

# 基于 Mie 散射的水体紫外-可见光谱浊度干扰补偿

吴德操<sup>1,2</sup>, 魏彪<sup>1</sup>, 汤戈<sup>1</sup>, 冯鹏<sup>1</sup>, 唐媛<sup>1</sup>, 刘娟<sup>1</sup>, 熊双飞<sup>1</sup>

<sup>1</sup>重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044;

<sup>2</sup>重庆工业职业技术学院自动化学院, 重庆 401120

**摘要** 紫外-可见光谱法水质检测中, 检测设备面对多样性的地表水体容易受到悬浮颗粒物引起的浊度干扰, 导致谱线整体非线性抬升, 测量精度显著下降。研究了一种基于 Mie 散射理论的紫外-可见水质光谱浊度干扰补偿算法, 借以提高可溶有机物含量的检测精度。通过截取水样本紫外-可见光谱中主要由颗粒物散射引起的 450~1100 nm 段光谱, 采用基于 Mie 散射理论的光全散射颗粒物粒径分析法, 重建了水样本所含颗粒物的粒径分布。利用粒径分布的二次反演, 估计了 220~450 nm 可溶有机污染特征光谱段中由颗粒物引起的消光值, 实现了对浊度干扰的精确补偿。实验结果表明, 该算法对不同地表水样本均表现出了良好的浊度补偿效果, 化学需氧量解算精度得到较大提高。且补偿算法无需大量实验获取先验数据, 可提高紫外-可见光谱法水体可溶有机物检测的准确性和检测部署的灵活性与适应性, 具备实用价值。

**关键词** 光谱学; 紫外-可见光谱; 浊度补偿; Mie 散射; 光全散射法; 水质检测

**中图分类号** O657.3 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201737.0230007

## Turbidity Disturbance Compensation for UV-VIS Spectrum of Waterbody Based on Mie Scattering

Wu Decao<sup>1,2</sup>, Wei Biao<sup>1</sup>, Tang Ge<sup>1</sup>, Feng Peng<sup>1</sup>, Tang Yuan<sup>1</sup>,  
Liu Juan<sup>1</sup>, Xiong Shuangfei<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems of the Ministry of Education,  
Chongqing University, Chongqing 400044, China;

<sup>2</sup>College of Automation, Chongqing Industry Polytechnic College, Chongqing 401120, China

**Abstract** A turbidity disturbance compensation algorithm based on the Mie scattering theory for water quality measurement by ultraviolet-visible spectroscopy is studied in order to reduce the turbidity disturbance caused by light scattering from suspended particles in the waterbody. The disturbance leads to a nonlinear lifting of the spectrum and results in significant decrease of the measurement accuracy. By the total light scattering method based on the Mie scattering theory, particle size distribution of the water sample can be reconstructed through the ultraviolet-visible spectrum in the region from 450 nm to 1100 nm, which is mainly related to the particle scattering. Then, with the secondary inversion of the particle size distribution, extinction spectrum caused by particle scattering in the wavelength region of 220-450 nm which is the characteristic spectrum region of the organic pollutant can be estimated. So the accurate compensation of the turbidity distribution is realized. Experimental results show that a good effect of turbidity compensation for different water samples is achieved by the algorithm without a lot of prior experimental data. Calculation accuracy of the chemical oxygen demand has been greatly improved. It is of practical value for increasing the accuracy, flexibility and adaptability in the ultraviolet-visible spectroscopy for water soluble organic measurement.

**Key words** spectroscopy; ultraviolet-visible spectrum; turbidity compensation; Mie scattering; total light

**收稿日期:** 2016-09-26; **收到修改稿日期:** 2016-10-17

**基金项目:** 国家自然科学基金(61401049)、四川省科技支撑计划(2012SZ0111)、重庆市研究生科研创新项目(CYS14039)

**作者简介:** 吴德操(1984—), 男, 博士研究生, 主要从事紫外-可见光谱法水质检测方面的研究。

E-mail: wudecao@163.com

**导师简介:** 魏彪(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光电检测与成像技术方面的研究。

E-mail: weibiao@cqu.edu.cn(通信联系人)

scattering method; water quality measurement

OCIS codes 300.6540; 300.6550; 300.1030

## 1 引 言

随着我国国民经济不断发展和城市化进程的加快,大量工业废水、生活污水及化肥农药等污染物渗入地表或地下水体中,严重威胁水环境安全,制约经济的可持续发展。水环境安全有众多检测方法,其中基于朗伯-比尔定律的紫外-可见光谱水质检测法具有无二次污染、检测速度快、成本低等特点<sup>[1]</sup>,在日本、欧美等发达国家已经得到广泛应用。该方法采用透射测量方式,根据水样本在特定光波长下的吸光度评价水体污染物,特别是可溶有机污染物的含量。其解算方法可分为单波长法、多波长法和紫外-可见连续光谱法三类。尽管紫外-可见连续光谱法的数据处理难度大,但是其测量精度高,对不同应用场景适应性好,已成为近年来的研究热点。

自然水体中存在大量固体悬浮颗粒物,透射测量时由其引发的光散射将破坏朗伯-比尔定律的适用条件,严重影响紫外-可见光谱法的检测精度,这种现象被称为浊度干扰。使用单波长、多波长光谱法检测水质时,大多选取 350 nm 波长处的吸光度作为浊度校正因子进行比例补偿(比例校准方法,350 nm PC)<sup>[2]</sup>。但因浊度干扰在不同波长上呈现非线性特征,此法补偿精度较低,不适用于连续光谱。以神经网络为代表的机器学习式水质检测算法<sup>[3]</sup>和以多元散射校准(MSC)模型<sup>[4]</sup>为基础的补偿算法,对连续光谱法水质分析时的浊度干扰有一定抑制作用,但都需要大量先验数据支撑,存在无法适应颗粒物浓度快速变化,补偿效果不稳定的问题,难于在实际应用中获得理想效果。

本文针对紫外-可见光谱法水体可溶有机物检测中易受颗粒物光散射干扰的关键技术问题,研究了一种基于 Mie 散射理论的紫外-可见光谱浊度干扰补偿算法。此法可以从理论上定量分析颗粒物对吸收光谱的影响,且无需先验数据支撑,实现了对浊度干扰的精确补偿,提高了紫外-可见光谱法可溶有机物含量的测量精度。

## 2 原 理

### 2.1 算法概述

水体中表征有机物相对含量的综合指标包括化学需氧量(COD),生化需氧量(BOD),总有机碳(TOC),溶解有机碳(DOC)等。其中 COD 反映了水体的富营养化程度。其可分为可溶分量(COD<sub>s</sub>)与不可溶分量(COD<sub>p</sub>)两部分。受限于朗伯-比尔定律,紫外-可见光谱水质检测法一般只可测量 COD<sub>s</sub>。但在 COD<sub>p</sub> 含量相对较小的地表水条件下,也常用 COD<sub>s</sub> 指代 COD。可溶有机物的特征吸收光谱主要集中在近紫外段,如图 1 所示<sup>[5]</sup>。有色可溶有机物(CDOM)<sup>[6]</sup>在可见光段也有吸收,如可溶性腐殖质(包括腐殖酸、富里酸),其吸收光谱范围可延伸至 450 nm<sup>[7]</sup>;浮游藻类所含的藻蓝蛋白、异藻蓝蛋白、叶绿素等在 400~700 nm 有吸收<sup>[8]</sup>。浊度干扰对整个紫外-可见光谱均有影响,可使谱线出现非线性抬升。在某些水体中绝大部分吸光度都来自于浊度干扰,严重影响光谱法对可溶有机物含量的检测精度。

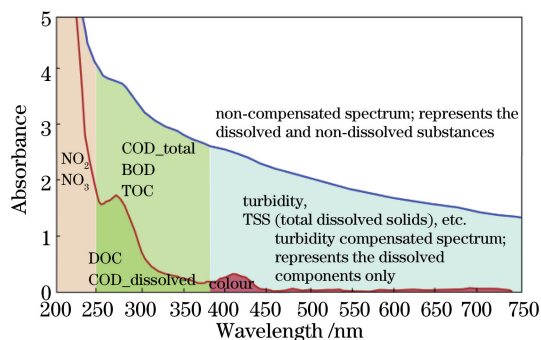


图 1 浊度干扰对吸收光谱的影响

Fig. 1 Influence of the turbidity disturbance on absorption spectrum of water

由于藻类在不进行细胞破壁处理时,属于 COD<sub>p</sub> 的范畴,光谱吸收十分有限<sup>[5,8]</sup>,以散射特征为主<sup>[9]</sup>,且在未出现爆发性增长时,其占水体总有机物的比例较小。因此,450~1100 nm 段消光光谱主要来自浊度干扰。采用基于 Mie 散射理论的光全散射法分析该段光谱,可以重建水样本所含颗粒物的粒径分布,进而由粒径分布再次反演颗粒物引起的消光光谱,估算这些颗粒物对 220~450 nm 光谱段的影响,可实现浊度干扰的精确补偿。补偿算法流程如图 2 所示。

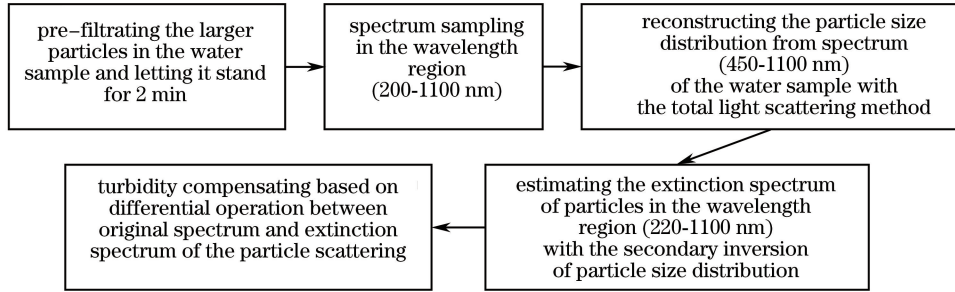


图 2 浊度干扰补偿算法的流程图

Fig. 2 Flow-path of the turbidity disturbance compensation algorithm

## 2.2 光全散射法颗粒物粒径分布重建

光全散射法是一种通过 Mie 散射理论分析透射光在含颗粒物介质中的衰减规律,由此重建颗粒物粒径分布的方法。当测量颗粒可用球形近似,且各颗粒的光散射满足不相关单散射条件时,一定粒径范围内多分散颗粒系消光光谱  $\mathbf{E}$  与颗粒物粒径分布  $\mathbf{F}$  有对应关系,

$$\mathbf{E} = \mathbf{T}\mathbf{F}, \quad (1)$$

式中  $\mathbf{T}$  为粒径分布映射矩阵, $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{T}$  和  $\mathbf{F}$  表达式分别为

$$\mathbf{E} = [\ln(I/I_0)_{\lambda_1}, \ln(I/I_0)_{\lambda_2}, \dots, \ln(I/I_0)_{\lambda_i}]^T, \quad (2)$$

$$\mathbf{T} = -\frac{3}{2}LNc \begin{bmatrix} k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_1}{\lambda_1}\right) / D_1 & k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_2}{\lambda_1}\right) / D_2 & \dots & k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_j}{\lambda_1}\right) / D_j \\ k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_1}{\lambda_2}\right) / D_1 & k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_2}{\lambda_2}\right) / D_2 & \dots & k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_j}{\lambda_2}\right) / D_j \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_1}{\lambda_i}\right) / D_1 & k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_2}{\lambda_i}\right) / D_2 & \dots & k_{\text{ext}}\left(m, \frac{\pi D_j}{\lambda_i}\right) / D_j \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$\mathbf{F} = [f_v(D_1), f_v(D_2), \dots, f_v(D_j)]^T, \quad (4)$$

式中  $I_0$  为纯水透射光强, $I$  为在波长  $\lambda$  下的样本透射光强, $i$  为波长序号, $L$  为光程, $N$  为颗粒物总数, $c$  为粒径微元, $m$  为颗粒物相对复折射率, $D$  为粒径, $j$  为粒径序号, $f_v(D)$  为粒径体积频率。 $k_{\text{ext}}$  为消光系数,与  $m$ 、 $D$  和  $\lambda$  有关,其值由 Mie 散射理论计算获得<sup>[10]</sup>。

由(1)式计算  $\mathbf{F}$  是一个矩阵求逆过程。但  $k_{\text{ext}}$  是复杂的振荡函数,致使计算过程为第一类 Fredholm 问题,难以求得稳定解<sup>[11]</sup>。求其近似解的方法可分为无分布函数算法与限定分布函数算法,两者又称为独立模式与非独立模式<sup>[12]</sup>。鉴于水样本颗粒物粒径分布存在多样性,独立模式可获得更高精度,在此选用了较为高效的非负 Philips-Twomey (NNPT)算法<sup>[13-14]</sup>。进一步通过设置边界条件“粒径分布积分归一化”提高了反演精度,NNPT 算法表达式为

$$\begin{cases} \mathbf{F} = \underset{\mathbf{F}}{\text{argmin}} \|\mathbf{T}'\mathbf{T} + \gamma\mathbf{K}'\mathbf{K}\mathbf{F} - \mathbf{T}'\mathbf{E}\| \\ f_v(D_j) \geq 0 \\ \sum_j f_v(D_j) = 1 \end{cases}, \quad (5)$$

式中  $\gamma$  为光顺因子, $\mathbf{K}$  为光顺矩阵。 $\underset{x}{\text{argmin}} f(x)$  表达式函数  $f(x)$  取最小值时变量  $x$  的值。 $\gamma$  的取值对方程解的影响较大,采用广义交叉验证(GCV)技术算法<sup>[15-16]</sup>

$$\begin{cases} r = \operatorname{argmin}_r \left\{ w \cdot \frac{|[I - T(T'T + \gamma K'K)^{-1}T']E|^2}{\operatorname{Trace}\{[I - T(T'T + \gamma K'K)^{-1}T']\}} \right\} \\ 0 < \gamma < 1 \end{cases} \quad (6)$$

可优化  $\gamma$  的取值, 式中  $w$  为所用粒径数量,  $I$  为单位矩阵,  $\operatorname{Trace}$  为求矩阵的迹,  $|\cdot|$  表示矩阵的范数。这样, 由 NNPT 算法可得到颗粒物粒径分布的优化近似解。

### 2.3 浊度补偿

定义由光谱仪采集到的水样本原始消光光谱为  $E_o$ , 光谱范围 200~1100 nm。截取其中主要由浊度引起的光谱段(450~1100 nm), 命名为  $E_s$ 。根据  $E_o$ 、 $E_s$  的光谱区间按(3)式分别计算粒径分布映射矩阵, 命名为  $T_o$ 、 $T_s$ 。将  $E_s$ 、 $T_s$  代入(5)式可得粒径分布估计  $F_s$ 。

这时, 可由粒径分布的二次反演计算得到颗粒物在 200~1100 nm 段引起的消光光谱

$$E_t = T_o F_s, \quad (7)$$

并通过  $E_t$  与原始光谱  $E_o$  的差分, 获得补偿光谱为

$$E_c = E_o - E_t, \quad (8)$$

由此消除了浊度干扰对原光谱的影响。

## 3 实 验

实验平台按图 3 搭建, 其系统光路如图 4 所示, 包括 Ocean Optics Maya 2000 Pro 光谱仪、Ocean Optics DH-2000-BAL 氙-卤素光源、Avantes 紫外-可见增强光纤、浸入式光谱探头等。Maya 2000 Pro 光谱仪采用了 2048 pixel 的背照式电荷耦合器件(CCD), 这使其面对 200~1100 nm 宽光谱范围时仍可获得较高的分辨率; DH-2000-BAL 氙-卤素光源具有紫外-可见-红外广域发光特性和极高稳定性, 每小时光谱漂移率小于 0.1%, 适用于长时间测量; 探头为自主设计的棒状铝合金结构, 由入/出射光纤、入射准直镜、出射聚焦镜以及半开放式样本槽构成, 采用消色差透镜提高了光纤耦合效率<sup>[17]</sup>。每次检测时, 设置样本透射光程为 20 mm, 并先将探头样本槽中注入去离子蒸馏水以获取光源参考光谱。长时间连续检测时, 为进一步降低光源光谱漂移引入的测量误差, 需按上述方法每 48 h 更新一次光源参考光谱。

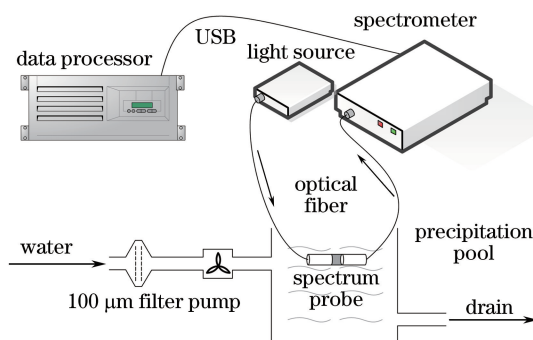


图 3 紫外-可见光谱法水质检测系统结构

Fig. 3 Structure of the ultraviolet-visible spectroscopy water quality measurement system

由于实际水样的颗粒物粒径分布难以标定, 实验将分为三个部分。首先通过标准微粒物质反演实验, 论证由 450~1100 nm 段部分光谱重建粒径分布方法的正确性, 以及由粒径分布二次反演得到 200~1100 nm 段颗粒物散射光谱估计的准确性。然后, 通过对多组实测水样本进行浊度补偿实验, 论证算法的有效性 with 稳定性。最后, 对浊度补偿后的样本进行 COD 解算, 测试浊度补偿对最终解算结果的影响。

因地表水中直径大于 10  $\mu\text{m}$  的颗粒物随布朗运动减弱而自然沉降<sup>[10]</sup>, 对紫外-可见吸收光谱产生的浊度干扰主要来自于 0~10  $\mu\text{m}$  范围的悬浮颗粒物, 补偿算法可设置粒径重建限定区间为 0.1~10  $\mu\text{m}$ , 粒径区间内划分子粒径间隔为 0.1  $\mu\text{m}$ 。光谱测试前, 将水样经过 100  $\mu\text{m}$  滤网预过滤, 并进入沉淀池静置 2 min。浸入式光谱探头置于沉淀池中上部, 尽可能降低 10  $\mu\text{m}$  以上颗粒物对补偿算法的影响。

需要指出的是, Mie 散射理论涉及的消光度  $\ln(I/I_0)$  计算结果, 在其后图中均已转换为水质检测常用的吸光度  $\lg(I_0/I)$ 。



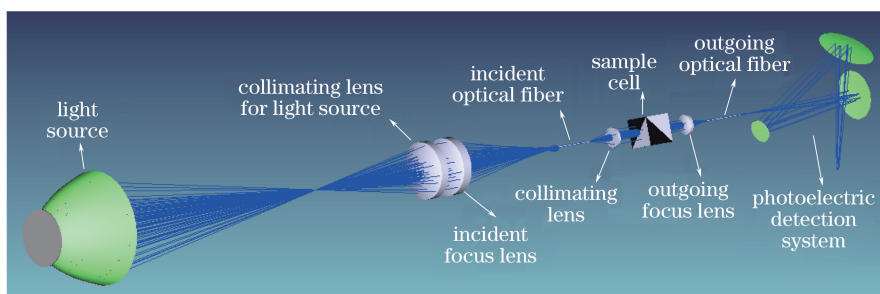


图 4 紫外-可见光谱法水质检测系统的光路示意图

Fig. 4 Optical schematic of the ultraviolet-visible spectroscopy water quality measurement system

### 3.1 标准微粒物质反演实验

将 GBW(E)120002a(3.48  $\mu\text{m}$ )、GBW12030a(7.285  $\mu\text{m}$ )两种标准微粒物质悬浊液,通过水浴超声波分散后,按体积比 1:5 配制成混合悬浊液,并使用去离子纯净水稀释至 50 mL,标称复折射率  $m = 1.212^{[18]}$ 。由于该标准物质为非水溶性聚苯乙烯悬浮物,且浓度较低,满足不相关单散射条件,可认为该样本在各波长上的消光度均由 Mie 散射引起。

利用光全散射法对 200~1100 nm 段光谱与 450~1100 nm 段部分光谱分别重建得到两组粒径分布,如图 5(a)所示。200~1100 nm 段光谱重建分布的双峰值与标准微粒物质的标称值十分接近。而 450~1100 nm 段部分光谱重建分布的两个峰值分别位于 3.4  $\mu\text{m}$  与 7.3  $\mu\text{m}$ ,产生了少量但可容许的偏差。这表明由于光谱的冗余性,450~1100 nm 部分光谱仍可得到有效的粒径分布重建结果。图 5(b)中,由 450~1100 nm 段部分光谱重建的粒径分布通过二次反演得到颗粒物消光光谱,与光谱探测到的原始光谱比较,两者误差小。在 220~450 nm 光谱段,两光谱重叠性好,说明该法对预测可溶有机物特征光谱段由悬浮颗粒物引起的消光光谱,可达到良好效果。

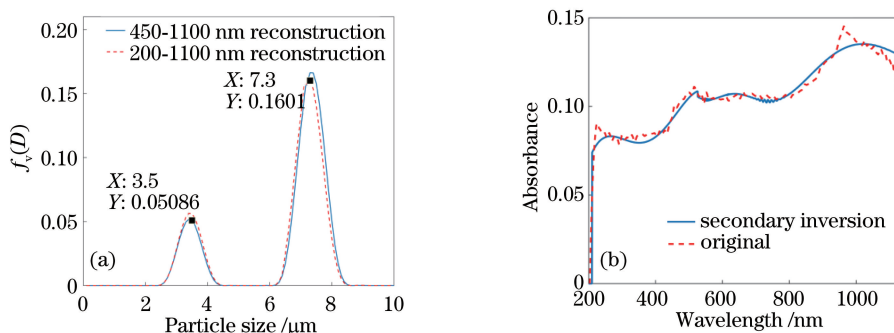


图 5 (a) 两段部分光谱进行粒径分布重建结果对比; (b) 标准微粒物质的原始光谱与二次反演得到估计光谱对比

Fig. 5 (a) Comparison of particle size distribution reconstruction results by two partial regions;

(b) comparison between the original spectrum and the secondary inversion spectrum

### 3.2 水样本浊度补偿实验

实验选取三种样本对浊度补偿算法进行测试。样本 1 为高岭土与去离子纯净水混合悬浊液,用于测试对单纯泥沙悬浮颗粒物的补偿效果;样本 2 为四川省绵阳市芙蓉溪水样本;样本 3 为泥沙丰富的重庆嘉陵江水域某生活污水口水样本。实验中,泥沙悬浮颗粒物的复折射率  $m$  可按表 1 分不同波长进行设置<sup>[19]</sup>。样本 2 和样本 3 经过 1  $\mu\text{m}$  玻纤滤纸(1821-110, Whatman 公司)过滤,作为近似无浊度参照。

表 1 不同波长下泥沙颗粒物的复折射率  $m$

Table 1 Complex refractive  $m$  of sand particles at different wavelengths

Wavelength /nm	200	400	600	800	1000
$m$	$1.54 - 10^{-5}i$	$1.53 - 10^{-4}i$	$1.52 - 10^{-4}i$	$1.51 - 10^{-3}i$	$1.50 - 10^{-3}i$

实验结果如图 6 所示,三个样本的原始光谱均受到强烈的浊度干扰。样本 2 和样本 3 的原始光谱相对于 1  $\mu\text{m}$  过滤参考光谱出现了非线性抬升,可显著影响可溶有机物的检测精度。经过浊度补偿后,样本 1 为

单纯颗粒物,吸光度恢复到零值附近;样本 2 和样本 3 的补偿光谱虽在细节上与参考光谱存在少量偏差,但整体上重合较好。偏差主要来源于 NNPT 法求得的粒径分布近似解与最优解之间的计算误差;颗粒物消光光谱二次反演的估计误差;以及当样本 1  $\mu\text{m}$  以下悬浮颗粒物含量较高时,由于过滤不完全导致参考光谱可能略高于预测光谱的实验误差。根据均方误差分析,补偿后样本 2 光谱的误差值由  $2.92 \times 10^{-2}$  降至  $1.96 \times 10^{-4}$ ,样本 3 由  $3.80 \times 10^{-3}$  降至  $9.69 \times 10^{-5}$ ,补偿后误差均处于较低水平,证明该法对于不同水体环境的检测有良好的稳定性和适应性。

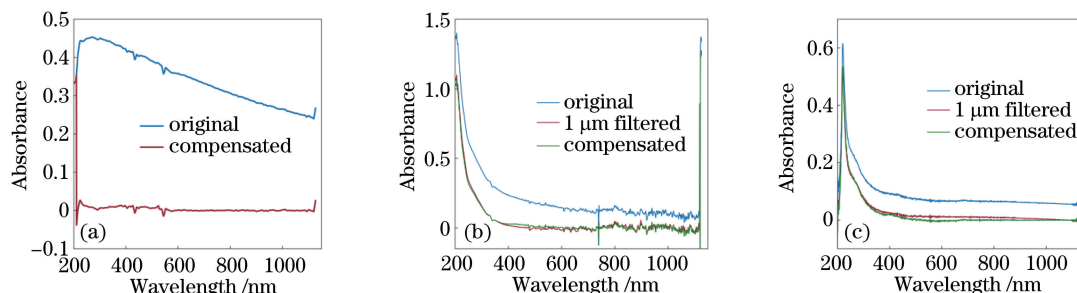


图 6 三种水样本的浊度补偿结果。(a) 样本 1; (b) 样本 2; (c) 样本 3

Fig. 6 Turbidity compensation results of the three samples. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3

对样本 2 按 Mie 散射、MSC、350 nm PC 三种方法进行浊度补偿得到的对比结果如图 7 所示。与  $1 \mu\text{m}$  过滤参考光谱比较可知, MSC 法在可见-红外段得到较好补偿结果,但在紫外段出现较大偏差; 350 nm PC 法在  $200 \sim 250 \text{ nm}$  波长段补偿效果较好,但由于浊度干扰的非线性特征,后段光谱的误差逐渐加大; Mie 散射理论浊度补偿法对浊度干扰进行了有效抑制,在可溶有机物特征光谱段  $220 \sim 450 \text{ nm}$  的浊度补偿效果明显好于前两者。

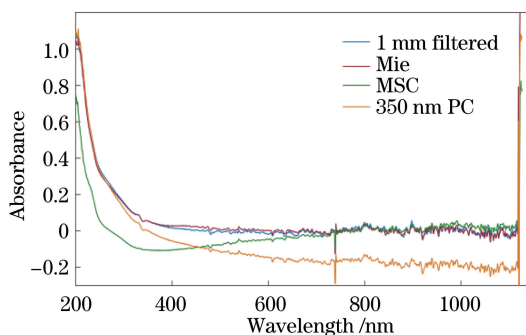


图 7 样本 2 使用三种补偿方法进行浊度补偿的结果对比

Fig. 7 Compensation results of sample 2 using three turbidity compensation methods

### 3.3 浊度补偿样本的 COD 解算实验

对样本 3 所在水域进行连续 15 天 45 次采样,并同时使用紫外-可见光谱法与化学法进行 COD 分析。其中化学法采用了重铬酸钾测定法,其测定结果作为 COD 参考值。光谱法 COD 解算使用了粒子群算法联合最小二乘支持向量机(PSO\_LSSVM)解算法<sup>[20]</sup>,即在 45 组样本光谱及其 COD 参考值随机选取 30 组对 PSO\_LSSVM 模型进行训练,而后对剩下 15 组光谱进行 COD 解算。应用 Mie 散射浊度补偿算法对 45 组光谱进行处理,对比补偿前后的 COD 解算结果,如图 8 和表 2 所示。

表 2 原始光谱与浊度补偿光谱的 COD 解算相对误差对比

Table 2 COD calculation relative errors between the original spectra and the turbidity compensated spectra

	Relative error / %		
	Min	Max	Average
Original spectra	0.75	23.40	8.56
Compensated spectra	0.21	3.43	1.84

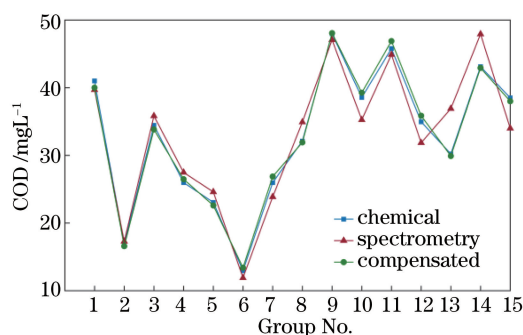


图 8 浊度补偿对 COD 解算的影响

Fig. 8 Influence of turbidity compensation on COD calculation

实验结果可见,由于该水域的浊度干扰强度受时间、水流速度和天气影响而快速变化,应用浊度补偿算法前,紫外-可见光谱法的 COD 解算性能不稳定,被测样本的解算结果时常出现较大偏差。浊度补偿后,悬浮颗粒物光散射的影响得到抑制,COD 解算的精度和稳定性均得到明显改善。

## 4 结 论

研究了紫外-可见光谱法进行地表水体可溶有机物含量检测时,悬浮颗粒物对吸收光谱产生浊度干扰,使检测精度显著下降的关键技术问题。利用基于 Mie 散射理论的光全散射法重建样本所含悬浮颗粒物的粒径分布,并进一步反演其消光光谱。最后将颗粒物消光光谱与原始光谱进行差分实现浊度干扰补偿,尽可能地消除其对可溶有机物特征吸收光谱段的不良影响。经实验验证,该法得到的补偿光谱和  $1\ \mu\text{m}$  滤纸过滤的参考光谱整体上重合较好,对不同水体样本的浊度干扰均表现出良好的补偿效果。与  $350\ \text{nm}$  PC 法、MSC 法相比,Mie 散射理论浊度补偿法对浊度的非线性干扰有更优的抑制能力。15 天连续 COD 解算测试结果证明该法可使紫外-可见光谱法 COD 解算精度得到显著改善,稳定性得到提高。而补偿过程无需大量实验获取先验数据,这可有效还原有机污染物的特征光谱,提高紫外-可见光谱法水体可溶有机物含量检测的准确性,增强检测设备部署的灵活性与适应性,具备实用价值。

下一步工作,将在水藻爆发性生长、废水集中排放等特定条件下,补偿算法选取的  $450\sim 1100\ \text{nm}$  浊度干扰光谱段,针对可能与水体部分有机物特征光谱发生重叠而引入测量误差的问题,研究利用物理-化学手段定性分析待测水体的物质组成,并据此自适应地调整浊度干扰光谱提取区间,进一步优化该算法的预测精度,拓展其适用范围。

## 参 考 文 献

- [1] Tang Bin, Wei Biao, Mao Benjiang, *et al.* Noise analysis and denoising research on the UV-visible absorption spectroscopy water quality detection system[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(4): 043002.  
汤 斌, 魏 彪, 毛本将, 等. 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[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(4): 043002.
- [2] Lee S, Ahn K H. Monitoring of COD as an organic indicator in wastewater and treated effluent by fluorescence excitation-emission (FEEM) matrix characterization[J]. *Water Science & Technology*, 2004, 50(8): 57-63.
- [3] He Jincheng, Yang Xianglong, Wang Liren, *et al.* Determination of chemical oxygen demand in waste water by near-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2007, 41(5): 752-755.  
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.
- [4] Langergraber G, Fleischmann N, Hofstädter F. A multivariate calibration procedure for UV-VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater[J]. *Water Science & Technology*, 2003, 47(2): 63-71.
- [5] S.:CAN. Globalcalibrations[EB/OL]. (2016-03-01)[2016-09-01]. <http://www.s-can.us/text.php?kat=11&id=59>.
- [6] Liu Yanfang, Su Rongguo, Zhou Qianqian, *et al.* Rapid modeling offshore eutrophication technique using optical parameters of CDOM[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(12): 1215001.

- 刘艳芳, 苏荣国, 周倩倩, 等. 基于 CDOM 光学参数的近海富营养化快速评价技术[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1215001.
- [7] Li Huijie. Study on extraction and characterization of HA and FA[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.  
李会杰. 腐殖酸和富里酸的提取与表征研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [8] Zhang Jing, Wei Yuchun, Wang Guoxiang, *et al.* UV-VIS spectrum characteristics of phycocyanin in water from Taihu lake[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(5): 1297-1301.  
张 静, 韦玉春, 王国祥, 等. 太湖水体中藻蓝蛋白的紫外-可见吸收光谱特征分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(5): 1297-1301.
- [9] Vo Q S, Feng Peng, Tang Bin, *et al.* Study on properties of light scattering based on Mie scattering theory for suspended particles in water[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(1): 013001.  
Vo Quang Sang, 冯 鹏, 汤 斌, 等. 基于米氏散射理论的水中悬浮颗粒物散射特性计算[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(1): 013001.
- [10] 蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪, 等. 颗粒粒度测量技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 233-255.
- [11] Cai X S, Zheng G, Wang N N. A new dependent model for particle sizing with light extinction[J]. Journal of Aerosol Science, 1995, 26(4): 685-688.
- [12] Xu Feng, Cai Xiaoshu, Su Mingxu, *et al.* Study of independent model algorithm for determination of particle size distribution[J]. Chinese J Lasers, 2004, 31(2): 223-228.  
徐 峰, 蔡小舒, 苏明旭, 等. 独立模式算法求解颗粒粒径分布的研究[J]. 中国激光, 2004, 31(2): 223-228.
- [13] Lawson C L, Hanson R J. Solving least squares problems[M]. Englewood: Prentice-Hall Inc., 1974: 131-140.
- [14] Twomey S W. Introduction to the mathematics of inversion in remote sensing and indirect measurements[M]. New York: Doveer Publications Inc., 1977: 115-149.
- [15] Golub G H, Heath M, Wahba G. Generalized cross-validation as a method for choosing a good ridge parameter[J]. Technometrics, 1979, 21(2): 215-223.
- [16] Kent J T, Mohammadzadeh M. Global optimization of the generalized cross-validation criterion[J]. Statistics and Computing, 2000, 10(3): 231-236.
- [17] Xiong Shuangfei, Wei Biao, Wu Decao, *et al.* Design of variable optical path spectrometer probe applying to UV-VIS spectroscopy water quality monitoring system[J]. Laser Journal, 2015, 36(11): 94-98.  
熊双飞, 魏 彪, 吴德操, 等. 一种紫外-可见光谱法水质监测系统的可变光程光谱探头设计[J]. 激光杂志, 2015, 36(11): 94-98.
- [18] Jia Guangming, Zhang Zhe, Zhang Guizhong, *et al.* Measurement of refractive index of polystyrene beads by using Mie scattering theory[J]. Acta Photonica Sinica, 2005, 34(10): 1473-1475.  
贾光明, 张 喆, 张贵忠, 等. 用 Mie 氏散射理论测量聚苯乙烯微球的折射率[J]. 光子学报, 2005, 34(10): 1473-1475.
- [19] Jonasz M, Fournier G R. Light scattering by particles in water: theoretical and experimental foundations[M]. New York: Academic Press, 2007.
- [20] Tang Bin, Zhao Jingxiao, Wei Biao, *et al.* A method of optimizing the prediction model for determination of water COD by using UV-visible spectroscopy[J]. China Environmental Science, 2015, 35(2): 478-483.  
汤 斌, 赵敬晓, 魏 彪, 等. 一种紫外-可见光谱检测水质 COD 预测模型优化方法率[J]. 中国环境科学, 2015, 35(2): 478-483.