基于双光源在线监测化学需氧量的传感器设计

李文,金旭*,张志永,李新民,罗学科

北方工业大学机械与材料工程学院,北京 100144

摘要 化学需氧量(COD)是水源地水质有机物污染的一项重要指标,是水质监测的必检参数之一。基于紫外分光 光度法(UV法)的 COD 在线监测是全面实施污染源在线实时监测的重要手段。针对传统试剂法 COD 在线检测 存在的问题,设计了基于双光源检测方法的 COD 在线检测传感器。从理论方面分析了浊度、光源温度和水样温度 变化对测量值的影响并提出了温度补偿和浊度补偿的方法。实验结果表明,传感器的重复性误差为 3.12%,实际 水样对比实验最大相对误差为 6.18%,浊度补偿和温度补偿可靠性较高。所制 COD 传感器能够对水样 COD 浓度 进行准确测量,满足水质在线监测设备的技术要求。

关键词 测量; 传感器; 化学需氧量; 紫外分光光度法; 双光源 中图分类号 TH741 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP56.131201

Design of Sensor for Online Detecting Chemical Oxygen Demand Based on Dual-Light Source

Li Wen, Jin Xu*, Zhang Zhiyong, Li Xinmin, Luo Xueke

School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China

Abstract Chemical oxygen demand (COD) is an important indicator of organic matter pollution in water source and one of the necessary parameters for monitoring water quality. Detecting the COD based on ultraviolet spectrophotometry is an important method for online real-time monitoring of pollution sources. This study designs a COD online detection sensor based on a dual-light source to solve the problems of COD online detection using the traditional reagent method. The influences of turbidity, light-source temperature, and water-sample temperature on measurement are analyzed theoretically. Methods of temperature and turbidity compensations are then proposed. Experimental results show that the repeatability error of the sensor is 3.12%, whereas the maximum relative error of the actual water-sample comparison experiment is 6.18%. The turbidity and temperature compensations are accurate. The designed COD sensor can accurately measure the COD concentration of the water samples to meet the technical requirements of water quality online monitoring equipment.

Key words measurement; sensors; chemical oxygen demand; ultraviolet spectrophotometry; dual-light source OCIS codes 120.4630; 300.1030; 000.2170

1 引 言

化学需氧量(COD)是在一定条件下水中还原 性物质被氧化分解时所消耗的氧化剂的量,它是用 以判断水体中有机物相对含量的一项重要检测参 数^[1]。目前对化学需氧量的检测方法主要分为化学 法和物理法,其中化学法主要包括高锰酸钾法和重 铬酸钾法^[2],虽然这两种方法的检测精度较高,但需 要抽水检验且必须定期对试剂进行更换,耗时长,容 易造成二次污染^[3-4]。谢天等^[5]采用三电极系统并 利用电化学方法来测定水体 COD 浓度,避免了水 体的二次污染并大大缩短了检测时间。但此方法必 须进行抽水测量并向待测样本中加入电解质,仍无 法满足对化学需氧量的直接接触、实时在线监测的 要求。物理法采用光谱分析法^[6],其理论依据为朗 伯-比尔定律,其解算方法可分为单波长法、多波长

收稿日期: 2019-01-08; 修回日期: 2019-01-16; 录用日期: 2019-01-24

基金项目:国家自然科学基金(51205005)、北京市科技创新服务能力建设项目(PXM2017-014212-000013)

^{*} E-mail: 18713480350@163.com

法和紫外-可见连续光谱法[7]、近红外光谱法[8]等。 单波长法由于实际水环境的浊度等因素干扰无法对 水体的 COD 进行准确测量^[9]。紫外-可见连续光谱 法具有测量精度高、对不同场景适用性好的特点,但 是其光谱数据相对来说较难处理。王晓明等[10]采 用变量标准化对原始数据进行预处理,在此基础上 采用竞争性自适应重加权算法选择特征波长,建立 了详尽可能性模型(ELM),利用吸光度对 COD 进 行测量,取得了较好的效果。Charef 等^[11]提出了基 于 BP(back propagation)神经网络的水质 COD 值 预估方法,能够较准确地预测 COD 的浓度。何金 成等[12] 对近红外光谱采用偏最小二乘法进行回归 建模,同样取得了不错的效果。周昆鹏等[13]则利用 紫外吸收光谱和荧光发射光谱结合的方式来测量水 体中的 COD 浓度。无论是紫外-可见光谱法还是近 红外光谱法都能够较准确地测算水体中 COD 的浓 度[14],但是由于用到光谱仪及其他设备,总体成本 十分昂贵。

本文采用自研制的双光源传感器,利用紫外光 源进行 COD 测量,加入近红外光源进行浊度补偿, 并对光源进行了温度补偿。相比于光谱仪测量,本 文方法极大地节约了成本并简化了计算过程,得到 的测量结果也比较令人满意。

2 传感器的检测原理及设计

2.1 传感器设计原理

朗伯-比尔定律是吸收光谱法检测物质浓度的 根本依据,水体中主要的化学需氧量物质是苯、甲 苯、酚类等,这些有机物对紫外区特定波段的光具有 一定的吸收能力。朗伯-比尔定律表达式为 $A = \lg(1/T) = kc' L\lambda, \qquad (1)$

式中:A 为溶液吸光度;T 为光的透射比,即出射 光强度与入射光的比值;k 为摩尔吸光系数,它与 吸收物质的性质和入射光的波长相关;c'为吸光物 质的浓度,单位为 mol/L;L 为吸收层厚度, 单位是 cm。

图 1 为自行研制的 COD 传感器的结构框图, 光源驱动电路为紫外光源和红外光源,得到的紫外 和红外光分别经过各自的透镜变为平行光。所得的 紫外平行光半数经过反光镜后被硅光电池接收,另 一部分经过被测水样后透过滤光片被硅光电池接 收。红外平行光经过 45°放置的分光比为1:1的分 光镜后,一部分光经反射后被硅光电池接收,另一部 分光经过被测水样后透过滤光片被硅光电池接收。 当水样中存在浊度干扰时,平行光会因为悬浮物而 发生散射现象,溶质分子也会吸收一部分光,利用硅 光电池对红外光的散射信号进行接收。将各硅光电 池信号和与水接触的温度传感器的信号分别接入相 应的信号处理电路进行处理,将模数转换器(ADC) 得到的数字量传递给微控制单元(MCU),最终将测 量值通过 RS485 传递给上位机。

利用荷兰 Avantes 公司生产的 AvaSpec-ULS3648-USB2 型光谱仪对多组经过沉降过滤后 的水样进行测量,用去离子水作空白参照,所用比色 皿光程为 10 mm。所得测量结果如图 2 所示,根据 图 2 可以发现过滤后的水样对 200~400 nm 的光 具有一定的吸收作用,对 400 nm 以上的光无明显 的吸收作用,用 400 nm 以上光源进行浊度检测不 会受到水体中 COD 浓度的影响。水体在 254 nm 处具有较大的吸光度,基于254 nm的光源设计的



图 1 COD 传感器结构框图 Fig. 1 Structural block diagram of COD sensor





COD 传感器具有较大的分辨率。根据文献[15]记载,光源在 254 nm 的吸光度能够较好地表征 COD 的含量。综上,COD 测量选用 254 nm 紫外光源。 为了尽可能地消除水样色度对浊度测量的影响,选用 860 nm 光源进行浊度补偿^[16]。

2.2 光源的温度补偿

水体温度变化对硅光电池检测会产生一定影响,但变化极小,故可以忽略温度对硅光电池检测的 影响。光源受温度变化影响较大,此处就温度对光 源发光强度的影响展开讨论并提出解决方案。紫外 光源和红外光源都属于发光二极管(LED),它们的 伏安特性满足二极管方程:

 $I_{\rm F} = I_0 \{ \exp[qV_{\rm F}/(nkT)] - 1 \},$ (2) 式中: $I_{\rm F}$ 为驱动电流,本设计中设为恒定值; I_0 为反 向饱和电流;q 为电子电量; $V_{\rm F}$ 为正向压降;n 为理 论因子,其值由正向电压决定,在 1~2 之间变化;k为玻尔兹曼常数;T 为热力学温度。

驱动电路使光源发光时 exp[qV_F/(nkT)]≫1, 且电流流过光源产生的压降也不能忽略,故可将(2) 式简化并变形为

$$V_{\rm F} = \frac{nkT}{q} \operatorname{In} \frac{I_{\rm F}}{I_{\rm o}} + I_{\rm F} R_{\rm s}, \qquad (3)$$

式中:R_s为光源内阻,温度变化对它的影响可以忽略,故当驱动电流恒定时正向压降主要受温度和反向饱和电流的影响。

反向饱和电流随温度升高增长得很快,故正向 压降和温度相关。又由于光源光功率和电功率间存 在比例关系,故可得出光源发光强度受温度影响的 结论。由于光源温度不便测量,提出了一种利用镜 面反射采集的原始光信号对经过水样后采集到的信 号进行补偿的方法(图1)。当进行 COD 测量时,根 据测量到的镜面反射的紫外、红外信号和标定时采 集到的镜面反射信号完成光源的温度补偿。

2.3 水体的温度补偿

根据文献[17],水体的温度变化会使溶液中 分子运动发生改变,从而对物质的吸光系数产生 影响,进而影响溶液的吸光度。故采用温度传感 器对溶液温度进行实时测量并通过软件标定进行 温度补偿,使 COD 的测量结果更加精确。温度对 浊度溶液吸光度影响较大,对有机物溶液的吸光 度影响可以忽略,故此处只对浊度溶液吸光度进 行温度补偿。

标定时采用配制好的浊度为 100 NTU(散射浊 度单位,1 NTU=1 JTU=1 mg/L 的白陶土悬浮 体)的福尔马肼标准溶液,分别读取 3 次温度传感器 的数字信号(T_1, T_2, T_3)和对应的近红外光源吸光 度信号(A_1, A_2, A_3),可得

$$\begin{cases} A_{1} = aT_{1}^{2} + bT_{1} + c \\ A_{2} = aT_{2}^{2} + bT_{2} + c \\ A_{3} = aT_{3}^{2} + bT_{3} + c \end{cases}$$
(4)

式中:a,b,c为校准参数。

将 100 NTU 时的吸光度均值记为 A100,则

$$A_{100} = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{3}.$$
 (5)

近红外光源吸光度 A 与温度 T 的关系为

$$A = aT^2 + bT + c \,. \tag{6}$$

设 860 nm 红外光源经过温度补偿后的吸光度 为 A₈₆₀,未经过补偿的光源吸光度为 A_m。由于溶 液浓度和吸光度呈线性关系,可以近似认为补偿后 的吸光度与未作补偿的吸光度的关系为

$$A_{860} = \frac{A_{\rm m}}{A_{100}} (aT^2 + bT + c).$$
 (7)

2.4 水体的浊度补偿

透射法、散射法、表面散射法、散射光-透射光 比值法和柱积分法是水样浊度检测的主要方法, 根据文献[18],400~900 nm 波段光源在悬浮液 中主要发生散射现象。这里采用透射法和散射法 结合测量的方式测量水体中的浊度。透射法依据 朗伯-比尔定律,吸光度和所测浊度呈线性关系,通 过计算溶液吸光度即可得到水体浊度。光源经过 粒子散射在周围空间中的分布及其强度和粒径 d与光源波长 λ 的比值相关,其关系如图 3 所示:当 d/λ 的值较小时,主要发生反射和透射,随着比值 的逐渐增大,透射光的强度逐步提高。散射光强 度在与入射光方向成 90°时,受 d/λ 影响最小,故 采用与入射光成 90°放置的硅光电池来接收散射





Fig. 3 Scattered light intensity and spatial distribution under different d/λ

光,能最大程度避免水体中悬浮颗粒粒径大小对 散射光强度的影响。

根据颗粒粒径大小判断,该散射符合瑞利散射, 满足瑞利公式

$$I = I_{\rm in} [1 - \exp(-kl)], \qquad (8)$$

式中:*I* 为散射光强度;*I*_{in}为入射光强度;*k* 为水样的浊度;*l* 为光程。一般情况下,*kl*≪1。(8)式可以变形为

$$I = I_{in} k l_{\circ} \tag{9}$$

入射光强和光程一定时,散射光强度与浊度存 在线性关系。根据硅光电池测量到的 860 nm 光源 入射光、散射光和透射光的数字量求解吸光度,通过 透射光吸光度与浊度的关系可得到透射法测量的浊 度值,通过散射光强度与浊度的关系可得到散射法 测量的浊度值,对 2 个浊度求取平均值即可得到最 终的水体浊度。通过透射光吸光度与浊度的线性关 系将最终浊度转换成对应的吸光度,进行温度补偿 后得到 A₈₆₀,浊度对 254 nm 的紫外光源同样会有 吸收作用。浊度在 254 nm 的吸光度与 860 nm 处 的吸光度呈倍数关系,设倍数为K(通过线性度实验 可得 K 为 2.6),紫外光的总吸光度记为 A₂₅₄,经过 浊度补偿后的紫外光吸光度为

$$A_{\rm COD} = A_{254} - KA_{860} \,. \tag{10}$$

将经过温度补偿和浊度补偿得到的紫外光吸光 度 A_{cop}代入到 COD 浓度与紫外光吸光度关系式中 即可得到水体 COD 测量值。

3 传感器性能测试

3.1 传感器性能指标

COD 在线自动分析仪性能标准^[19]要求传感器的重复性误差和测量示值误差皆小于 10%,实际水 样对比实验的绝对误差小于 15%。

3.2 线性度实验

为了验证传感器各光源吸光度与浊度、散射光 测量值与浊度和紫外光吸光度与重铬酸钾溶液浓度 的线性度,分别配制浓度为 10,25,50,100,250, 500 NTU的福尔马肼溶液和质量浓度为 25,50, 100,200,400,800 mg/L 的重铬酸钾溶液(根据检测 标准,重铬酸钾溶液浓度可代替 COD 浓度)。分别将 配制好的上述溶液放入恒温水域箱中,并设置温度为 25℃。利用传感器分别测量各浊度下近红外光源、 紫外光源吸光度和散射光测量电压,再测量各浓度重 铬酸钾溶液下的紫外光吸光度并记录实验结果。

各数据的线性拟合结果如图 4 和图 5 所示,根 据图 4,近红外光源吸光度、紫外光源吸光度与浊度 之间具有良好的线性关系,相同浊度下紫外光源吸 光度约为近红外光源吸光度的 2.6 倍。如图 5(a)所 示,散射光测量值与浊度之间同样具有良好的线性 关系,图 5(b)说明了紫外光吸光度与 COD 浓度之 间具有良好的线性关系,以上结果表明传感器具有 良好的线性度。



图 4 吸光度-浊度拟合结果。(a) 860 nm 光源吸光度-浊度线性拟合结果;(b) 254 nm 光源吸光度-浊度线性拟合结果 Fig. 4 Absorbance-turbidity fitting results. (a) Linear fitting result of absorbance-turbidity for 860-nm light source; (b) linear fitting result of absorbance-turbidity for 254-nm light source



图 5 其他拟合结果。(a) 860 nm 光源散射光测量值-浊度线性拟合结果;(b) 254 nm 光源吸光度-COD浓度线性拟合结果 Fig. 5 Other fitting results. (a) Linear fitting result of scattered light measurement value-turbidity for 860-nm light source; (b) linear fitting result of absorbance-COD concentration for 254-nm light source

3.3 浊度补偿及温度补偿验证实验

为了验证浊度补偿和温度补偿的可靠性,分别 配制质量浓度为 25,50,100,250,500 mg/L 的重铬 酸钾溶液,将配制好的溶液放入恒温水域箱中,设置 温度为 25 ℃。向配制好的上述溶液中加入一定量 的泥沙并摇晃均匀,利用自制的 COD 传感器对各 溶液进行多次测量并求取平均值,测量结果见表 1。 测量相对误差在 10%以内,证明浊度补偿可靠性 较高。

-		
True value /	Measurement	Comparative
$(mg \bullet L^{-1})$	value /(mg • L^{-1})	error / $\frac{0}{0}$
25	25.92	3.67
50	51.94	3.88
100	97.81	2.19
250	259.86	3.94
500	505 41	1.08

表 1 浊度补偿实验数据 Table 1 Experimental data of turbidity compensation

将加入泥沙的上述溶液放入恒温水域箱中,设 置温度为 25 ℃,对各浓度溶液进行测量,同样进行 多次测量并求取平均值。降低恒温水域箱的温度, 每变化 5 ℃进行一次测量,将测量结果与未加入温 度补偿的传感器结果进行对比,结果见表 2 及表 3。 其中表 2 为未加入温度补偿的数据,表 3 为加入温 度补偿的数据。根据表 2,未加入温度补偿的数据 随温度变化与真实值误差很大,经过计算可得,其最 大相对误差达 22.44%。而表 3 的测量值与真实值 更接近,经计算可得,其最大相对误差仅为 3.94%, 相比于未加入温度补偿的仪器的相对误差有了明显 提高。利用多次测量所得数据计算得传感器的重复 性误差为 3.12%,以上参数性能指标均满足技术 要求。

3.4 实际水样对比实验

以生活污水为样品向其中逐次加入COD标准 表 2 未加入温度补偿的实验数据

Table 2 Exp	erimental	data	without	temperature
-------------	-----------	------	---------	-------------

	compen	sation		$mg \cdot L^{-1}$
True value	Measurement value			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
25	26.91	22.36	19.39	25.93
50	53.70	46.00	44.90	51.92
100	103.74	96.23	91.49	97.80
250	274.40	268.63	255.71	259.88
500	521.31	512.18	505.26	505.43

表 3 加入温度补偿的实验数据

Table 3 Experimental data with temperature

	compen	sation		$mg \cdot L^{-1}$
True value	Measurement value			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
25	25.63	25.84	25.95	25.91
50	51.73	51.73	51.63	51.96
100	97.91	97.32	96.83	97.82
250	257.78	257.01	258.04	259.84
500	504.40	499.85	500.86	505.42

液,分别采用重铬酸钾法和自制传感器测量 COD 的浓度,其结果如图 6 所示。实验结果表明自制传 感器和重铬酸钾法测量值具有很大的相关性,经过 计算可得其最大相对误差为 6.18%,证明了自制的 传感器对 COD 的测量具有很高的准确度。

4 结 论

采用双光源的方式设计了 COD 在线检测传感器,利用散射法和透射法同时测量浊度,提高了浊度补偿的准确性。而 COD 和浊度双参数温度补偿功能的加入,进一步提高了 COD 传感器的温度补偿



图 6 重铬酸钾法和自制传感器测量值对比

Fig. 6 Comparison of measurement values of potassium dichromate method and self-made sensor

精度。设计中所用到的紫外光源成本较高,下一步 的重点是寻找一种性能较好、成本低廉的光源,这样 所设计的 COD 传感器将获得更广阔的应用市场。

参考文献

- [1] Luo G B. A review on detection methods of chemical oxygen demand in water bodies[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 860-874.
 罗国兵.水体化学需氧量的检测方法[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 860-874.
- [2] Yang X F, Dan D Z. The status and recent development for determination of COD [J]. Chongqing Environmental Science, 1997(4): 55-59.
 杨先锋,但德忠.化学需氧量(COD)测定法的现状 及最新进展[J].重庆环境科学, 1997(4): 55-59.
- [3] Drolc A, Vrtovšek J. Nitrate and nitrite nitrogen determination in waste water using on-line UV spectrometric method [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(11): 4228-4233.
- [4] Vaillant S, Pouet M F, Thomas O. Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring [J]. Urban Water, 2002, 4(3): 273-281.
- [5] Xie T, Dan D Z, Wang B. Fast determination of COD with Ti/PbO₂ electrode[J]. Journal of Sichuan University(Engineering Science Edition), 2004, 36 (1): 37-40.
 谢天,旦德忠,王斌.Ti/PbO₂电极在测定 COD 中 的应用[J].四川大学学报(工程科学版), 2004, 36 (1): 37-40.
- [6] Wu G Q, Bi W H. Research on chemical oxygen demand optical detection method based on the combination of multi-source spectral characteristics [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34 (11): 3071-3074.

吴国庆,毕卫红. 多源光谱特征组合的 COD 光学检测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(11): 3071-3074.

- [7] Wu D C, Wei B, Tang G, et al. Turbidity disturbance compensation for UV-VIS spectrum of waterbody based on Mie scattering[J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(2): 0230007.
 吴德操,魏彪,汤戈,等.基于 Mie 散射的水体紫外-可见光谱浊度干扰补偿[J].光学学报, 2017, 37 (2): 0230007.
- [8] He J C, Yang X L, Wang L R. Pathlength selection of determing the chemical oxygen demand (COD) in wastewater by using near-infrared transmission spectra [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2007, 26(4): 317-320.
 何金成,杨祥龙,王立人.近红外光谱透射法测量废 水化学需氧量(COD)的光程选择[J]. 红外与毫米波 学报, 2007, 26(4): 317-320.
- [9] Mrkva M. Automatic u.v.-control system for relative evaluation of organic water pollution [J].
 Water Research, 1975, 9(5/6): 587-589.
- [10] Wang X M, Zhang H L, Luo W, et al. Measurement of water COD based on UV-vis spectroscopy technology [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(1): 177-180.
 王晓明,章海亮,罗微,等.基于 UV-Vis 检测养殖 水体中化学需氧量含量研究[J].光谱学与光谱分 析, 2016, 36(1): 177-180.
- [11] Charef A, Ghauch A, Baussand P, et al. Water quality monitoring using a smart sensing system [J]. Measurement, 2000, 28(3): 219-224.
- [12] He J C, Yang X L, Wang L R, et al. Determination of chemical oxygen demand in wastewater by nearinfrared spectroscopy [J]. Journal of Zhejiang University(Engineering Science), 2007, 41(5): 752-755, 789.

何金成,杨祥龙,王立人,等.近红外光谱法测定废 水化学需氧量[J].浙江大学学报(工学版),2007, 41(5):752-755,789.

- [13] Zhou K P, Bai X F, Bi W H. Detection of chemical oxygen demand in water based on multi-spectral fusion of ultraviolet and fluorescence [J]. Laser &. Optoelectronics Progress, 2018, 55(11): 113003.
 周昆鹏,白旭芳,毕卫红.基于紫外-荧光多光谱融 合的水质化学需氧量检测[J].激光与光电子学进展,2018,55(11): 113003.
- [14] Liu F, Dong D M, Zhao X D, *et al*. Online measurement of water COD-a comparison between

ultraviolet and near infrared spectroscopies [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9): 2724-2729.

刘飞,董大明,赵贤德,等.水体 COD 的光谱学在 线测量方法-紫外和近红外光谱比较分析[J].光谱学 与光谱分析,2017,37(9):2724-2729.

- [15] Eaton A. Measuring UV-absorbing organics: a standard method[J]. Journal-American Water Works Association, 1995, 87(2): 86-90.
- [16] Hongve D, Åkesson G. Comparison of nephelometric turbidity measurements using wavelengths 400-600 and 860 nm [J]. Water Research, 1998, 32 (10): 3143-3145.
- [17] Amerov A K, Chen J, Arnold M A. Molar absorptivities of glucose and other biological molecules in aqueous solutions over the first overtone and combination regions of the near-infrared spectrum

[J]. Applied Spectroscopy, 2004, 58 (10): 1195-1204.

- [18] Hu Y X, Zhao N J, Gan T T, et al. Normalization of quantitative analysis for bacteria multi-wavelength transmission spectroscopy in water [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(4): 0430001.
 胡玉霞,赵南京,甘婷婷,等.水体细菌微生物多波 长透射光谱定量分析归一化方法研究[J].光学学 报, 2018, 38(4): 0430001.
- [19] State Environmental Protection Administration of China. Technique requirement for environment protection product water quality on-line automatic monitor of chemical oxygen demand(COD_{Cr}): HJ/T 377-2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
 国家环境保护总局.化学需氧量(COD_{Cr})水质自动监 测:HJ/T 377-2007[S].北京:中国标准出版社, 2007.