

doi: 10.3788/gzxb20124108.0883

基于全光谱分析的水质化学耗氧量在线监测技术

冯巍巍, 李玲伟, 李未然, 孙西艳, 付龙文, 赵广立, 吕颖, 张伟, 陈令新

(中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程重点实验室;
山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003)

摘要:针对水体中化学需氧量在线监测的迫切需求,设计了一种基于全光谱分析的水质化学耗氧量监测系统.该系统通过测量已知化学耗氧量的水质吸收光谱,利用最小二乘法建立吸光度与化学耗氧量的传输方程;针对待测水样,通过已建立的传输方程来反演水体化学耗氧量的浓度.通过模拟复杂水样进行化学耗氧量值测量,并将测量值与实验室结果进行比较,验证了该系统的可靠性.结果表明,该全光谱法水质监测系统不需要消耗任何试剂,无二次污染,测量准确度高、速度快,可广泛应用于水质化学耗氧量的实时、现场监测分析.

关键词:化学需氧量;全光谱;最小二乘法;在线监测

中图分类号:O434.12

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2012)08-0883-5

0 引言

化学耗氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)是指在一定条件下用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量,以氧含量($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)来表示.它可以反映水体受有机物的污染程度,是衡量水质的重要指标之一.水体中 COD 的测定方法有化学法、紫外吸收法、荧光法以及臭氧氧化法等^[1-4].目前环保领域 COD 的测量主要是采用化学法中的高锰酸盐指数法和重铬酸钾回流法.

水体中 COD 的测定受诸多因素的影响,如加入的氧化剂种类、浓度、反应液的 pH 值、反应温度、时间以及催化剂的种类和用量等^[5].目前采用的高锰酸盐指数法和重铬酸钾回流法,分析周期长,能源浪费大,受回流设备的限制不能进行大批量分析,且会产生严重的贵金属银盐及汞盐污染.近年来利用光学法进行水质监测已成为国际的研究热点^[6-10].与传统方法相比,光学监测技术具有操作简便、不需要消耗试剂、重复性好、测量准确度高和检测快速的优点^[11-15],非常适合对环境水样的快速在线监测.

本文基于紫外光谱法的 COD 测量技术,设计了一种全光谱分析的水质 COD 在线监测系统,利用最小二乘法建立了计算模型,并进行模型参量反演.针对现实水样的复杂性,在实验室内配制模拟水样进行测量,并与相关仪器测量结果进行了对比.实

验结果表明,该方法无需消耗任何试剂,测量准确度高、重复性好,可以应用于复杂水质的 COD 在线监测.

1 测量原理与实验系统

从 20 世纪 60 年代起,国外就开始了紫外吸收光谱法测量 COD 的研究,其发展经历了单波长法、双波长法、多波长法、全光谱法的发展历程.

单/双波长光度计的结构简单,只适用于成分单一的水质 COD 的测定.而实际水样 COD 的测定会受到多种因素的干扰,且水体中有机物组分不同,最大吸收峰也并非都在 254 nm 处(如图 1,图中 1~6 分别表示苯胺、苯酚、丙酮、腐植酸、邻苯二甲酸茎钾

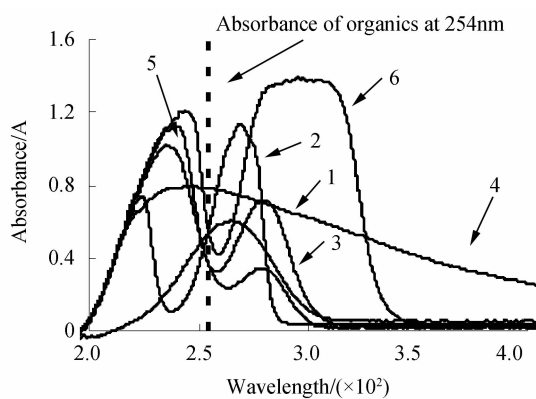


图 1 不同有机物的紫外吸光特性
Fig. 1 Ultraviolet absorption characteristics of different organic matters

基金项目:国家自然科学基金(No. 20975089)和烟台市科技攻关计划(No. 2011426)资助

第一作者:冯巍巍(1980—),男,助理研究员,博士,主要研究方向为水体环境光电信息获取与处理技术. Email: wwfeng@yic.ac.cn

导师(通讯作者):陈令新(1968—),男,研究员,博导,主要研究方向为环境分析化学. Email: lxchen@yic.ac.cn

收稿日期:2012-02-24;修回日期:2012-05-11

和水杨酸). 因此, 只用 254 nm 来捕捉全部有机物是非常困难的.

全光谱法 COD 测量的理论基础: 大多数有机物在 200~400 nm 紫外波段都有吸收, 通过测定水中有机物在紫外波段的吸光度值, 可以间接反应出水体中有机物的含量, 从而广泛应用于水中有机物的定性、定量测定.

整个测量系统的结构如图 2. 系统采用流通式进水方式, 进水口通过进水泵控制水流速度, 排水口通过电磁阀控制排水; 光源采用光纤灯(贺利士氙钨灯, 型号: DTM6-10), 波长范围覆盖 200~1100 nm 波段; 光源通过光纤耦合到样品池, 样品池两端设计为标准的 SMA905 接口, 为了保证入射光、透射光的传输效率, 在样品池两端增加透镜组; 光谱检测设备采用微型光谱仪作为检测终端(Ocean Optics USB4000), 负责光谱信号的采集; 控制单元是测量系统的核心, 负责光源控制、进水泵控制、电磁阀排水、光谱信号采集与处理.

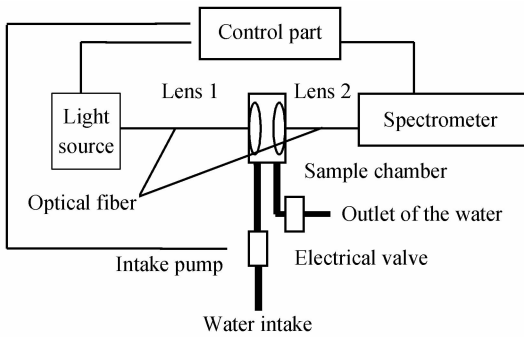


图 2 测量系统原理图
Fig. 2 Schematic of the measurement system

2 基于全光谱分析的 COD 计算方法

2.1 实验数据选择

配制了 5 种不同 COD 的邻苯二甲酸氢钾溶液. 图 3 为其吸光度光谱图, 测量波长范围为 200~750 nm. 从图中可以看出, 5 种浓度的溶液在 400~

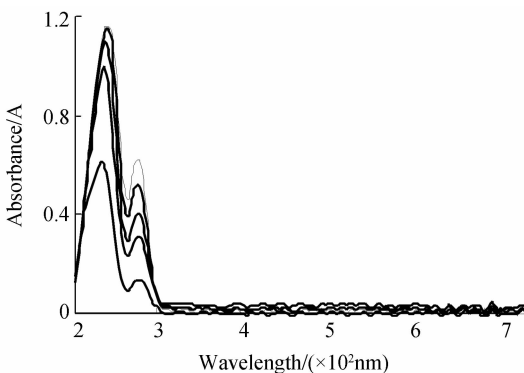


图 3 200~750 nm 波长吸光度曲线
Fig. 3 Absorbance at 200~750 nm

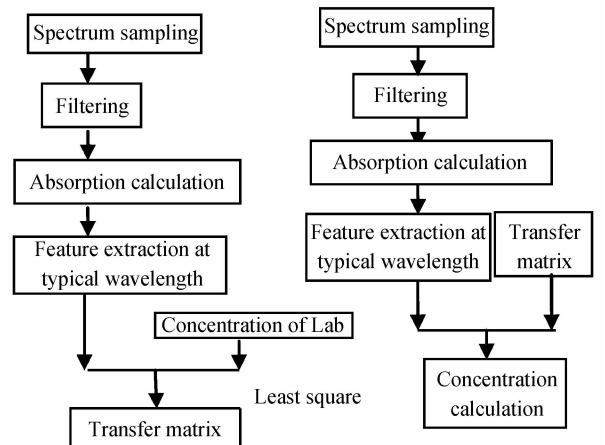
750 nm 的波段内基本没有吸收, 结合图 1 中 6 种有机物在此波段内也基本不产生吸收, 所以本文选取了 200~400 nm 波段范围内的数据用来进行系统模型的建立.

2.2 系统模型建立

数据的处理流程如图 4, 其中计算模型的流程如图 4(a). 光谱值通过实验获取. 采集的原始光谱一般会有噪音, 通过小波滤波的方法对光谱进行预处理, 滤除环境杂散光带来的扰动. 光谱经过滤波预处理后, 进行吸光度计算, 计算公式依据朗伯-比尔定律

$$A = -\lg(I/I_0) \tag{1}$$

式中, A 表示吸光度, I 表示透射光强度, I_0 表示入射光强度. 根据吸光度的计算结果, 选取特征波长处吸光度用于模型计算.



(a) Flow chart for model calculation (b) Flow chart for concentration calculation

图 4 数据处理流程

Fig. 4 Flow chart of the data processing

参量反演数学模型: 将 200~400 nm 波长段的吸收光谱分成 n 个区间, 建立吸光度系数 a 与浓度 c 的方程. 取 n 个区间的中心波长作为特征波长, n 即为特征波长的个数. 将特征光谱映射为 COD 值的特征向量, 可以建立如下方程

$$\begin{aligned}
 x_0 a_{00} + x_1 a_{01} + \Lambda + x_n a_{0n} &= c_0 \\
 x_0 a_{10} + x_1 a_{11} + \Lambda + x_n a_{1n} &= c_1 \\
 &\vdots \\
 x_0 a_{m0} + x_1 a_{m1} + \Lambda + x_n a_{mn} &= c_m
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

式(2)中 $a_{00}, a_{01}, a_{10}, \dots, a_{mn}$ 表示第 n 个特征波长下的吸光度值, c_0, c_1, \dots, c_m 表示第 m 个样品的 COD 值, x_0, x_1, \dots, x_n 为传递系数.

利用矩阵向量的记号, 记为

$$a = \begin{bmatrix} a_{00} & a_{01} & \dots & a_{0n} \\ a_{10} & a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m0} & a_{m1} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix}
 \tag{3}$$

那么式(3)可以记为 $ax=c$. 其中, a 为吸光度, x 为传递系数, c 为 COD 值. 吸光度 a 可以通过实验的方法计算得到, COD 为待测量. 这样对传递系数 x 的求解可以转换为通过 m 个方程解 n 个未知数的问题. 利用最小二乘法对方程组进行多元线性回归, 就可以得到相应传递系数. 在本文的实际应用中, n 取值 20, m 取值 30.

3 结果与讨论

3.1 精密度及检出限实验

精密度的测定: 取 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液连续测定 11 次, 相对标准偏差为 2.93%, 精密度良好.

检出限的测定: 平行测定质量浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液 7 次, 据式(4)计算最小检出限

$$\rho_{\text{MDL}} = S * t_{(n-1, 0.90)} \quad (4)$$

式中 S 为标准偏差, $t_{(n-1, 0.90)}$ 表示置信度为 90%、自由度为 $n-1$ 时的统计量 t 值, 本实验中 $t_{(6, 0.90)} = 1.94$. 计算得本法的检出限为 $0.0985 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2 模拟水样的测定

人工配制 21 种模拟水样, 利用本文所建立的监测系统进行 COD 的测定, 并与实验室测量数据进行了对比, 实验室方法采用 S: CAN(lyser II) 测量仪进行 COD 的测定. 图 5 为本文建立的最小二乘法拟合模型计算得到数据与实验室测量数据的对比. 其中, 点线表示实验室实测数据, 实线表示利用模型拟合得到的数据. 为了验证两者的线性关系, 对模型计算结果与实验室测量结果进行了线性拟合(见图 6), 满足线性关系: $y = -0.32005 + 1.00046x$, $r^2 = 0.99818$.

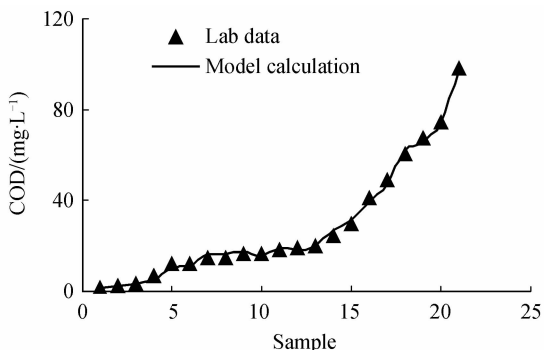


图 5 实验室测量数据与模型拟合数据的对比
Fig. 5 Comparison between the lab data and the model calculation

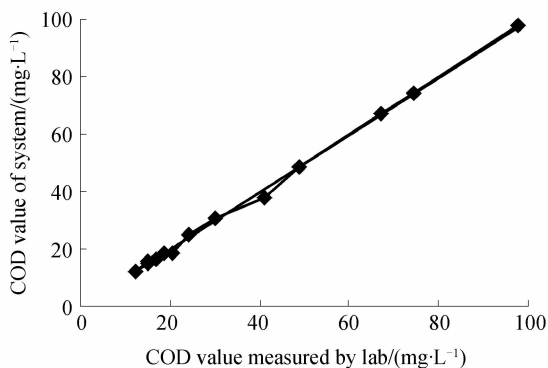


图 6 实验室测量数据与模型拟合数据的线性拟合
Fig. 6 Line fitting for chemical oxygen demand value between the measurement and the lab data

从拟合结果来看, 本文所建立的模型计算结果与实验室测量结果存在良好的相关性, 可以满足测量的实际需求.

为了进一步分析本系统计算结果的准确度, 表 1 给出了本测量系统测得的 20 个模拟水样的 COD 与实验室测量值的误差比较. 结果表明, 本测量系统的最大误差在 2% 左右, 其测量结果能够较好地与实验室测量数据吻合, 可以满足现场监测的需求.

表 1 测量误差的比较

Table 1 The comparison for measurement error

NO.	COD Value		Error
	Lab	This System	
1	1.79	1.78	0.005 59
2	11.99	10.23	0.146 79
3	12.20	11.82	0.031 15
4	14.95	16.78	0.122 41
5	15.05	16.82	0.117 61
6	16.79	17.15	0.021 44
7	17.04	15.49	0.090 96
8	18.59	19.58	0.053 25
9	19.65	18.57	0.054 96
10	2.71	2.56	0.055 35
11	20.51	20.46	0.002 44
12	24.42	27.27	0.116 71
13	29.91	31.62	0.057 17
14	3.80	3.19	0.160 53
15	41.03	39.24	0.043 63
16	48.78	47.21	0.032 19
17	60.20	62.31	0.035 05
18	67.17	65.68	0.022 18
19	7.21	5.63	0.219 14
20	74.38	74.22	0.002 15

4 结论

本文根据水质的光谱吸收特性, 设计了一种全光谱法水质 COD 在线监测系统. 该系统通过测量

水质的吸收光谱,根据多个波长下的吸光度值,利用最小二乘法建立浓度反演方程.为了验证系统的可靠性,模拟复杂水样,测量其COD值并与实验室测量结果进行了对比.实验结果表明,该测量系统不需要消耗任何试剂,测量速度快、准确度高,能够满足实时监测的需求,可以为水质在线监测提供新的方法与手段.

参考文献

- [1] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].魏复盛,4版.北京:中国科学出版社,2002:210-213.
- [2] WU Guo-qing, BI Wei-hong, LÜ Jia-ming, *et al.* Determination of chemical oxygen demand in water using near infrared transmission and UV absorbance method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(6): 1486-1489.
吴国庆,毕卫红,吕佳明,等.近红外透射和紫外吸光度法检测水质化学需氧量的研究[J].光谱学与光谱分析,2011,**31**(6): 1486-1489.
- [3] WU Xiao-li, LI Yan-jun, WU Tie-jun, *et al.* Water quality analysis by three-dimensional fluorescence spectra based on selective model combination[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(4): 996-1001.
武晓莉,李艳君,吴铁军,等.基于选择性模型组合的三维荧光光谱水质分析方法[J].光谱学与光谱分析,2010,**30**(4): 996-1001.
- [4] LIU Yan, HOU Guang-li, SUN Ji-chang, *et al.* Seawater COD analyzer by ozone oxidation chemiluminescence [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **30**(4): 45-48.
刘岩,侯广利,孙继昌,等.臭氧法海水化学需氧量现场快速分析技术[J].环境科学与技术,2007,**30**(4):45-48.
- [5] YUAN Li. The comparison of Several methods for the determination of COD[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2001, **13**(2): 14-17.
袁力.几种COD测定方法的比较[J].环境监测管理与技术,2001,**13**(2):14-17.
- [6] ZHANG Shan-qing, LI Li-hong, ZHAO Hui-jun. A portable miniature UV-LED-based photoelectrochemical system for determination of chemical oxygen demand in wastewater[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, **141**(2): 634-640.
- [7] MURPHY K R, BUTIER K D, SPENCER R G M. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: an interlaboratory comparison [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(24): 9405-9412.
- [8] SU Ying-ying, LI Xiao-hong, CHEN He, *et al.* Rapid sensitive and on-line measurement of chemical oxygen demand by novel optical method based on UV photolysis and chemiluminescence[J]. *Microchemical Journal*, 2007(87): 56-61.
- [9] CUESTA A, TODOLI J L, CANALS A. Flow injection method for the rapid determination of chemical oxygen demand based on microwave digestion and chromium speciation in flame atomic absorption spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1996, **51**(14): 1791-1800.
- [10] HUR J, LEE B M, LEE T H, *et al.* Estimation of biological oxygen demand and chemical oxygen demand for combined sewer systems using synchronous fluorescence spectra [J]. *Sensors*, 2010, **10**(4): 2460-2471.
- [11] ZHAO You-quan, WANG Hui-min, LIU Zi-yu, *et al.* Novel method for on-line water COD determination using UV spectrum technology [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2010, **31**(9): 1927-1932.
赵友全,王慧敏,刘子毓,等.基于紫外光谱法的水质化学需氧量在线检测技术[J].仪器仪表学报,2010,**31**(9):1927-1932.
- [12] JIANG Ran, CHAI Xin-sheng ZHANG Cui, *et al.* A dual-wavelength spectroscopic method for the low chemical oxygen demand determination [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(7): 2007-2010.
蒋然,柴欣生,张翠,等.一种检测低浓度化学需氧量的双波长光谱方法[J].光谱学与光谱分析,2011,**31**(7): 2007-2010.
- [13] YE Jun-hua, XIANG Guang-hong, ZHOU Xin-qi, *et al.* Development and application of on-line COD analyzer based on UV spectroscopy [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2009, **3**: 8-10.
叶华俊,项光宏,周新奇,等.基于紫外全谱法的水质COD分析仪及应用研究[J].现代科学仪器,2009,**3**:8-10.
- [14] FENG Wei-wei, WANG Rui, SUN Pei-yan, *et al.* The study of fluorescence spectrum using ultraviolet-laser for several typical oil pollutants [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(5): 1168-1170.
冯巍巍,王锐,孙培艳,等.几种典型石油类污染物紫外激光诱导荧光光谱特性研究[J].光谱学与光谱分析,2011,**31**(5): 1168-1170.
- [15] LIU Shi-sheng, WEI Qing-nong, FENG Wei-wei, *et al.* A method for resolving spectra shift in the urban air quality monitoring system(DOAS)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(6): 1450-1453.
刘世胜,魏庆农,冯巍巍,等.城市空气质量监测系统(DOAS)谱线漂移问题及解决方法[J].光谱学与光谱分析,2009,**29**(6):1450-1453.

On-line Monitoring Technology for Chemical Oxygen Demand Based on Full-spectrum Analysis

FENG Wei-wei, LI Ling-wei, LI Wei-ran, SUN Xi-yan, FU Long-wen, ZHAO Guang-li,
LÜ Ying, ZHANG Wei, CHEN Ling-xin

(Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Chinese Academy of Sciences; Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China)

Abstract: A on-line monitoring system was developed for the determination of chemical oxygen demand in water based on full-spectrum analysis. In this system, least-square method was used to obtain the transmission equation between absorbance and chemical oxygen demand (COD) value by measuring absorption spectra of water with known COD value, and then the established equation could inverse the COD values of the unknown water samples. For the COD determination of simulated complicated water samples, the instrumental reliability was well validated by comparing the measurement values of the analyzer with that of laboratory results. The monitoring system provided advantages of simplicity, rapidity, high precision, low consumption and environmental benignity, and was demonstrated an ideal alternative to real-time and on-line monitoring of COD in water.

Key words: Chemical Oxygen Demand(COD); Full spectrum; Least square method; On-line monitoring