海水吸光度特性高精度检测研究

薛庆生,卢继涛,孙 茜,栾晓宁,王福鹏

(中国海洋大学 信息科学与工程学院,山东 青岛 266100)

摘 要: 采用紫外-可见分光法测量不同浓度的海水相对于纯水的吸光度,为达到高精度检测海水吸光度的要求,在检测海水吸光度时将仪器本身固有的背景信号及样品容器之间的差异所产生的误差纳入研究范畴,对实验方法展开进一步的优化,利用差减的方法滤除背景信号的干扰,同时验证了比色皿空杯相对于空气吸光度的重复性及比色皿之间相对于空气吸光度的差异性,再利用差减的方法滤除比色皿之间的差异所带来的误差,并且选取一定的特征波长观察其相对于纯水的吸光度数据,验证了运用优化后的实验检测方法最终达到高精度测量海水吸光度的目的(<0.000 5 AU),对于精确检测高透明度水域中的各种物质具有重要意义。

关键词: 紫外-可见分光法; 高精度; 海水吸光度

中图分类号: O433.1 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA202049.0203010

Research on high precision detection of seawater absorbance

Xue Qingsheng, Lu Jitao, Sun Qian, Luan Xiaoning, Wang Fupeng

(College of Information Science & Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: UV-Vis (Ultraviolet and visible) spectrometry was used to measure the absorbance of seawater with different concentrations relative to pure water. In order to meet the requirements for high-precision detection of seawater absorbance, the inherent background signal of the instrument and the difference between the sample containers were used to detect the absorbance of seawater where the error was included in the research category, and the experimental method was further optimized. The subtraction method was used to filter out the interference of the background signal. At the same time, the repeatability of the cuvette empty cup with respect to air and the cuvette with respect to air were verified. The difference in absorbance, and the error caused by the difference between cuvettes was filtered by the method of subtraction, and a certain characteristic wavelength was selected to observe its absorbance data relative to pure water, which verified the use of optimized experimental detection. The method finally achieves the purpose of measuring the absorbance of seawater with high accuracy (<0.000 5 AU). It was of considerable importance for detection of various substances in highly transparent water.

Key words: UV-Vis spectroscopy; high precision; absorbance of seawater

收稿日期: 2019-10-11; **修订日期:** 2019-11-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0500300,2016YFB0500301,2016YFB0500302,2016YFB0500303,2016YFB0500304,2018YFF01011003);国家自然科学基金(41575023,41105014);吉林省科技发展计划项目(20190302083GX)

作者简介: 薛庆生(1979-),男,教授,博士生导师,博士,主要从事光学系统设计,光谱成像技术及应用研究方面的研究。Email: xueqingsheng@ouc.edu.cn

0 引 言

紫外-可见吸收法作为水质检测技术兴起于 20 世纪 60 年代,因其方便快捷、绿色环保、无二次污染等特点被广泛采用. 由于海水中包含各种各样的物质,且对紫外-可见光有着不同的特征吸收,大量实验表明, 海水中的各类物质浓度与特定波长处的紫外-可见吸光度存在特定的函数关系,可以利用该关系通过测量水质在对应波长处的紫光-可见吸光度,反演出水质参数的浓度[1-4]。

国外进行水质监测技术的研究起步较早, 其中美国 Agilent 8453 紫外-可见分光光度计[5]使用最新的二极管阵列技术, 氘、钨双灯设计, 波长范围 190~1 100 nm,通过快速光谱扫描可获得全光谱信息,适用于样品鉴定和纯度验证。法国 Tethy 公司推出的 UV500 型水质分析仪[4],采用氙灯作为光源,通过在 180~800 nm 波长之间对被测水样进行光谱扫描,可测量 COD(Chemical Oxygen Demand, 化学需氧量)、硝酸盐、色度、氨氮等参数。德国 E+H 公司生产的 STIP-scan CAS74 全光谱在线测量系统[6]采用氙灯作为光源, 可在 200~680 nm 特定波长范围内进行连续光谱测量,可实现多参数测量,包括硝酸盐、COD、生物需氧量(Biochemical Oxygen Demand, BOD)、总有机碳含量 (Total Organic Carbon, TOC)、总悬浮固体、污泥容量、污泥指数和浊度的在线测量。

我国在此领域起步较晚, 中科谱创科技有限公司开发的 WDC-PCUV 型紫外-可见全波长多功能水质分析仪[7],采用分光光度原理,波长范围为 195~1 000 nm 覆盖紫外-可见全波长, 采用进口长寿命氘灯或钨灯为光源,能直接测定色度、浊度、COD、氨氮、总氮、总磷、亚硝酸盐氮等多项水质检测参数。杭州聚光科技有限公司生产的 SWA-2000 型水质在线分析仪[8],利用紫外全谱法,采用连续光谱扫描技术, 结合偏最小二乘法进行水质参数解算,可实现水体中的化学需氧量或光吸收系数、pH 值、氧化还原电位、温度、电导率、浊度、悬浮固体、COD、氨氮等参数的连续在线监测。但这些仪器的吸光度测量未考虑背景信号及样品容器所造成的微小差异,这导致在高精度检测时,检测结果存在较大误差。

综上,文中基于 UV-8000 紫外分光光度计对不同浓度海水的吸光度进行检测, 通过对实验方法的优化,实现了对海水吸光度的高精度测量,测量精确度达到 10^{-4}, 这在高透明度海水域中对于各种物质浓度的精确检测具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验原理

分光光度法分析的原理是利用物质对不同波长的选择吸收现象来进行物质的定性和定量分析,可以通过对吸收光谱的分析, 判断物质的结构及化学组成。在实验过程中,选定某一溶剂(纯水、空气、或试样)作为参比溶液,而被测试样的透射比是相对于该参比溶液而得到的, 透射比的变化和被测物质的浓度有一定的函数关系,在一定的浓度范围内,它符合朗伯-比尔定律,见公式(1):

$$A=KCL=-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{1}$$

式中:A 为吸光度;K 为溶液的吸光系数;C 为溶液的浓度;L 为液层在光路中的长度;I 为光透过被测试样后照射到光电转换器上的强度;I_0 为光透过参比测试样后照射到光电转换器上的强度。

1.2 仪器设备与材料

在文中所述实验中采用如下设备及材料:UV-8000 紫外-可见分光光度计, 量程 1000~5000 μL、100~1 000 μL 移液枪,4 只 10 mm×10 mm 双通道石英比色皿, 50 mL 量程的烧杯若干,实验室专用塑料吸管及相应的移液枪枪头;海水、纯净水、吹风机、一次性丁腈手套、无水乙醇、医用棉签、擦镜纸等。

1.3 溶液制备

文中所述实验所采用的待测试样溶液包括:纯水、天然海水及海水与纯水的不同配比溶液。精密量取海水溶液 10、3、2、0.2 mL 分别放置在 1~4 号烧杯中。再精确量取纯水 20、15、20、20 mL 分别放置在 1~4 号烧杯中,并进行充分混合,所制备的待测试样溶液中海水与纯水的比例分别为 1:2、1:5、1:10、1:100。由于空气中的颗粒可能会落入待测试样中, 光在入射过程中发生散射给实验结果带来一定

的误差，为规避这种误差，溶液制备采用现用现配的方式。

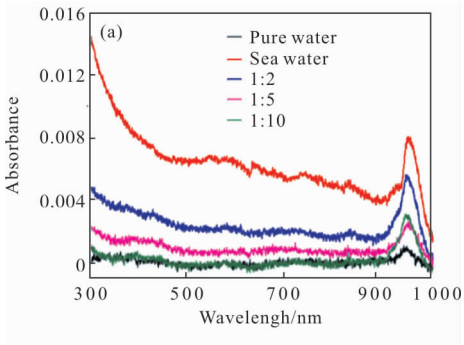
1.4 比色皿的清洗

换取不同比例的待测试样溶液时，比色皿的内外壁会有些许空气中附着物微粒，及其他组别测试样溶液的残留溶液。这些因素均会给实验的检测精度带来一定的影响，为规避这样的实验误差，每进行一组检测后都需要对比色皿进行严格的清洗。先用测试时用的待测溶液进行充分润湿清洗，然后用大量纯水冲洗，再用去离子水清洗将里外进行清洗，最后用酒精冲洗，并用医用棉签在内外壁反复擦拭后用吹风机冷风吹干。

2 结果与分析

2.1 待测试样溶液吸光度的检测

取纯水溶液作为参照样品，按照紫外分光光度法，在待测样品处分别放置海水、纯水、1:2、1:5、1:10的配比溶液，分别对其波段在 300~1 020 nm 范围内的吸光度进行测定。在进行了大量实验后，发现当且仅当两只比色皿的位置对调后在波长为 962 nm 附近出现了反常吸收[9-11]的现象，其吸收图谱如图 1 所示。对于高精度测量海水吸光度而言，背景信号产生的干扰不可忽略，当背景中某一组分的某一吸收峰的强度大于 0.000 5 AU 时，就会对待测样品峰的识别造成干扰，当背景样品中的吸光度相对较大时，说明到达检测器的红外能量就越低，这就会导致仪器的信噪比严重下降，使测量结果的准确性受到很大的影响，导致吸收峰的强度和方向都会产生一定程度的失真，从而出现反常吸收。因此，针对此种现象，文中尝试滤除背景信号的干扰消除或减少反常吸收。



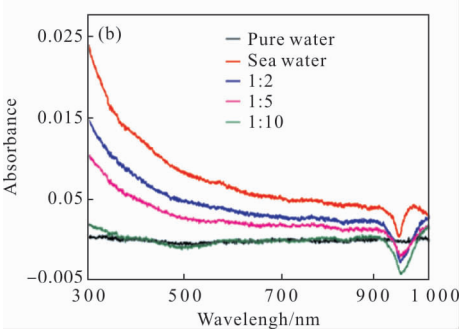


图 1 比色皿位置变化前后的海水、纯水及相应配比溶液相对于纯水的吸光度值。(a)比色皿交换位置前；(b)比色皿交换位置后

Fig.1 Absorbance values of seawater, pure water and corresponding proportion of solution relative to pure water before and after the position change of the cuvette.(a) Before the cuvette exchange position; (b) After the cuvette exchange position

2.2 去除背景信号的干扰

如上所述，当实验光路中有大量水汽且空气中含有微粒时，红外光谱会出现反常吸收的现象，大大影响了吸光度的高精度检测效果。为规避背景信号的影响，对实验进行了初步优化，文中进行大量的实验，将比色皿空杯作参考，分别检测 1:2、1:5、1:10、1:100、海水、纯水这些溶液相对于空比色皿的吸光度，采用差减法消除背景信号，如公式(2)所示：

$$\begin{cases} A_1=-\log\left(\dfrac{I}{I_0}\right) \\ A_i=-\log\left(\dfrac{I_i}{I_0}\right) \\ A=A_i-A_1=-\log\left(\dfrac{I_i}{I_1}\right) \end{cases} \tag{2}$$

式中：A_1 为纯水相对于空比色皿的吸光度；A_i 为待测试样溶液相对于空比色皿的吸光度；A 为各个待测试样溶液相对于纯水的吸光度；I_1 为光透过纯水后照射到光电转换器上的强度；I_0 为光透过空比色皿后照射到光电转换器上的强度；I_i 为光透过各个待测试样溶液后照射到光电转换器上的强度。

通过得到各个待测溶液相对于纯水的吸光度，有效地滤除了背景信号的干扰，如图 2 所示，900~1 000 nm 之间的光谱段并未出现反常吸收的现象，但在此波段的光谱图形仍存在细微的差异。

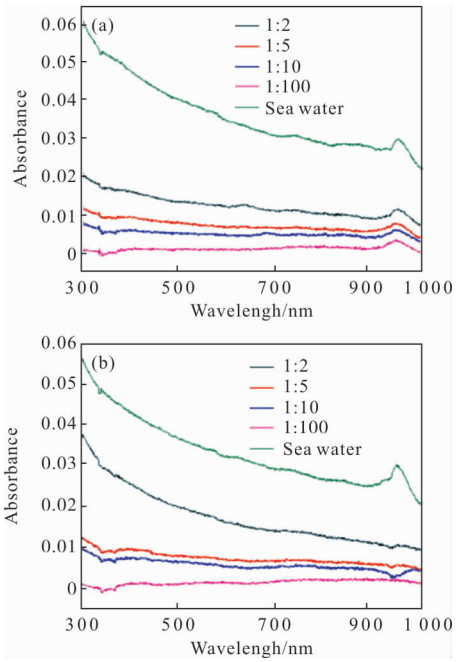


图 2 比色皿位置变化前后的海水及配比溶液相对于纯水的吸光度值。(a)比色皿交换位置前;(b)比色皿交换位置后

Fig.2 Absorbance value of seawater and its solution relative to pure water before and after the position change of the cuvette. (a) Before the cuvette exchange position; (b) After the cuvette exchange position

2.3 比色皿导致的误差分析

对于上文所述的在 900~1 000 nm 谱段间出现的差异，猜想是由于比色皿之间相对于空气的吸光度存在差异且达到了 10^{-4} 级，所以进行在高精度测量海水吸光度时,会大大影响测量结果的准确性。因此，文中分别检测 4 只规格相同的石英比色皿在 900~1 000 nm 谱段间相对于空气的吸光度,并对其差异性进行分析。

分别将 1、2、3、4 号空比色皿放置在待测槽位测其相对于空气的吸光度。对每个比色皿测量 6 组数据,其吸光度结果图见图 3,可见每个比色皿相对于空气的吸光度都具有很好的重复性。

对 1、2、3、4 号比色皿相对于空气的吸光度的差异性进行比较分析,由图 4 所示,这 4 只比色皿相对于空气的吸光度的差异性较大，严重影响了高精度测量海水吸光度的效果。这也极有可能是在滤除背景信号干扰后,比色皿互换位置后在 900~1 000 nm 谱段之间波形仍存在差异的原因。

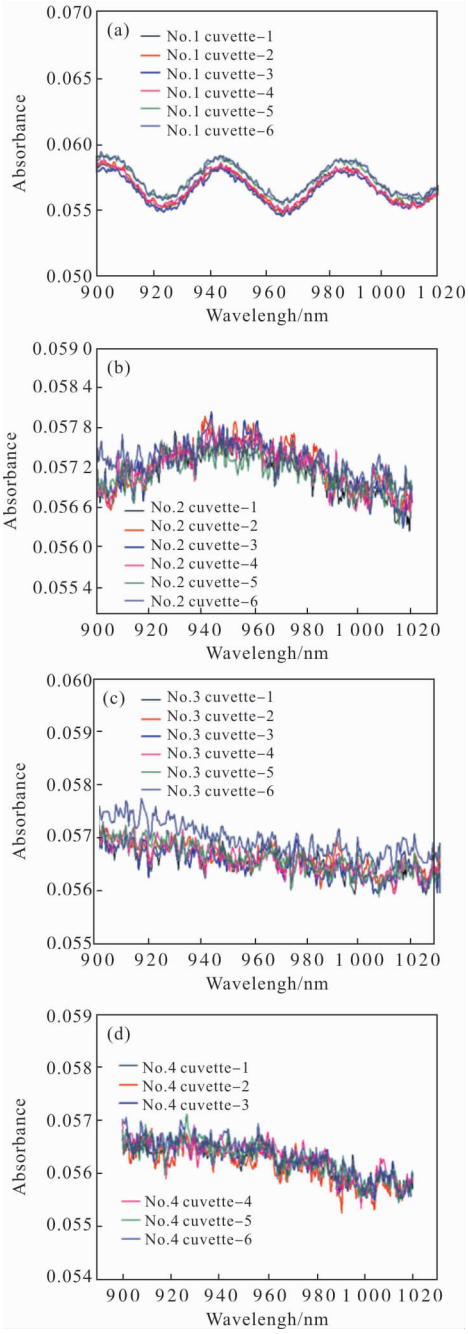


图 3 (a) 1 号比色皿相对于空气的吸光度的重复性;(b) 2 号比色皿相对于空气的吸光度的重复性;(c) 3 号比色皿相对于空气的吸光度的重复性;(d) 4 号比色皿相对于空气的吸光度的重复性

Fig.3 (a) Repeatability of the absorbance of No.1 cuvette with respect to air; (b) Repeatability of the absorbance of No.2 cuvette with respect to air; (c) Repeatability of the absorbance of No.3 cuvette with respect to air; (d) Repeatability of the absorbance of No.4 cuvette with respect to air

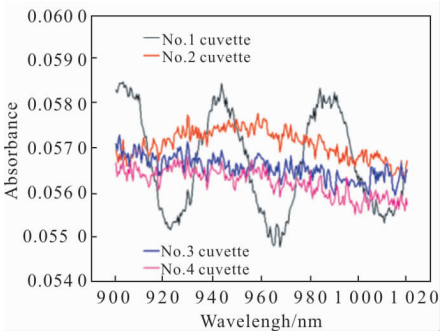


图 4 4 只比色皿相对于空气吸光度的差异性比较

Fig.4 Comparison of differences in absorbance between four cuvettes with respect to air

2.4 检测方法的进一步改进及结果分析

为进一步规避掉比色皿本身带来的误差，文中需要将这一影响因素进行滤除，对实验方法进行了进一步优化，将空气作为参考，进行多组实验，利用 1、2 号比色皿分别检测纯水、海水及 1:2、1:5、1:10、1:100，4 种浓度的海水溶液相对于空气的吸光度。再利用类似于公式(2)的方法进行差减，得到待测试样溶液相对于空气的吸光度，见图 5。由图像可见，各个待测溶液相对于纯水的吸光度的波形具有一定的规律性，在 300~1 020 nm 之间吸光度随着溶液浓度的降低而降低，其中，1:100 溶液的吸光度已及其接近纯水的吸光度。

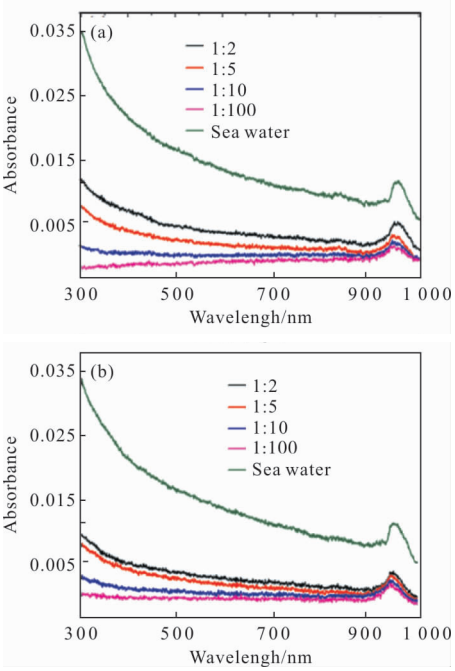


图 5 (a)用 1 号比色皿所检测待测溶液相对于纯水的吸光度；(b)用 2 号比色皿所检测待测溶液相对于纯水的吸光度

Fig.5 (a) Absorbance of the test solution relative to pure water measured with a cuvette 1; (b) Absorbance of the test solution relative to pure water measured with a cuvette 2

对于上述测量结果，分别选取 500、600、700、800、900 nm 几处特征波长，上述特征波长处所对应的吸光度值见表 1，可见，在利用差减法滤除背景信号的干扰及比色皿间的误差后，海水吸光度的检测限以达到<0.000 5 AU，已完全满足高精度测量海水吸光度的需求。

表 1 所选取特征波长处吸光度

Tab.1 Absorbance at selected characteristic wavelengths

Wavelength/nm	No.1 colorimetric dish 1:100	No.2 colorimetric dish 1:100
500	−0.000 16	0.000 23
600	0.000 38	0.000 30
700	0.000 23	0.000 12
800	0.000 45	0.000 05
900	0.000 44	−0.000 14

3 结束语

为提高利用吸光度法对海水特性的检测精度，该研究采用分光光度法的原理，利用 UV-8000 紫外-可见分光光度计，通过对实验方法的优化，利用差减法滤除背景信号的干扰，解决了在 900~1 000 nm 波段处出现的反常吸收现象。最后将空气作为参考，结合差减法滤除了比色皿之间的差异性所带来的误差，实验结果具有很好的规律性，并且选取特征波长观察其相对于纯水的吸光度数据，验证了优化后的实验方法达到了高精度测量海水吸光度的目的，检测限可达 0.000 5 AU。

此实验在暗场中进行测量，通过不断优化而达到高精度测量海水吸光度的目的，下一步利用此种优化检测的方法，对海水进行高精度明场原位的检测，并对明场检测中海水的温度、盐度等因素对吸光度的影响[12]作进一步的研究，并优化实验方案，实现海水吸光度明场原位高精度检测，使其更适用于现场分析测试。

参考文献:

[1] Wang Lili. Research on seawater quality monitoring technology based on UV-visible spectra [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014. (in Chinese)

[2] Hu Jingshan. Analysis of the application of ultraviolet spectrophotometry in environmental monitoring [J]. ***Journal of Science & Technology and Economy***, 2017 (21): 123. (in Chinese)

[3] Tang Bin. Research on the key technology of multi-parameter measurement system for water quality detection in ultraviolet-visible spectrum [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014. (in Chinese)

[4] Liu Baobao. Research progress of water quality monitoring technology based on UV-Vis analysis [J]. ***Sichuan Building Materials***, 2016, 42 (1): 297-298, 300. (in Chinese)

[5] Lian Yun, Zhang Tao, Hong Xuehua. Failure maintenance of AGILENT spectrophotometer chemStation [J]. ***Environmental Science and Technology***, 2011, 34(S2): 223-224, 227. (in Chinese)

[6] Liu Guoxiao. Research progress and application of UV-visible full spectrum analyzer in the field of water Quality Monitoring [J]. ***Value Engineering***, 2019, 38 (31): 166-167. (in Chinese)

[7] Tang Ge. Research on data processing method technology of water quality monitoring system based on distributed UV-visible spectroscopy [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016. (in Chinese)

[8] Zeng Tianling, Wen Zhiyu, Wen Zhongquan, et al. Research progress of water quality monitoring technology based on ultraviolet spectrum analysis [J]. ***Spectroscopy and Spectral Analysis***, 2013, 33 (4): 1098-1103. (in Chinese)

[9] Yang Yanhua, Li Huijing, Wang Haihai. Intensity and abnormal absorption of infrared absorption peaks [J]. ***Spectroscopy and Spectral Analysis***, 2011, 31 (8): 2086-2089. (in Chinese)

[10] Hu Yanqin, Chen Yujing, Li Huihua, et al. Abnormal absorption and high quality far infrared spectroscopy [J]. ***Spectroscopy and Spectral Analysis***, 2012, 32 (2): 339-342. (in Chinese)

[11] Xu Yangbiao, Wang Haihai. The absorption intensity and abnormal absorption of infrared spectra of reference samples [J]. ***Spectroscopy and Spectral Analysis***, 2018, 38(S1): 105-106. (in Chinese)

[12] Marta Ramírez-Pérez, Rüdiger Röttgers, Elena Torrecilla, et al. Cost-effective hyperspectral transmissometers for oceanographic applications: performance analysis [J]. ***Sensors***, 2015, 15: 20967-20989.