

荧光光谱法检测水质 COD 时温度、浊度、pH 的影响分析

周昆鹏¹, 白旭芳¹, 毕卫红^{2*}

1. 内蒙古民族大学物理与电子信息学院, 内蒙古 通辽 028000

2. 燕山大学河北省特种光纤与光纤传感重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 以 COD 标准液为研究对象, 基于特定激发波长下的荧光发射光谱数据, 采用化学计量学算法对水质 COD 进行了检测, 分析了水的温度、浊度和 pH 的变化对发射光谱的影响, 并对相关参数的影响进行了补偿校正。在此基础上建立了多参量共同作用时对水质 COD 预测模型的补偿校正方法。首先采用荧光光谱法对浓度范围为 $1\sim 55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水质化学需氧量(COD)标准溶液进行三维荧光光谱的采集, 去除散射峰以后采用基于蚁群算法优化的偏最小二乘法(ACO-iPLS)对不同激发波长($E_x=255\sim 285\text{ nm}$, 间隔为 5 nm)下的荧光发射光谱($E_m=275\sim 450\text{ nm}$)数据进行特征提取并采用基于粒子群优化的最小二乘支持向量机算法(PSO-LSSVM)进行预测模型的建立。结果表明, 不同激发波长下的荧光发射光谱数据模型的检验集决定系数 R_p^2 在 $0.9618\sim 0.9981$ 范围内, 当采用波长为 $E_x=270\text{ nm}$ 的激发光作用时所激发出的荧光发射光谱数据所建模型的效果最优, 其检验集决定系数 $R_p^2=0.9981$, 预测均方根误差 $\text{RMSEP}=0.3483\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其次, 对温度、浊度、pH 对荧光光谱法检测水质 COD 的影响进行了分析, 并给出了相应的补偿模型。结果表明, 温度和浊度在检测水质 COD 时对荧光光谱的影响不可忽略, 但通过建立补偿模型可以对其影响进行有效的补偿校正, 温度补偿后荧光数据模型的整体平均偏差 $\text{Bias}=0.1306\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 经浊度补偿后可以很好的校正浊度变化对荧光光谱法检测水质 COD 的影响, 而 pH 范围在 $4\sim 12.3$ 内变化时对荧光光谱的影响相对较小, 因此可忽略。最后, 结合单一影响因素的分析结果, 对荧光光谱法检测水质 COD 时水体的多种环境因素(温度、浊度、pH)共同作用的影响进行了分析。实验结果表明, 忽略 pH 影响后, 可以采用对温度和浊度同时补偿的方法对二者的影响进行有效的校正。该结果可为水质参数光学传感器在调试过程中抑制环境因素的影响提供参考。

关键词 水质化学需氧量(COD); 荧光光谱法; 预测模型; 环境因素; 影响分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1097-06

引言

近年来, 光谱技术在人类生产、生活方面的应用越广泛^[1-3], 同时在科学研究、安全监测等^[4-5]领域也具有广阔的应用前景。采用光谱法检测水质化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)具有检测快速、绿色无污染和重现性好的特点, 因此成为水质检测技术的重要发展方向之一。而采用光谱学方法对水质参数进行分析时, 水环境参量的变化可能会对光谱造成一定的干扰, 从而使得检测数据出现偏差, 进

而影响水质参数检测的准确性。国内外研究者对光谱法检测水质参数过程中的影响因素如温度^[6]、浊度^[7]、pH、硝酸盐浓度^[8]等进行了研究, 但均对单一因素的影响进行分析, 多种参量共同作用时对光谱的影响分析较少。

本文以 COD 标准液为研究对象, 基于荧光光谱数据, 采用化学计量学算法对水质 COD 进行检测, 分析了水的温度、浊度和 pH 的变化对荧光发射光谱的影响, 对不同参数变化所造成的干扰进行了补偿校正; 在此基础上对多参数共同作用的影响进行分析, 建立了多参量共同作用下对预测模型的补偿校正方法。

收稿日期: 2018-06-05, 修订日期: 2018-10-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1403800), 河北省重点研发计划项目(18273302D), 内蒙古民族大学博士科研启动基金项目(BS432)和内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY17202)资助

作者简介: 周昆鹏, 1983 年生, 内蒙古民族大学物理与电子信息学院讲师 e-mail: kumpeng032@126.com

* 通讯联系人 e-mail: bwhong@ysu.edu.cn

1 实验部分

1.1 样本和仪器

实验样品为以邻苯二甲酸氢钾为溶质的 COD 标准液, 母液浓度为 $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 经重蒸馏水按比例稀释成 $1 \sim 55\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的实验样本 33 份; 采用 F-7000 型三维荧光光谱仪 (Hitachi 公司, 日本) 采集样本溶液的荧光光谱。

1.2 方法

设置 F-7000 型三维荧光光谱仪的 PMT 电压 700 V, 狭缝宽度均为 5 nm, 光谱仪的扫描速度为 $1\ 2000\ \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 激发和发射波长的采样间隔分别为 5 和 2 nm; 激发波长设置为 $200 \sim 400\ \text{nm}$, 发射波长设置为 $220 \sim 600\ \text{nm}$ 。为了去除三维荧光采集时散射峰的影响, 本文采用 Delaunay 三角内插值法^[9], 该方法能有效去除三维荧光采集过程中的拉曼散射和瑞利散射。浓度为 $10\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 COD 标准液的三维荧光光谱的散射峰去除前后的效果如图 1 所示。

由图 1 可知, 对于 COD 标准液而言, 其三维荧光光谱主要存在 2 个明显的荧光特征峰, 中心峰位于 $\text{Ex}/\text{Em} = 275/330\ \text{nm}$ 附近的荧光峰为 T1 峰和位于 $220/330\ \text{nm}$ 附近的荧光峰为 T2 峰。

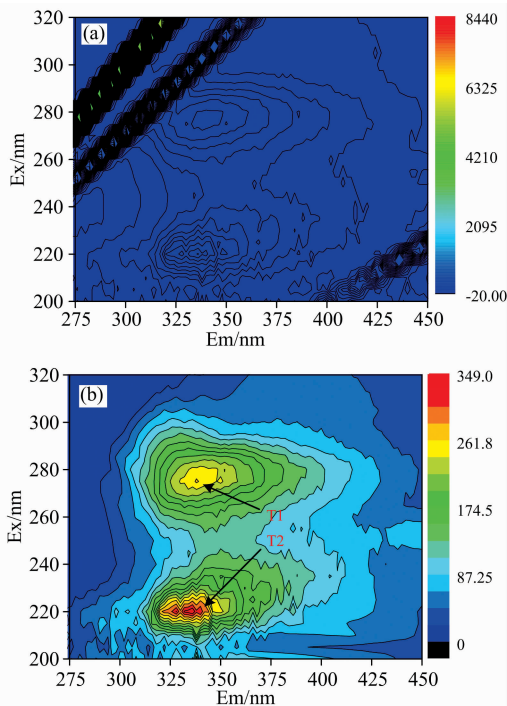


图 1 Delaunay 插值法去除荧光散射峰前后的效果

(a): 去除散射前的效果图; (b): 去除散射后的效果图

Fig. 1 The effect of removing the fluorescence scattering peaks before (a) and after (b) by Delaunay interpolation

通过实验得到, 溶液的浓度越高, T1 峰的荧光强度越强, 而溶液浓度高于 $55\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后, T1 峰处的荧光强度不再跟随实验溶液浓度变化继续增强, 而是趋于平缓; 而 T2 峰处荧光强度的变化与 T1 峰处正好相反, 溶液浓度越高,

T2 峰处的荧光强度越低, 溶液浓度高于 $30\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后, T2 峰处的荧光强度下降趋势越来越缓; 当溶液浓度达到 $45\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, T2 峰处的荧光强度几乎不再变化。因此本文主要针对 T1 荧光峰及其附近谱线数据进行分析研究, 包括定量建模分析和水环境因素对荧光光谱的影响研究。

2 结果与讨论

2.1 COD 标准液的荧光光谱法检测

2.1.1 COD 标准液三维荧光光谱的处理方法

将不同浓度 COD 标准液的三维荧光光谱按不同的激发波长展开为二维发射光谱, 并截取发射光波长在 $\text{Em} = 275 \sim 450\ \text{nm}$ 范围内。 $1 \sim 55\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 COD 溶液在激发波长 $\text{Ex} = 275\ \text{nm}$ 时展开的荧光发射光谱曲线如图 2 所示。

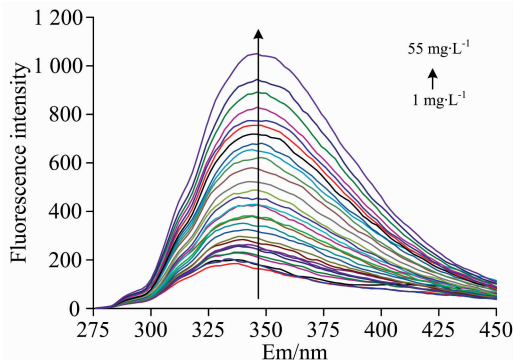


图 2 275 nm 激发时 COD 溶液的荧光发射光谱
Fig. 2 Fluorescence emission spectrum of COD solution at $\text{Ex} = 275\ \text{nm}$

根据 $1 \sim 55\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 COD 标准液在激发波长 $\text{Ex} = 275\ \text{nm}$ 时的荧光发射光谱数据, 得 T1 荧光峰中心位置 $\text{Ex}/\text{Em} = 275/348\ \text{nm}$ 处溶液浓度与荧光强度的关系式为

$$y = 17.040\ 6x + 156.625\ 1 \quad (1)$$

因此, T1 峰附近的荧光强度与溶液的 COD 浓度之间具有较好的相关性, 可以通过选择合适的化学计量学算法对实验溶液的水质 COD 浓度进行建模分析。

2.1.2 定量分析模型的建立

本研究采用基于蚁群算法优化的间隔偏最小二乘算法 (ACO-iPLS) 提取特征光谱信息, 采用基于粒子群优化的最小二乘支持向量机算法 (PSO-LSSVM) 进行建模分析。随机将 33 份实验样本分为两组, 一组作为校正集, 另一组作为检验集。检验集样本的浓度为 11, 12, 14, 17, 19, 22, 30 和 $36\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其余样本溶液作为校正集, 建模结果如表 1 所示。

表 1 中, R_c^2 和 R_p^2 分别为校正集和检验集的决定系数, RMSECV 和 RMSEP 分别为校正集和检验集的均方根误差。由表 1 可知, 对于 $1 \sim 55\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准液, 激发光的波长在 $\text{Ex} = 270\ \text{nm}$ 时, 所得到的荧光发射光谱数据模型效果最优, 能很好的表征水质 COD 的特性, 基于 ACO-iPLS 提取特征后进行 PSO-LSSVM 的定量分析模型能很好的完成水质 COD 的检测工作。

表 1 浓度为 1~55 mg · L⁻¹ 标准液的发射光谱建模结果

Table 1 Modeling results of emission spectrum of 10~55 mg · L⁻¹ standard liquid samples

Ex /nm	Calibration set		Validation set	
	R _c ²	RMSECV/(mg · L ⁻¹)	R _p ²	RMSEP/(mg · L ⁻¹)
255	0.999 4	0.323 5	0.993 5	0.884 6
260	0.999 1	0.397 2	0.994 6	0.617 0
265	0.998 5	0.503 2	0.997 3	0.525 6
270	0.999 9	0.149 2	0.998 1	0.348 3
275	0.998 6	0.242 5	0.996 9	0.432 9
280	0.998 1	0.694 7	0.961 8	1.621 8
285	0.999 5	0.287 9	0.997 7	0.387 3

2.2 环境参量对三维荧光检测 COD 的影响

2.2.1 温度的影响与补偿分析

(1) 温度对标准液荧光强度的影响

浓度为 10 和 40 mg · L⁻¹ 的 COD 溶液荧光光谱的 T1 峰荧光强度随温度变化的关系如图 3(a)和图 3(b)所示。

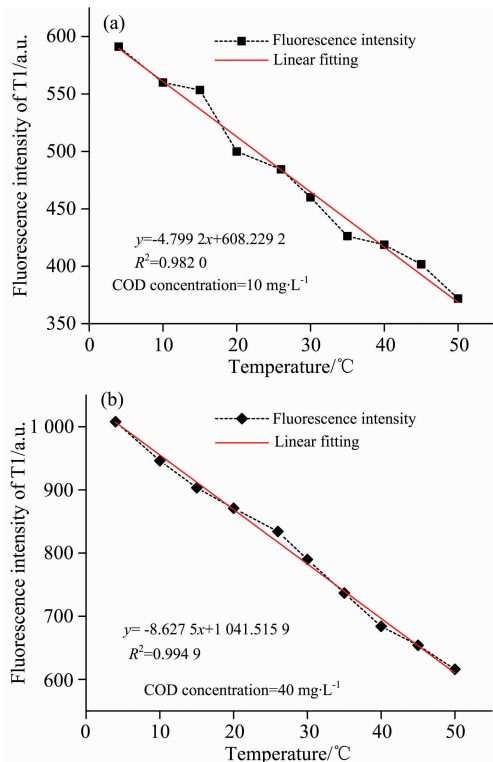


图 3 不同浓度 COD 溶液的 T1 峰强度受温度的影响 (a): COD 浓度为 10 mg · L⁻¹; (b): COD 浓度为 40 mg · L⁻¹

Fig. 3 Influence of temperature on T1 peak intensity of COD solution

(a): The concentration of COD is 10 mg · L⁻¹;
(b): The concentration of COD is 40 mg · L⁻¹

由图 3(a)和(b)可知, 荧光强度与温度呈负相关性, 拟合表达式如式(2)和式(3)所示。

$$y = -4.7992x + 608.2292 \quad (2)$$

$$y = -8.6275x + 1041.5159 \quad (3)$$

物质分子内部能量的转化作用是溶液的荧光强度随温度升高而降低的主要原因。而且介质的黏度也会随溶液温度的升高而降低, 这就增大了荧光分子与溶剂分子的碰撞概率, 从而增大了荧光分子的猝灭概率, 温度越高, 猝灭的荧光分子越多, 荧光强度就降的越低。

(2) COD 标准液荧光光谱数据的温度补偿校正

实验过程中选用浓度为 40 mg · L⁻¹ 的 COD 标准溶液, 采用的激发光的波长为 Ex=275 nm。基于 PSO-LSSVM 的校正模型, 结合不同温度时的荧光强度值, 可得模型预测的 COD 浓度和真实 COD 浓度间的变化量随环境温度变化的关系为

$$y = -0.5048x + 11.7974 \quad (4)$$

浓度为 40 mg · L⁻¹ 的 COD 溶液的荧光光谱数据模型经温度补偿后的效果如图 4(a)所示, 而图 4(b)是将浓度为 10 和 40 mg · L⁻¹ 的 COD 溶液经温度补偿后模型效果的综合对比。

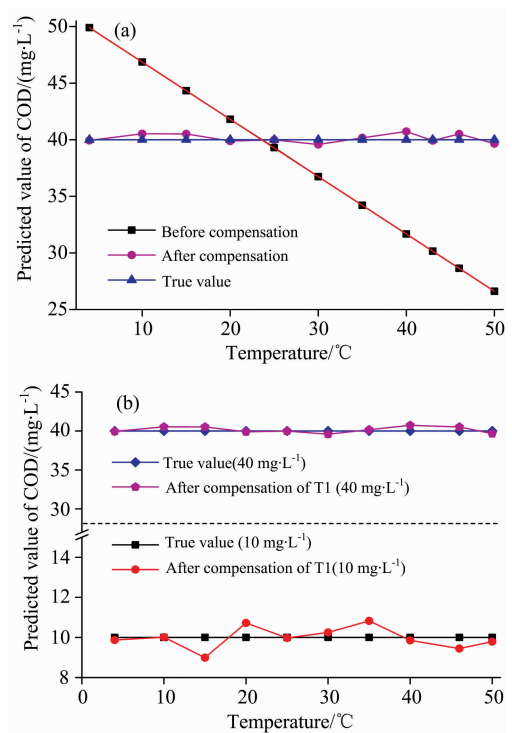


图 4 COD 溶液的温度补偿结果

(a): 40 mg · L⁻¹ 的 COD 溶液温度补偿结果对比;
(b): COD 溶液温度补偿结果对比

Fig. 4 Temperature compensation results of COD solution

(a): Comparison of temperature compensation result of COD solution at 40 mg · L⁻¹; (b): Comparison of temperature compensation result of COD solution

温度补偿后荧光光谱数据模型的整体平均偏差 Bias = 0.1306 mg · L⁻¹。Bias 值越小, 模型的补偿效果越好, 其表达式如式(5)所示。

$$Bias = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i) \quad (5)$$

其中, \hat{y}_i 为模型的预测值; y_i 为标准值; n 为校正集样本数; m 为检验集样本数。因此可知, 通过温度补偿模型可以很好的校正温度变化对荧光光谱法检测水质 COD 的影响。

2.2.2 浊度的影响与补偿校正

水中具有大小不等的悬浮颗粒, 当光射向这些悬浮颗粒时就会有散射发生, 从而使得荧光强度变大。本文研究浊度在 0~120 NTU 范围内变化时, COD 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液 T1 峰处的荧光强度与浊度的关系。经过实验, 得到不同浊度条件下 T1 峰处的荧光强度的变化规律如图 5 所示。

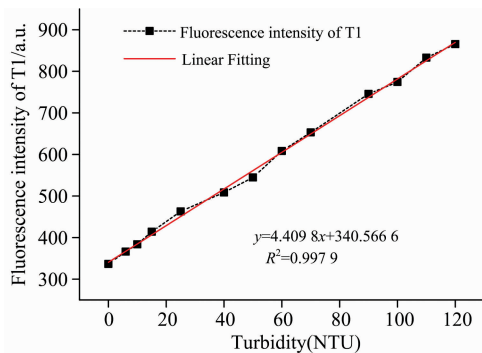


图 5 标准液的荧光强度与浊度的关系

Fig. 5 The relationship between the fluorescence of standard solution and turbidity

由图 5 可知, 荧光发射光谱的强度与浊度呈正相关, 且浊度带来的影响不可忽略。根据浊度与荧光强度的关系以及荧光强度与溶液 COD 浓度值的关系, 在 T1 峰处建立浊度对荧光强度影响的补偿校正模型。浊度补偿前后, T1 荧光峰处的 COD 浓度真实值、补偿后预测值与补偿前预测值的结果对比如图 6 所示。由图 6 可知, 通过浊度补偿模型可以很好的校正浊度变化对荧光光谱法检测水质 COD 的影响。

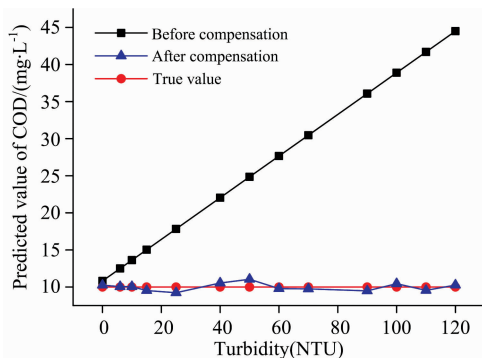


图 6 标准液的 T1 峰处浊度补偿前后的效果

Fig. 6 The effect of turbidity correction before and after of the T1 peak of standard solution

2.2.3 pH 的影响分析

在荧光分析中一般都要严格控制溶液的 pH。利用酸碱调节剂 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 和 NaOH 溶液), 调节 COD 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液 pH, 使溶液的 pH 在 1.4~12.3 范围内变化, 得到 T1 和 T2 峰处的荧光强度随 pH 变化的规律如图 7 所示。

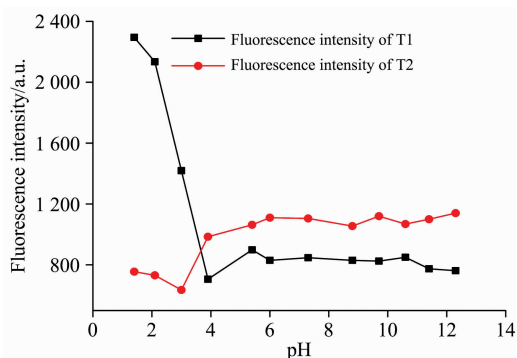


图 7 pH 对 T1, T2 峰荧光强度的影响

Fig. 7 Influence of pH on the fluorescence intensity of T1 and T2 peak

重复性实验结果与图 7 结果相似。由图 7 可知, pH 在 4~12.3 的范围内变化时, T1 和 T2 峰处的荧光强度的变化很小, 而 $\text{pH} < 3$ 时, 荧光强度变化剧烈。这与荧光基团在受 pH 影响时的构型改变有关。而实际水样的组分比实验室配制的 COD 溶液成分复杂, 对于不同的 pH 也具有不同的表现, 从而导致不同实际水样的荧光光谱的变化规律不尽相同。

2.2.4 多种环境因素共同作用时的影响分析

外界环境的变化会对三维荧光光谱造成影响, 而实际上影响光谱的因素也不是某一个特定的环境因素, 通常是多个因素共同影响, 从而提高了数据分析的难度。由 2.2.3 节图 7 可知, 对于 COD 标准液三维荧光的 T1 峰来说, 影响 T1 峰的主要因素是水样的温度和浊度, 而 pH 对其中心位置处的荧光强度影响不大。因此这里主要研究水的温度和浊度对 COD 标准液三维荧光光谱的影响。实验过程中, 被测溶液的 COD 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度在 4~50 °C 范围内变化, 浊度变化范围控制在 0~90 NTU。在保证温度和浊度处于合理范围的前提下, 改变温度和浊度的值, 多次采集实验样本的三维荧光光谱, 并将所得数据处理后代入所确定的最优模型中进行 COD 浓度预测, 得到温度、浊度和最优模型预测的 COD 浓度变化量三者间的关系如图 8 所示。

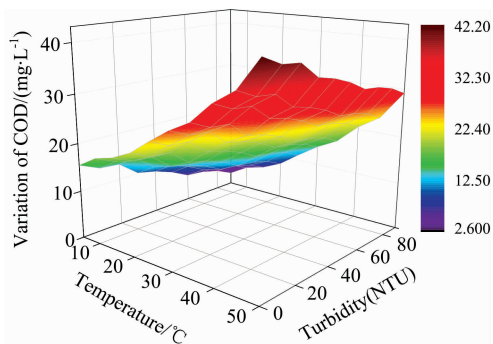


图 8 温度-浊度-浓度变化量之间的关系

Fig. 8 The relationship between temperature, turbidity and variation of concentration

建立补偿模型时, 先进行单独校正, 再将独立校正模型

组合的方式对温度和浊度的干扰进行校正补偿, 两参量的独立补偿模型组合校正后水质 COD 浓度的变化量如式(6)所示。

$$y_{\Delta\text{COD}} = 17.3168 - 0.2816x_{\text{temp.}} + 0.2807x_{\text{turb.}} \quad (6)$$

式(6)中, ΔCOD 为最优模型预测的 COD 浓度变化量, $x_{\text{temp.}}$ 为水温, $x_{\text{turb.}}$ 为水样浊度值。利用式(6), 可以得到水温和水样浊度变化时预测模型输出值的变化量, 从而求得得到水样实际的 COD。

表 2 荧光光谱法和化学法的对比分析

Table 2 Comparative analysis of chemical method and fluorescence spectrometry

温度 / $^{\circ}\text{C}$	浊度 /NTU	实际值 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	光谱法测量值 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	光谱法相对误差 /%	化学法测量值 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	化学法相对误差 /%
25	42	10	12.2	22	9.9	-10
12	49	25	28.5	14	25.4	1.6
35	36	33.3	36.0	8.1	34.1	2.4

由表 2 知, 荧光光谱法和化学法均能很好地完成标准液 COD 值的测量, 其中化学法的测量结果优于荧光光谱法的测量结果。快速消解分光光度法所用试剂的主要成分包括浓硫酸、重铬酸钾、硫酸银和硫酸汞等有害的物质, 实验后需对试剂进行妥善处理, 否则会对环境造成二次污染, 且消解时间长, 仪器设备的功耗较高; 而荧光光谱法则无需复杂的化学处理程序, 具有快速、低功耗、无二次污染等优点, 适用于水质的实时、在线测量。

3 结 论

(1) 以 COD 标准液为研究对象, 建立基于荧光发射光谱数据的预测模型对水质 COD 进行荧光光谱法检查。结果表明, 荧光光谱法是分析水质 COD 的有效方法, 可以对水

质 COD 进行快速、准确、绿色的检测。

(2) 水体的温度、浊度和 pH 等参量会干扰荧光光谱, 其中水样的温度和浊度是影响荧光光谱检测水质 COD 时的主要影响因素, 而在一定范围内变化的 pH 对 COD 溶液的三维荧光光谱的 T1 峰处荧光强度的影响可忽略。

(3) 采用合适的补偿校正方法可以有效抑制水的温度和浊度对 COD 预测模型的影响, 校正后预测模型的输出值与实际值一致性良好。

(4) 实际水体中所含的物质及水体所处的环境较为复杂, 实际水样本身含有荧光敏感物质时以及水体中除本文所涉及的温度、浊度、pH 等因素外的其他影响因素(如盐度、重金属离子浓度等)对荧光光谱所带来的干扰有待进一步探讨。

References

- [1] ZHU Yi-ning, YANG Ping, YANG Xin-yan, et al(朱毅宁, 杨平, 杨新艳, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2017, 45(3): 336.
- [2] YUAN Jing-ze, LU Qi-peng, WU Chun-yang, et al(袁境泽, 卢启鹏, 吴春阳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(1): 42.
- [3] Kumar A, Jain S K. Analytical Chemistry Letters, 2016, 6(6): 894.
- [4] Liu Rongxia, Chen Liangliang, Zhang Hongyan, et al. Optoelectronics Letters, 2013, 9(3): 225.
- [5] Dong Ming, Sui Yue, Li Guolin, et al. Optoelectronics Letters, 2015, 11(6): 469.
- [6] Carstea E M, Baker A, Bierozza M, et al. Water Research, 2014, 61(18): 152.
- [7] Zhou Kunpeng, Bi Weihong, Zhang Qihang, et al. Optoelectronics Letters, 2016, 12(6): 461.
- [8] Causse J, Thomas O, Jung A V, et al. Water Research, 2017, 108: 312.
- [9] Zepp R G, Sheldon W M, Moran M A. Marine Chemistry, 2004, 89(1): 15.

The Temperature, Turbidity and pH Impact Analysis of Water COD Detected by Fluorescence Spectroscopy

ZHOU Kun-peng¹, BAI Xu-fang¹, BI Wei-hong^{2*}

1. School of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao 028000, China

2. The Key Laboratory for Special Fiber and Fiber Sensor of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract In this paper, the COD standard liquid is used as the research object, and the water COD is detected by the chemometrics algorithm based on the fluorescence emission spectrum data of specific excitation wavelength. During the detection process, the influences of temperature, turbidity and pH on the fluorescence spectrum are analyzed, and the compensation correction is performed on the influence of the related parameters. Firstly, excitation-emission matrix (EEM) spectra of the COD standard solution whose concentration ranges between 1 and 55 mg · L⁻¹ are collected by fluorescence spectrophotometer, after the scattering peaks are removed, the partial least squares based on the ant colony (ACO-iPLS) algorithm is used for extracting feature for the fluorescence emission spectra (Em=275~450 nm) at different excitation wavelengths (Ex=255~285 nm, with the interval 5 nm) and the least squares support vector machine algorithm with particle swarm optimization (PSO-LSSVM) is used to establish the prediction model. The results show that the determination coefficient of the validation set (R_p^2) of the fluorescence emission spectrum data model at different excitation wavelengths is within the range of 0.961 8~0.998 1, of which the effect of the fluorescence emission spectrum data model at Ex=270 nm is the optimal, and the determination coefficient (R_p^2) and the root mean square error of prediction (RMSEP) are $R_p^2=0.998 1$, RMSEP=0.348 3 mg · L⁻¹, respectively. Secondly, the influences of temperature, turbidity and pH on the water COD detection by fluorescence spectrometry are analyzed, and the corresponding compensation model is obtained. The results demonstrate that the effect of temperature and turbidity on the fluorescence spectrum cannot be ignored, but the compensation model can be established to correct the interference effectively. The mean deviation (Bias) of fluorescence model after temperature compensation is 0.130 6 mg · L⁻¹, and the influence of turbidity change on COD detection by fluorescence spectrometry can be well corrected after turbidity compensation, while the effect of pH change in 4~12.3 on the fluorescence spectrum is relatively small, so it can be ignored. Finally, combined with the analysis results of single influence factors, the effects of various environmental factors (temperature, turbidity and pH) on the detection of water quality COD by fluorescence spectrometry are analyzed. The result shows that after neglecting the influence of pH, the influences of temperature and turbidity on the fluorescence spectrum can be corrected effectively. The results of the paper can serve as reference for water quality parameter optical sensors in suppressing environmental factors during commissioning.

Keywords Water chemical oxygen demand (COD); Fluorescent spectroscopy; Prediction model; Environmental factors; Impact analysis

(Received Jun. 5, 2018; accepted Oct. 16, 2018)

* Corresponding author