

基于紫外-可见光谱国标 I 级水净化系统的设计与实现

张恒之¹, 马 洁¹, 贾文坤^{1, 2, 3*}, 王纪华^{2, 3}

1. 北京信息科技大学, 北京 100192
2. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097
3. 农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京 100097

摘要 国家标准规定的 I 级水是分析实验室常用的试验用水, 为快速、准确的实现纯水水质分析, 为分析实验室设备自动化、智能化提供科学依据, 采用全波段(200~900 nm)紫外-可见光谱分析技术, 设计了基于紫外-可见光谱国标 I 级水净化系统(NSGI-WPS)。该系统以树莓派为核心控制器, 光谱探测器、电导率传感器为采集模块, 改良的硅钼蓝分光光度法为可溶性硅测定方法, 实现了对分析实验室用水 254 nm 吸光度、电导率和可溶性硅含量的同时在线检测。在痕量硅含量的测定试验中, 为了消除噪声干扰对试验的影响, 系统采用 Savitzky-Golay 平滑去噪法对光谱进行预处理, 通过窗口宽度和多项式次数的不同组合形式, 获得了 80 组平滑后的光谱数据, 将其分别与 0.004, 0.006, 0.008, 0.010 和 0.012 mg · L⁻¹ 硅标准溶液浓度进行一元线性回归分析后, 得到单波长吸光度与硅标准溶液浓度的相关光谱。试验结果表明, 当窗口宽度为 17, 多项式次数为 2 时, 相关光谱的特征峰宽度最宽, 特征峰区间为 796~824 nm, 特征峰峰值所处波长与平滑后的显色溶液吸收光谱峰值波长一致。通过比较不同硅标准溶液的显色溶液吸收光谱分布, 发现硅标液浓度与吸收光谱呈线性正相关, 因此, 试验选取 812.638 nm 为最优特征波长。为了建立可溶性硅含量与显色溶液吸光度的关系模型, 以加入的硅标准溶液浓度为横坐标 x , 812.638 nm 处显色溶液的吸光度为纵坐标 y , 绘制了其工作曲线, 曲线的决定系数 $R^2=0.9996$, 表明了模型具有较强的拟合能力。此外, 编写的 NSGI-WPS 系统管理软件实现了参数的实时处理和自动控制, 对未达到分析实验室国标 I 级水用水规格的纯水通过反渗透(RO)、连续电去离子技术(EDI)、混合床离子交换树脂和紫外光氧化等技术处理, 实现了对纯水的严格控制。通过对比分析自来水、III 级水、II 级水在净化前后各参数变化, 发现净化后各参数数值下降显著, 其中, 电导率最高下降幅度可达 99.94%, 各参数的相对平均偏差均小于 2%。试验结果表明, 基于紫外-可见光谱分析法的 NSGI-WPS 系统具有净化能力强、准确性高、鲁棒性好等优点, 经过检测、分析和净化后的纯水满足分析实验室国标 I 级水用水要求。本文为紫外-可见光谱分析法在纯水净化系统中的应用做出了探索性研究。

关键词 紫外-可见光谱; I 级水; 净化系统; 多参数

中图分类号: S969.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2382-06

引言

在分析实验室试验过程中, 纯水作为化学反应的媒介, 起到不可替代的作用, 因此, 纯水的质量会直接影响到试验结果的可靠性^[1]。参照国家标准 GB/T6682—2008“分析实验室用水规格和试验方法”, 分析实验室用水共分为三个等级: I 级水、II 级水和 III 级水。其中, I 级水必须同时具备以下

三个条件: (1)水中电导率不超过 0.01 mS · m⁻¹ (25 °C 的条件下); (2)可溶性硅(以 SiO₂ 计)不超过 0.01 mg · L⁻¹; (3)在 254 nm 处(1 cm 光程的条件下)吸光度不超过 0.001^[2]。对于满足国标分析实验室用水规格的 I 级水, 适用于多种精密分析实验^[3], 如高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC), 离子色谱(ion chromatography, IC)和离子捕获-质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等。因此, 作为分析实验室用水, 必须对

收稿日期: 2018-07-26, 修订日期: 2018-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(61273173)资助

作者简介: 张恒之, 1993 年生, 北京信息科技大学硕士研究生 e-mail: hengzhi_zhang@163.com

* 通讯联系人 e-mail: jiawenshen@163.com

分析实验室用水纯度进行检测并采取一定的净化措施,使分析实验室用水纯度符合国标用水规格,从而保证分析实验数据质量。

近些年来,国内外学者对分析实验室用水检测技术进行了大量研究,取得了一些成果。例如,在电导率检测方面,林桢等^[4]则根据范德堡原理,构建了一套封闭恒温的电导率绝对测量系统,该系统具有较高精度和可溯源性;在可溶性硅含量测定方面,马莉娜等^[5]采用硅钼蓝分光光度法,建立了一种适用于高纯水的痕量硅测定方法,准确的检测出纯水中可溶性硅含量;而在吸光度测量方面,Mason等^[6]研究了180~320 nm 光谱区域的纯水紫外特性,通过微分衰减实验,证明了散射独立测量的需要。然而,从应用现状来看,现有的实验室超纯水检测装置大多只能对单一参数进行检测,虽然检测结果具有准确性高,抗干扰能力强等特点,但实验操作复杂,可重复性差,且价格昂贵。

基于紫外-可见光谱(ultraviolet visible, UV-Vis)的水质检测技术,弥补了上述缺点,具有检测快速、操作简单、无二次污染等优点,被广泛应用于水质检测领域。因此,本文为顺应分析实验室设备自动化、智能化的发展趋势,采用UV-Vis技术,设计了基于紫外-可见光谱的国标 I 级水净化系统(national standard grade I water purification system, NSGI-WPS),实现了对分析实验室用水电导率、254 nm 处吸光度,和可溶性硅含量的检测,快速、准确的对纯水进行水质分析,并设计实现了纯水净化系统,对未达到国标要求的纯水进行净化处理。

1 NSGI-WPS 系统体系结构设计

基于 NSGI-WPS 系统的功能需求,设计的 NSGI-WPS 系统具有如图 1 所示的体系结构。

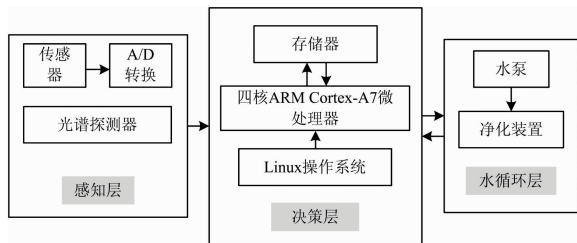


图 1 NSGI-WPS 系统的体系结构

Fig. 1 Architecture of NSGI-WPS system

NSGI-WPS 系统可分为三层,分别为感知层,决策层和水循环层。感知层由光谱探测模块和传感器检测模块构成,主要完成光谱数据和传感器数据采集。为获得准确的感知层数据,采集水样必须按照国标要求,至少应取 3L 有代表性水样^[7],取样前需用待测水样反复清洗容器;决策层是 NSGI-WPS 系统的核心,用于分析感知层传入的数据,根据串口通讯协议,转化为方便计算的十进制数,以便进行下一步运算和操作;水循环层运用活性炭滤膜、反渗透、EDI 装置、UV 光照射、纯化柱抛光混床、0.01 μm 滤膜等技术,结合感知层的传感器感知技术,由决策层进行决策控制。

2 NSGI-WPS 系统硬件设计

2.1 紫外-可见光谱采集设计

紫外-可见光谱采集模块是根据紫外-可见光谱分析法设计的采集装置,包括光谱探测器、脉冲氙灯光源、吸收池、石英光纤等。紫外-可见光谱分析法^[8]是利用分子或离子内价电子跃迁所产生的紫外-可见光谱,根据不同波长的吸收程度对物质的组成、含量进行分析和测定的一种常见分析方法。其中,物质的吸收程度可用 Beer-Lambert 定律描述

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon bc \quad (1)$$

式(1)中: A 为溶液吸光度, I_0 为入射光强度, I 为透射光强度; ϵ 为该溶液摩尔吸光系数,单位为 $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$; b 为吸收池液体厚度,单位为 cm , c 为溶液浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 2 为原理示意图。

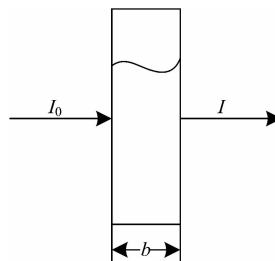


图 2 吸光度测量原理

Fig. 2 Principle of absorbency measurement

2.1.1 紫外-可见光谱探测器设计

本文采用 Brolight 生产的 BIM-6002A 光谱探测器作为检测装置的核心探测器部件。探测器采用交叉非对称 C-T 光路结构,光学分辨率高达 0.35~1 nm,最低积分时间 0.5 ms,工作波长范围为 200~900 nm,符合设计需要。光源采用滨松 L13651-01 脉冲氙灯光源,波长范围为 200~2 000 nm, L13651-01 氙灯光源具有低电磁噪声、低功率(2 W)、低供电(5 V)等特点,电极定位精度为 0.05 mm。

2.2 传感器采集设计

电导率传感器采用 METTLER Inlab741, 5 V 电压供电, 0~3.3 V 模拟量电压输出,测量范围 0.001~500 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,测量精度 0.001 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,并且具有自动温度补偿功能。传感器采集完成后,得到的模拟电压通过 A/D 转换,将模拟信号转化为数字信号,把数字信号输入树莓派的 GPIO 口,实现传感器和控制器的实时通讯。采集到的电导率传感器数值以曲线的形式显示在 NSGI-WPS 系统管理软件的传感器显示界面上。

2.3 I 级水净化设计

目前,国内外的纯水净化系统多采用反渗透(RO),连续电去离子技术(EDI),混合床离子交换树脂和紫外光氧化技术将水中离子水平降至 ppt 级和 sub-ppt 级水平^[9]。本文设计的纯水净化系统采用全自动控制,应用以上净化处理技术,对纯水水质进行严格控制。

首先,原水箱用来存储待净化的原水,并与控制进水的

电磁阀相连,经石英砂和活性炭滤芯进行前期处理,过滤原水中的泥沙等大颗粒;然后通过加压泵压入反渗透装置进行水纯化脱盐处理,滤除电解质和大分子化合物^[10],得到的纯化水储存至中间水箱;由水泵将水抽至 EDI 装置,利用离子交换树脂吸附给水中的阴阳离子^[11],将这些被吸附的离子在直流电场弱电流的作用下,透过阴阳离子交换膜而被滤除;再将得到的纯水储存至纯化水箱中,经过 180~254 nm 波长 UV 光照射,分解水中还未被滤除的有机化合物^[12];再通过超纯水滤芯进行抛光混床处理,使纯水电阻率稳定在 17 M Ω ·cm 以上;最后经过 0.01 μ m 过滤器过滤至 I 级纯水箱, I 级纯水箱入口处置入电导率传感器,用于检测系统净

化后纯水的电导率。如图 3 所示, I 级纯水箱通过电磁阀与光谱分析水箱相连,光谱分析水箱用隔板分成了吸收池(3 cm 光程)和反应池两部分,左侧的吸收池用来测量光谱吸光度,右侧的反应池用来进行显色反应,显色反应所需试剂预先装入注射器,由主控制器控制其注射顺序和注射容量,反应池底部的搅拌器使溶液反应充分; NSGI-WPS 系统的决策层将所采集到的光谱数据和传感器数据与国标 I 级水参数规格进行比较,若净化后 I 级纯水箱内的纯水未满足国标要求,则开启 I 级纯水泵,将未达标纯水再通过抛光混床树脂纯化柱、0.01 μ m 过滤器处理,直至水质满足国标分析实验室 I 级水用水规格。

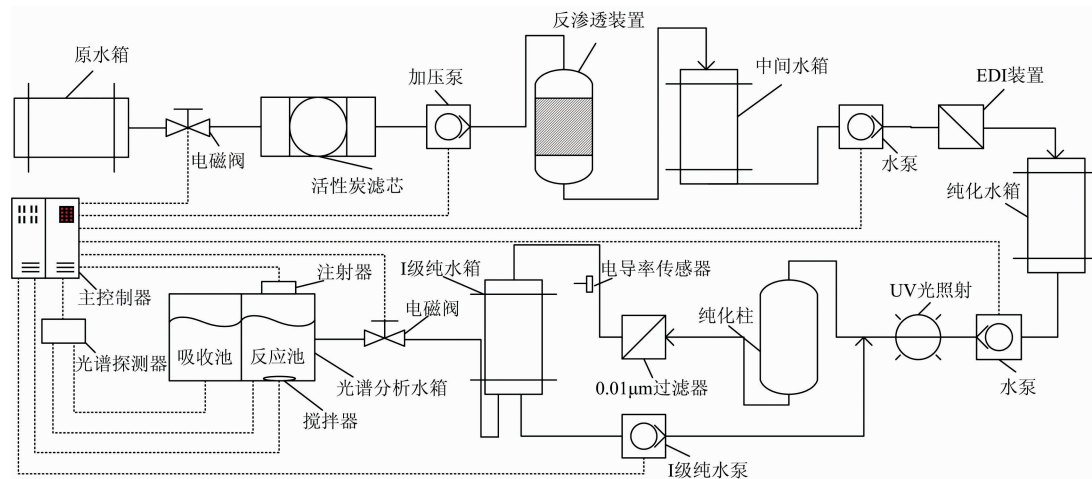


图 3 国标 I 级水净化过程

Fig. 3 National Standard type I water purification process

3 NSGI-WPS 系统软件设计

NSGI-WPS 系统管理软件使用嵌入式操作系统 Linux 进行开发和运行,人机接口采用基于 Qt5 的图形化界面设计。主要有参数设置、图形显示、数据采集、数据处理,数据管理,离线控制等功能。参数设置功能主要实现对串口波特率、奇偶校验位等的设置。数据采集功能实现多通道数据同步采集,同时采集电导率和光谱数据,并实时显示波形。光谱图形显示功能可以对光谱波形进行预处理设置,例如积分时间设置、平滑度设置等,积分时间用来设置检测器接受光子的时间长度,平滑度用来平均相邻像素点从而消除噪声^[13],与此同时,电导率数值以动态实时曲线的方式进行显示,方便研究人员观察。

4 实验与结果

4.1 可溶性硅的测定

可溶性硅的测定采用了改良的硅钼蓝分光光度法,以 L-抗坏血酸作为还原剂,在柠檬酸环境下,将可溶性硅与钼酸铵生成的硅钼黄还原为硅钼蓝,显色后分别测量不同浓度的

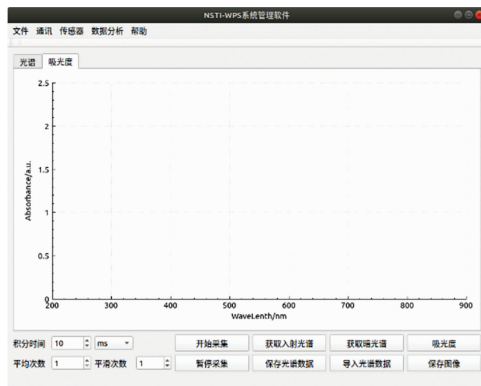


图 4 NSGI-WPS 系统管理软件截图

Fig. 4 Screen images of the interface of the management software for NSGI-WPS system

可溶性硅标准溶液的吸收光谱。

使用 NSGI-WPS 系统的光谱探测器分别采集 0.004, 0.006, 0.008, 0.010, 0.012 mg·L⁻¹ 浓度硅标准溶液的显色溶液吸收光谱,每个浓度采集 7 条光谱,并将 7 条吸收光谱平均为 1 条吸收光谱,5 个浓度的平均吸收光谱如图 5 所示。

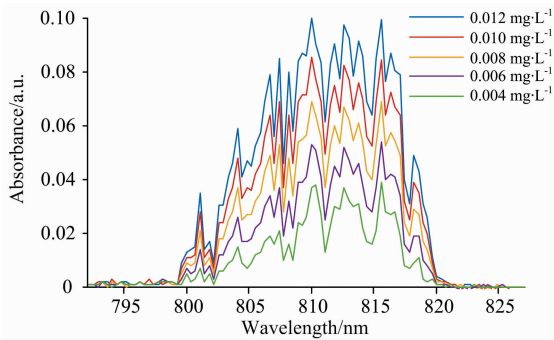


图 5 不同浓度硅标准溶液的显色溶液平均吸收光谱

Fig. 5 Average absorption spectrum of chromogenic solution of different standard silicon standard solution

可以看出, 显色溶液吸收光谱含有较大的噪声, 使得测量结果不准确, 无法提取有效的特征光谱。因此, 为了提高吸收光谱的准确性, 得到精确的光谱信息, 需要对光谱进行预处理。NSGI-WPS 系统管理软件利用 Savitzky-Golay 平滑去噪方法, 对吸收光谱进行平滑处理, 以便有效去除基线漂移^[14]、倾斜等噪声。该方法将 w 个连续点作为一个窗口, 对窗口内的光谱数据进行最小二乘拟合, 其中多项式次数为 m , 得到拟合曲线的拟合系数, 再根据拟合方程计算出该窗口中心点的平滑值, 并在全光谱范围内移动窗口, 计算平滑值。

根据上述描述, Savitzky-Golay 平滑去噪方法由窗口宽度 w 和多项式次数 m 唯一确定。选取窗口宽度 w 为 5~35 之间的奇数, 多项式次数 m 为 2~6 的整数, 共 80 组参数组合, 将平滑后的 80 组光谱数据分别与硅标溶液浓度进行一元线性回归, 得到相关光谱(如图 6 所示)。通过比较后发现, 当窗口宽度 $w=17$, 多项式次数 $m=2$ 时, 得到的相关光谱的特征吸收峰宽度最宽, 信噪比最高。从图中可以看出, 相关光谱在 796~824 nm 区间具有较高的特征吸收峰, 而在 812.638 nm 处相关系数最大。因此, 实验选取 796~824 nm 作为显色溶液的特征光谱区间。图 7 为 Savitzky-Golay 平滑去噪后不同浓度硅标准溶液的显色溶液吸收光谱, 随着可溶性硅标准溶液浓度的增加, 812 nm 左右波长的吸收光谱呈线性增加, 显色溶液吸收光谱吸收峰波长与相关光谱特征吸

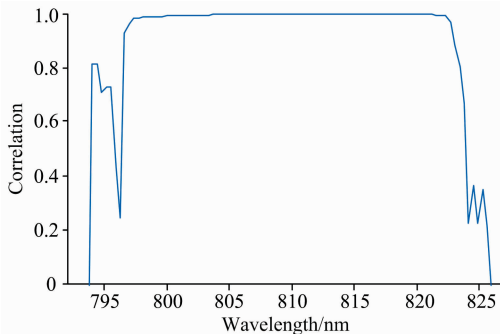


图 6 Savitzky-Golay 平滑去噪后相关光谱

Fig. 6 Correlation spectrum after smooth denoising of Savitzky-Golay

收峰波长相同, 所以选定 812.638 nm 为测定波长, 以加入的硅标准溶液浓度为横坐标 x , 812.638 nm 处显色溶液的吸光度为纵坐标 y , 绘制工作曲线。

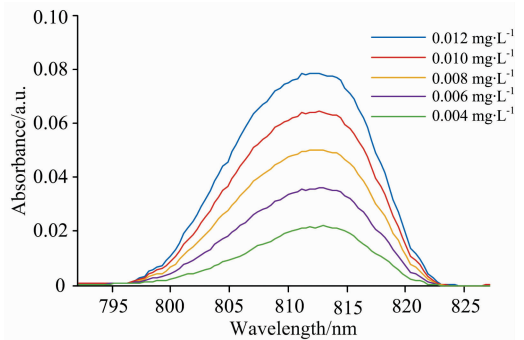


图 7 Savitzky-Golay 平滑去噪后不同浓度硅标准溶液的显色溶液吸收光谱

Fig. 7 Absorption spectra of chromogenic solutions of standard silicon solutions with different concentrations after smooth denoising of Savitzky-Golay

通过提取 0.004, 0.006, 0.008, 0.010, 0.012 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度硅标准溶液的显色溶液特征光谱, 测定 812.638 nm 波长吸光度后, 得到工作曲线的线性回归方程为 $y=6.363 2x+0.000 2$, 决定系数 $R^2=0.999 6$ 。从图 8 可以看出, 观测值坐标基本在工作曲线上或存在极小的偏离, 决定系数说明了工作曲线具有较高的准确性。其中, 硅标准溶液的显色溶液吸光度应减去溶液空白吸光度, 对吸光度进行校正。

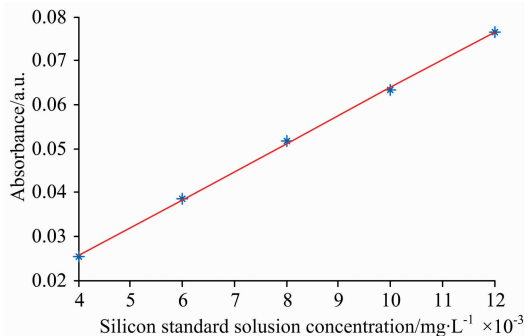


图 8 硅标准溶液浓度和显色溶液吸光度的关系

Fig. 8 The relationship between the concentration of standard silica solution and the absorbance of chromogenic solution

4.2 NSGI-WPS 系统的实现

首先, 以生活用自来水为原水, 分别通过蒸馏装置和 II 级反渗透纯水机制备 III 级水和 II 级水 15 L, 自来水、III 级水和 II 级水分别取 3 L 作为代表性水样。根据分析实验室国标 I 级水用水规格, 对这三种水样进行电导率值、254 nm 吸光度、可溶性硅等参数的测定, 反复测定 7 次, 计算各参数在净化前后的平均值和相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD)。试验结果如表 1 所示。

表 1 净化前后各参数的平均值和 RSD($n=7$)Table 1 Parameter contrast of test results before and after purification($n=7$)

Parameters		Absorbance		Reactive silica		Conductivity	
		Average	RSD/%	Average/(mg · L ⁻¹)	RSD/%	Average/(ms · m ⁻¹)	RSD/%
Tap water	Before	0.187 3	0.849 4	0.527 0	0.099 4	6.788 7	1.584 4
	After	0.000 0	NaN	0.005 3	1.589 9	0.004 1	1.731 7
Grade III	Before	0.019 2	0.635 4	0.029 4	0.589 1	0.411 3	0.100 2
	After	0.000 0	NaN	0.004 4	1.682 2	0.003 9	1.843 4
Grade II	Before	0.008 2	1.487 8	0.015 2	1.092 1	0.054 7	0.365 6
	After	0.000 0	NaN	0.002 8	1.706 3	0.002 6	1.984 4

通过试验结果综合对比分析, NSGI-WPS 系统净化后各参数数值, 相较于净化前有了显著下降, 254 nm 吸光度在净化后变为 0; 可溶性硅含量由 812.638 nm 处吸光度代入工作曲线后得到, 下降程度达到了 90%, 而Ⅲ级水和Ⅱ级水虽然在净化前的可溶性硅含量并不高, 但下降程度也达到了 50%~80%; 另外, 电导率的下降程度最为显著, 自来水的电导率从净化前的 6.788 7 mS · m⁻¹ 下降到了 0.004 1 mS · m⁻¹, 下降幅度达 99.94%, 净化后的 RSD=1.731 7%, 在保证较强的净化能力的同时, 也保证了较高的准确性和重现性。

5 结 论

提出了一种基于紫外-可见光谱分析技术的 I 级水净化系统, 该系统可以快速、准确的检测出待测水样参数, 对未满足要求的水样进行净化处理, 直至得到满足国标要求的纯水。该系统工作稳定, 与净化前相比, 净化后水质参数有较大的下降。因此在分析实验室用水检测中有广泛的应用前景。

References

- [1] WU De-cao, WEI Biao, XIONG Shuang-fei(吴德操, 魏彪, 熊双飞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(3): 799.
- [2] Lee H, Jin Y, Hong S. Desalination, 2016, 399: 185.
- [3] Fujioka T, Takeuchi H, Tanaka H, et al. Chemosphere, 2016, 161: 104.
- [4] LIN Zhen, ZHANG Xiao, WANG Xiao-ping(林 楨, 张 潇, 王晓萍). Instrument Technique and Sensor(仪表技术与传感器), 2014, (10): 96.
- [5] MA Li-na, LUO Jian-zhong, LONG Hua(马莉娜, 罗建中, 龙 华). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2013, 32(2): 114.
- [6] Mason J D, Cone M T, Fry E S. Applied Optics, 2016, 55(25): 7163.
- [7] GB/T 33087—2016, Instrument Analysis with High Purity Water Specifications and Experimental Methods.
- [8] Fashi A, Yaftian M R, Zamani A. Food Chemistry, 2017, 221: 714.
- [9] Grumezescu A. American Journal of Public Health, 2017, 18(9): 1201.
- [10] Ali E S, Alsaman A S, Harby K, et al. Desalination, 2017, 408: 13.
- [11] Özgür Arar, Ümrän Yüksel, Kabay N, et al. Desalination, 2014, 342(11): 23.
- [12] Song K, Mohseni M, Taghipour F. Water Research, 2016, 94: 341.
- [13] Guan L, Tong Y, Li J, et al. Optik, 2018, 164: 277.
- [14] Du W, Yang Y, Jiang D, et al. Analytical Letters, 2017, 50(16): 2634.

Design and Implementation of National Standard Grade I Water Purification System Based on UV-Vis

ZHANG Heng-zhi¹, MA Jie¹, JIA Wen-shen^{1, 2, 3*}, WANG Ji-hua^{2, 3}

1. Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100192, China

2. China Department of Beijing Research Center of Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China

3. Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring, Beijing 100097, China

Abstract The Grade I water specified in national standards is the water commonly used in analytical laboratory. In order to analyze the quality of pure water quickly and accurately to provide scientific basis for the automation and intelligence of the equipment in analytical laboratory, this paper designed a national standard Grade I water purification system (NSGI-WPS) based on ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS) by full-band (200~900 nm) UV-VIS analysis technology. The system collects modules with Raspberry Pi as the core controller and spectral detector and conductivity sensor as the sensors. As a method for the determination of soluble silicon, the improved silicon-molybdenum blue spectrophotometry realized the simultaneous on-line detection of the 254 nm absorbency, conductivity and the content of soluble silicon of the water used in analytical laboratory. In order to eliminate the impacts of noise interference on the determination test on the content of trace silicon, the system adopted Savitzky-Golay smoothing de-noising method to pretreat the spectrum. 80 groups of spectral data after smoothing were obtained *via* the different combinations of window width and the degree of polynomial and received unitary linear recursive analysis with the concentration of silicon standard solution 0.004, 0.006, 0.008, 0.010 and 0.012 mg · L⁻¹ respectively, after which the correlation spectrum between single wavelength absorbency and concentration of silicon standard solution was obtained. The results showed that when the window width is 17 and the degree of polynomial is 2, the characteristic peak of the correlation spectrum is the widest; the interval of the characteristic peak is 796~824 nm; and the wavelength of the characteristic peak is consistent with that of the peak of absorption spectra of chromogenic solutions after smoothing. It was found by comparing the distribution of the absorption spectrum of chromogenic solution of different standard silicon solutions that the concentration of silicon standard solution is positively correlated to absorption spectra. Therefore, 812.638 nm was selected as the optimal characteristic wavelength in the test. In order to establish the relationship model between the content of soluble silicon and the absorbency of chromogenic solution, the working curve of the model is drawn with the concentration of the silicon standard solution added as the *x*-coordinate and the absorbency of the chromogenic solution at 812.638 nm as the *y*-coordinate. The determination coefficient of the curve $R^2 = 0.9996$, indicating that the model has strong fitting ability. In addition, the system management software written for NSGI-WPS realized the real-time processing and automatic control of parameters. The pure water not up to the specifications on National Standard Grade I Water used in analytical laboratory was strictly controlled by means of reverse osmosis (RO), continuous electrode ionization (EDI), mixed bed ion exchange resin and UV photooxidation and other techniques. By comparing and analyzing the changes of various parameters of tap water, grade III water and grade II water before and after purification, it was found that the values of all parameters decreased significantly after purification, among which, the maximum electrical conductivity decreased by 99.94%, and the relative average deviation of all parameters was less than 2%. The test results showed that NSGI-WPS based on UV-Vis has such advantages as strong purification capacity, high accuracy and good robustness, and the purified water after detection, analysis and purification meets the requirements on National Standard Grade I Water used in analytical laboratory. This paper made an exploratory study on the application of UV-Vis analysis in pure water purification system.

Keywords UV-Vis; Grade I water; Purification system; Multiple parameter

(Received Jul. 26, 2018; accepted Nov. 10, 2018)

* Corresponding author