗余度很大。相对地,针对要解决的随机扰动误差问题,利用卡尔曼滤波的递推滤波方法作最佳线性估计,是一种简单实用的方法。对于系统误差可通过估计的修正值予以补偿^[10]。邵军等^[11]利用支持向量机补偿温度对光纤光栅传感的影响,建立了温度补偿模型;汪晓东等^[12]利用神经网络建立在不同环境温度下传感器输出与其实际测量的电压值之间的非线性映射关系,实现光纤电压传感器温度全程跟踪补偿。李胜等^[13]利用吸收线强、线型、半峰全宽等信息合成背景光谱,通过非线性最小二乘方法计算拟合测量光谱,从而获取臭氧浓度,提高了测量精度和检测限。支持向量机和神经网络都是拟合非线性很好的工具,但是这种非线性关系都只能是隐性的而非显性的表达,且计算复杂,训练时间长。非线性回归方法能给出显性表达式,且简单实用。

本文采用卡尔曼滤波方法消除光谱信号的随机扰动,借助某些特定波长的光强信号,采用非线性回归方法对系统误差作自动补偿,可以很好地克服随机干扰和光源波动带来的影响,提高在线仪表的检测精度。

2 基于紫外分光光度计的总磷检测方法

紫外分光光度法是基于朗伯-比尔定律的方法。当一束平行的单色光照射某一均匀的溶液时,溶液的吸光度与溶液的浓度以及吸收介质厚度的乘积成正比,用公式可以表示为

$$I_r = 10^{-KCL} I_0, \quad (1)$$

式中 I_0 为入射光强度, I_r 为出射光强度, K 为摩尔吸光系数, C 为溶液浓度, L 为吸收光程,(1)式可以改写为吸光度 A 的定义:

$$A = KCL = \lg \frac{I_0}{I_r} = \lg I_0 - \lg I_r. \quad (2)$$

水样经过消解后将各种形态的磷转变成正磷酸盐,再用抗坏血酸和钼酸铵溶液等还原剂和显色剂进行反应生成蓝色络合物,测定其在 700 nm 处的吸光度,进而可计算出相应的总磷含量^[5]。假定入射光强度 I_0 为一常数,则检测总磷的吸光度可用公式表示为

$$A = -\lg I_{700}, \quad (3)$$

式中 I_{700} 为水样在 700 nm 处的光强。

因此通过实验建立吸光度 A 和浓度 C 的一元线性回归方程表达式,即可测得相应总磷的含量:

$$C = aA + b, \quad (4)$$

式中 a 和 b 为模型待定参数,由实验数据回归得到。

3 数据处理方法

3.1 卡尔曼滤波算法

卡尔曼滤波的基本思想是以最小均方误差为最佳估计准则,根据建立的系统方程和观测方程对需要处理的信号做出满足最小均方误差的估计,具有实时性好和精度高的特点^[14]。为了获取最接近真实值的数据集合,光谱仪每一次检测在所测波长处连续采集90组光强数据,利用卡尔曼滤波器对这90组数据进行消噪处理。

假设光强 $x(t)$ 达到稳态的时候不随时间变化,则

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad (5)$$

对其进行离散化可以得到

$$x(k) = x(k-1) + w(k-1), \quad (6)$$

式中 $x(k)$ 表示真实光强信号作为当前的系统状态。光谱系统的测量方程为

$$y(k) = x(k) + v(k), \quad (7)$$

式中 $y(k)$ 为当前状态的观测值, $w(k)$ 和 $v(k)$ 分别为对系统建模的不确定性和测量噪声。假设可以根据系统的前一个状态最优估计结果 $\hat{x}(k-1)$ 预测现在的状态 $\hat{x}(k|k-1)$:

$$\hat{x}(k|k-1) = \hat{x}(k-1), \quad (8)$$

$$P(k|k-1) = P(k-1) + Q, \quad (9)$$

式中 $P(k|k-1)$ 为更新状态 $\hat{x}(k|k-1)$ 对应的协方差, $P(k-1)$ 为 $\hat{x}(k-1)$ 对应的协方差, Q 为系统过程噪声的协方差, (8)式和(9)式为对系统的预测。有了当前状态的预测结果,加上采集的当前观测值 $y(k)$,可以得到当前状态的最优估计结果 $\hat{x}(k)$:

$$\hat{x}(k) = \hat{x}(k|k-1) + K(k)[y(k) - \hat{x}(k|k-1)], \quad (10)$$

滤波增益方程为

$$K(k) = P(k|k-1) / [P(k|k-1) + R], \quad (11)$$

式中 R 为观测噪声的协方差。

滤波协方差方程为

$$P(k) = [1 - K(k)]P(k|k-1). \quad (12)$$

卡尔曼滤波最主要的特性就是时间更新和测量更新的不断重复迭代。假设噪声是一般噪声,其模型为

$$\begin{cases} E(w) = q, E[(w-q)(w-q)^T] = Q \\ E(v) = r, E[(v-r)(v-r)^T] = R \end{cases}. \quad (13)$$

设状态信息为

$$L = \hat{x}(k) - \hat{x}(k-1), \quad (14)$$

测量信息为

$$M = \hat{x}(k) - y(k), \quad (15)$$

可得噪声的协方差

$$\hat{q} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N L_i, \quad (16)$$

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (L_i - \hat{q}_i)(L_i - \hat{q}_i)^T, \quad (17)$$

$$\hat{r} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N M_i, \quad (18)$$

$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (M_i - \hat{r}_i)(M_i - \hat{r}_i)^T + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_i, \quad (19)$$

(16)~(19)式中 N 为 90,每一次采集时光谱仪在 2 s 内可以扫描出 90 个光强数据,将这 90 个光强数据经过卡尔曼滤波后,滤波值和原始的数据对比如图 1 所示。

从图 1 中可以看到,由于光谱仪受随机扰动和光源波动的影响,采集到的原始光强数据有约 1.7% 的波动,而原始数据经过卡尔曼滤波后可以消除随机扰动,使检测数据趋于平稳,最终取滤波值最后 3 个数据的平均值作为光强检测结果。

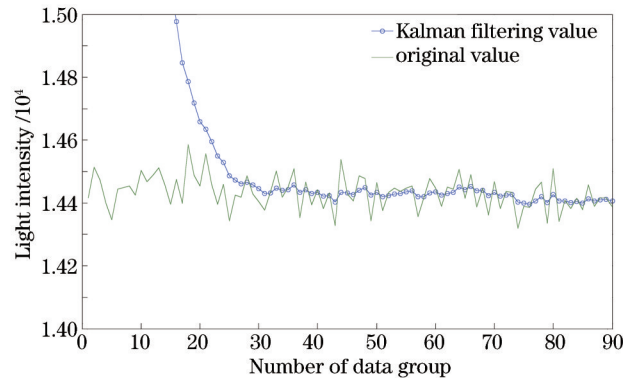


图1 卡尔曼滤波效果图

Fig.1 Effect diagram of Kalman filter

3.2 非线性补偿

光源的波动导致水样光强 I_{700} 产生系统误差,借助 800 nm 处的水样光强作为参考光强,反应生成的蓝色络合物在 800 nm 与 700 nm 处有相似的光强吸收,同时受其他物质的干扰影响较小,用于补偿和修正 $-\lg I_{700}$ 。采用非线性回归方法,通过数值求解,寻找其函数表达式并确定函数表达式中的参数。

非线性回归的基本思想是通过最小化误差的平方和寻找数据的最佳函数匹配。通过实验采集波长为 700 nm 和 800 nm 处的水样光强 I_{700} 和 I_{800} ,用 I_{800} 来补偿修正 I_{700} 处的光强。在对 700 nm 处光强数据进行卡尔曼滤波预处理的基础上,取对数得到相同浓度下每次的测量光强为

$$y_i^j = -\lg I_{700}^j, \quad (20)$$

$$u_i^j = \lg I_{800}^j, \quad (21)$$

$i = 0, 1, 2, \dots, m$, i 表示第 i 次测量值; j 为浓度 (mg/L), $j = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$ 。为了得到 j 浓度下水样光强 I_{700} 的标准值,取 y_i^j 的平均值作为拟合目标值 z^j :

$$z^j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m y_i^j. \quad (22)$$

设 j 浓度下吸光度的补偿公式为

$$A^j = a_1 y_i^j + f(u_i^j) \approx z^j, \quad (23)$$

式中 a_1 为待定系数,构造 $f(u_i^j)$ 的方程为

$$f(u_i^j) = a_2 (u_i^j)^n + a_3 (u_i^j)^{n-1} + \dots + a_{n+1} u_i^j + a_{n+2}, \quad (24)$$

则吸光度的补偿公式为

$$A^j = a_1 y_i^j + a_2 (u_i^j)^n + a_3 (u_i^j)^{n-1} + \dots + a_{n+1} u_i^j + a_{n+2}, \quad (25)$$

式中系数 $a_k (k = 1, 2, \dots, n+2)$ 为补偿模型待定参数,取 $n = 5$ 可以满足要求。

将总磷不同 j 浓度下的检测数据 u_i^j 和 y_i^j 作为已知输入, z^j 作为已知输出,通过寻优求解,得到最优估计参数 $a_k (k = 1, 2, \dots, n+2)$ 。

4 实验结果

配置总磷标准溶液,浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 和 1.0 mg/L 共 7 组。对每种浓度分别检测多次,每次检测采集 90 组 700 nm 和 800 nm 处的光强数据。利用卡尔曼滤波器得到满足最小均方误差估计的测量值 y_i^j (i 表示第 i 次测量值, j 分别为 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0), 进而得到补偿后的吸光度 A^j , 代入(4)式,得到总磷的浓度,为了便于在图中清楚地显示,将总磷浓度分成两段,分别是 0.01~0.1 mg/L 和 0.1~1.0 mg/L, 得到如图 2 和图 3 所示的总磷浓度估计结果。

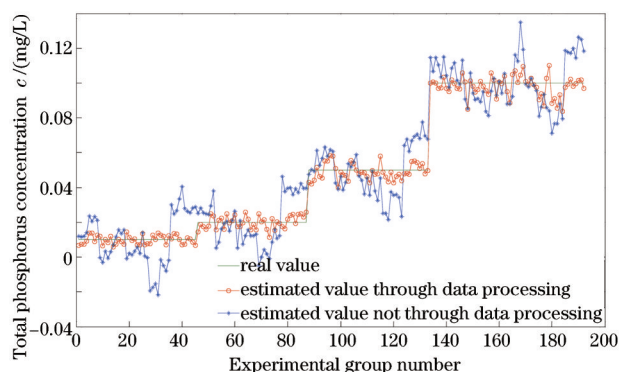


图2 总磷浓度估计(浓度为0.01~0.1 mg/L)

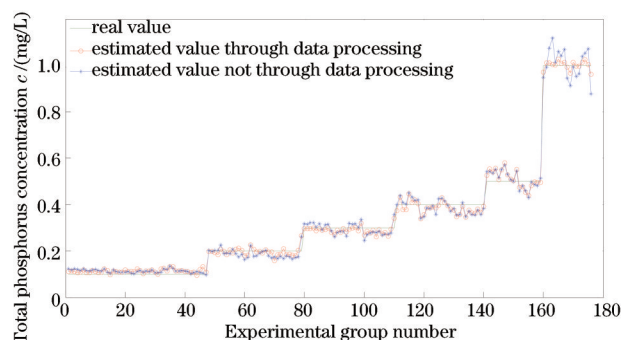
Fig.2 Estimation of total phosphorus concentration
(concentration range is 0.01~0.1 mg/L)

图3 总磷浓度估计(浓度为0.1~1.0 mg/L)

Fig.3 Estimation of total phosphorus concentration
(concentration range is 0.1~1.0 mg/L)

图2中经过补偿的浓度估计结果的方差为 2.0702×10^{-5} , 而不补偿的方差为 2.0166×10^{-4} ; 图3中经过补偿的浓度估计结果的方差为 5.3281×10^{-4} , 而不补偿的方差为 1×10^{-3} , 从以上结果可以看出该数据处理方法达到了预期的目标, 提高了总磷检测的稳定性和精度。将这种数据处理方法应用在实验室的水质总氮、总磷在线自动监测装置中, 通过实际水样的测试, 得到了如表1所示的与无锡市环境监测中心的对比结果, 相对误差在5%以内。

表1 实际水样测定

Table 1 Determination of actual samples

Sources of water sample	Detection value of monitoring station TP/(mg/L)	Detection value of the device TP/(mg/L)	Relative error/%	Precision/%
Xidong Water Plant	0.05	0.05	0.00	0.00
Taihu Xincheng Wastewater Treatment Plant	4.63	4.54	1.94	1.50
Lianrongqiao	0.20	0.19	5.00	0.67
Dapukou	0.25	0.24	4.00	0.67
Chengbei Wastewater Treatment Plant	7.32	7.45	1.78	1.44

5 结 论

在朗伯-比尔定律的基础上, 利用卡尔曼滤波和非线性回归等数据处理方法, 解决了检测系统的随机干扰和系统误差, 建立了计算总磷吸光度的数据模型。实验结果表明, 这种方法运算简单, 可以很好地提高数据的稳定性和测量精度, 适合总磷在线监测装置的现场实时运行, 具有很好的推广作用。

参 考 文 献

- 1 Cai Haixia, Feng Lihong, Huo Zhenping, *et al.*. Modified digestion method of the total nitrogen determination in water by potassium ultraviolet spectrometer [J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(1): 71-73.
蔡海霞, 封丽红, 霍振平, 等. 紫外分光光度法测定水中总氮的改进消解方法[J]. *工业水处理*, 2011, 31(1): 71-73.
- 2 Zhang Fengru, He Jiang. Determination of total nitrogen in water by microwave digestion-UV spectrophotometry [J]. *Journal of Instrument Analysis*, 2006, 25(3): 112-114.
张丰如, 何江. 微波消解-紫外分光光度法测定水中总氮[J]. *分析测试学报*, 2006, 25(3): 112-114.
- 3 Su Ling, Zhang Haitao. Determination of total nitrogen and total phosphorus by microwave digestion and flow injection spectrophotometry [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2007, 27(3): 285-288.
苏 苓, 张海涛. 微波消解-流动注射分光光度法测定总氮和总磷[J]. *化工环保*, 2007, 27(3): 285-288.
- 4 Chen Guosong, Ye Yousheng, Zhang Hongman, *et al.*. Investigation on the spectrophotometric determination of trace total nitrogen in natural water by photocatalytic oxidation [J]. *Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition)*, 2006, 29(4): 58-60.

- 陈国松, 叶友胜, 张红漫, 等. 光催化氧化-分光光度法测定自然水体中痕量总氮[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2006, 29(4): 58-60.
- 5 Li Ying, Yang Huizhong. Optimal design of a kind of TN and TP online automatic monitor for water quality [J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(5): 77-81.
- 李影, 杨慧中. 一种水质总氮总磷在线自动监测仪的优化设计[J]. 工业水处理, 2013, 33(5): 77-81.
- 6 Yuan Song, Kan Ruifeng, He Yabai, *et al.*. Laser temperature compensation used in tunable diode-laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(5): 0515002.
- 袁松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱中激光器温度补偿[J]. 中国激光, 2013, 40(5): 0515002.
- 7 Song Yizhong, Zhao Zhimin. Fast Fourier transform used for designing digital low-pass filter [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2007, 18(10): 1169-1172.
- 宋一中, 赵志敏. 快速傅里叶变换辅助设计数字低通滤波器[J]. 光电子·激光, 2007, 18(10): 1169-1172.
- 8 Liu Lei, Yu Miao, Yang Ruijuan, *et al.*. Wavelet denoising applied in optical fiber Raman temperature sensor system [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0605005.
- 刘磊, 于淼, 杨瑞娟, 等. 小波去噪用于光纤拉曼温度传感系统[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0605005.
- 9 Liu Xin'an, Ding Yunsong. Simultaneous analysis of trace Cu^{2+} , Ca^{2+} and Zn^{2+} in surface water from Yangtze and Jialing River with Kalman filter-spectrophotometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(6): 1383-1386.
- 刘信安, 丁云松. 卡尔曼滤波-分光光度法同时分析长江和嘉陵江地表水中的微量铜、钙和锌[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1383-1386.
- 10 Unsal D, Dogan M. Implementation of identification system for IMUs based on Kalman filtering [C]. *Position, Location and Navigation Symposium*, 2014: 236-240.
- 11 Shao Jun, Liu Junhua, Qiao Xueguang, *et al.*. Temperature compensation of FBG sensor based on support vector machine [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2010, 21(6): 803-807.
- 邵军, 刘君华, 乔学光, 等. 利用支持向量机补偿温度对光纤光栅传感的影响[J]. 光电子·激光, 2010, 21(6): 803-807.
- 12 Wang Xiaodong, Ye Meiyang. Temperature tracking compensation of fiber optic voltage sensor [J]. *Chinese J Lasers*, 2002, 29(7): 600-604.
- 汪晓东, 叶美盈. 光纤电压传感器的温度跟踪补偿[J]. 中国激光, 2002, 29(7): 600-604.
- 13 Li Sheng, Gao Minguang. Monitoring and analysis of urban ozone using open path Fourier transform infrared spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(12): 3256-3259.
- 李胜, 高闽光. 利用开放光路傅里叶变换红外方法监测地表臭氧含量及分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(12): 3256-3259.
- 14 Zhu Jin, Sun Dongmei, Chen Ling. Study of concentration retrieving algorithm for ammonia based on differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(2): 0230004.
- 朱靳, 孙冬梅, 陈玲. 基于差分吸收光谱技术的 NH_3 浓度反演算法研究[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 0230004.

栏目编辑: 吴秀娟