

## 浊度干扰下硝酸盐浓度紫外导数光谱检测方法研究

陈晓伟<sup>1,2,3</sup>, 殷高方<sup>1,3</sup>, 赵南京<sup>1,3\*</sup>, 甘婷婷<sup>1,2,3</sup>,  
杨瑞芳<sup>1,3</sup>, 祝 玮<sup>1,2,3</sup>, 刘建国<sup>1,3</sup>, 刘文清<sup>1,3</sup>

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026
3. 安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

**摘要** 硝酸盐是水中“三氮”(硝酸盐氮、氨氮、总氮)之一,是反映水体受污染程度的一项重要指标。传统“现场采样-离线分析”的硝酸盐化学检测方法操作繁琐、耗时长,难以满足现代水环境实时在线检测需求。由于硝酸根在紫外区具有很强的紫外吸收特性,并且紫外吸收光谱法具有简便快速、可实现实时在线监测等特点,近年来被广泛用于硝酸盐浓度的测量。但使用紫外吸收光谱法检测水体硝酸盐含量时,容易受到水体浊度影响,造成谱线非线性抬升,导致测量误差。目前对浊度补偿算法的研究大都用于水中COD含量的检测,对硝酸盐检测中浊度干扰去除研究较少。为此提出一种基于一阶导数紫外吸收光谱的硝酸盐浓度测量方法,该方法可以减小浊度干扰,从而提高紫外光谱快速检测硝酸盐含量的准确度。通过测量福尔马肼与硝酸钠标准溶液和它们混合溶液在190~300 nm波段的紫外吸收光谱并做一阶导数光谱处理,处理后的光谱采用Savitzky-Golay滤波进行去噪平滑处理,比较浊度与硝酸盐紫外吸收一阶导数光谱特征,分波段研究浊度对硝酸盐紫外一阶导数光谱影响,结果表明硝酸盐导数光谱在220~230 nm波段受浊度影响小;选取220~230 nm波段作为光谱分析区间,以30种不同浓度混合的福尔马肼与硝酸钠溶液作为训练样本,利用偏最小二乘算法建立硝酸盐定量分析模型,使用该建模模型预测剩下的6种不同浓度福尔马肼与硝酸钠混合溶液中硝酸盐的浓度,结果表明福尔马肼干扰下硝酸盐测量结果的预测决定系数(correlation coefficient,  $R^2$ )为0.9943,预测均方根误差(root mean square error of prediction, RMSEP)为 $0.3469 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为进一步验证该方法的准确性与稳定性,使用该建模模型预测高岭土与硝酸钾配制的混合水样中硝酸盐的浓度,结果表明该方法对高岭土干扰下硝酸盐测量结果的预测决定系数 $r^2$ 为0.9915,预测均方根误差RMSEP为 $0.3628 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。综上所述,提出的硝酸盐浓度紫外导数光谱检测方法,采用220~230 nm波段的紫外导数光谱数据,结合PLS建模,可以快速准确测量在浊度干扰下水体硝酸盐的浓度,为发展实际水体硝酸盐在线监测技术与设备提供方法基础。

**关键词** 硝酸盐;浊度;一阶导数光谱;紫外吸收光谱;偏最小二乘;校正模型

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2912-05

### 引言

近年来,随着工业化的发展,越来越多的含氮化合物被排放到自然界中,这些含氮物质会经氧化产生硝酸盐。硝酸盐氮( $\text{NO}_3\text{-N}$ , nitrate)是水中“三氮”(硝酸盐氮、氨氮、总氮)之一,能反映水源水体受污染的程度,是水体富营养化的一项重要指标<sup>[1]</sup>。常见硝酸盐检测方法有离子色谱法<sup>[2]</sup>, 铈

还原法<sup>[3]</sup>, 离子电极法<sup>[4]</sup>, 气相分子吸收法<sup>[5]</sup>, 和紫外光谱法<sup>[6]</sup>。紫外光谱法具有简单、快速、无需样品制备、成本低等优点,目前已被广泛应用于水体硝酸盐检测。20世纪60年代, Ogura等<sup>[7]</sup>率先指出硝酸盐在紫外光谱区具有吸收特征,此后,紫外光谱法检测硝酸盐经历单波长<sup>[7]</sup>到双波长<sup>[8]</sup>再到全光谱<sup>[6]</sup>三个阶段。但在有浊度的水体中,浊度在紫外-可见整个波段都有吸收会覆盖硝酸盐特征吸收光谱区,并干扰紫外光谱法对硝酸盐含量的直接测定,影响测量结果精确

收稿日期: 2018-07-10, 修订日期: 2018-11-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC1400600), 安徽省重点研发计划项目(1804a0802192), 安徽省科技重大专项(17030801033)资助

作者简介: 陈晓伟, 女, 1993年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: xwchen@aiofm.ac.cn

\* 通讯联系人 e-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

度。为此,许多学者开展浊度干扰补偿算法研究。如周俊<sup>[9]</sup>采用物理技术即离心分离的预处理后再进行紫外分光光度法测定来去除浊度干扰;吴慧玲等<sup>[10]</sup>采用双波长法即在 420 和 650 nm 双波长下进行浊度补偿;吴德操等<sup>[11]</sup>建立散射模型对浊度进行补偿;Hu 等<sup>[12]</sup>引入衰减系数对水体浊度进行补偿。但目前对浊度补偿算法的研究大都用于水中 COD 含量的检测,对硝酸盐检测中浊度干扰去除研究较少。

本文提出使用紫外一阶导数光谱法检测含有浊度水体的硝酸盐含量,通过对硝酸盐与浊度混合水样的紫外光谱求导后,研究浊度溶液一阶导数吸收光谱值对硝酸盐溶液一阶导数吸收光谱值的影响、以及混合溶液中硝酸盐一阶导数光谱引起的偏差影响来选择合适的光谱区间,运用偏最小二乘算法建立该光谱区间一阶导数光谱下硝酸盐的定量分析模型,通过比较模型的决定系数和均方根误差,分析一阶导数吸收光谱法去除浊度干扰的可行性,并使用该建模模型对高岭土和硝酸盐混合溶液一阶导数光谱数据进行分析,进一步论证该方法的可靠性。

## 1 实验部分

实验将分为方法研究和方法验证两个部分。根据《水

质——浊度的测定》(GB13200—91)和《海水—浑浊度的测定—目视比色法》(F-HZ-DZ-HS-0053),目前一般采用福尔马肼、硅藻土和高岭土来配制浊度溶液。福尔马肼浊度标准液光学稳定性好、颗粒均匀、不易沉淀,与天然浑浊水体具有相似性<sup>[13]</sup>,实验将选取福尔马肼与硝酸钠配制的混合溶液作为方法研究,论证在 220~230 nm 波段使用一阶导数紫外光谱法消除浊度干扰的准确性,选取由高岭土与硝酸钾配制的混合水样做方法验证进一步论证该方法的准确性与稳定性。

福尔马肼浊度溶液是由硫酸肼和六次甲基四胺配制而成,并将 400 NTU 福尔马肼浊度液通过去离子水稀释得到 5, 10, 15, 20, 25, 30 NTU 浊度标准液。将 0.601 7 g 硝酸钠(AR)和 0.721 8 g 硝酸钾(AR)分别溶解在去离子水中至 1000mL 来制备硝酸盐溶液,将这两种硝酸盐溶液各自稀释得到 0.5, 1, 2, 3, 4 和 5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸盐标准液。1  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  高岭土悬浊液所呈现的浊度为 1 JTU,且 1 JTU = 1 NTU。取适量高岭土于去离子水中配制 10, 30 和 50 NTU 高岭土浊度液。

实验所用的零浊度去离子水由 MilliQ 超纯水系统(Millipore, Billerica, MA, USA)提供。

本文采用 UV 分光光度计(UV-2550)测量硝酸盐标准溶

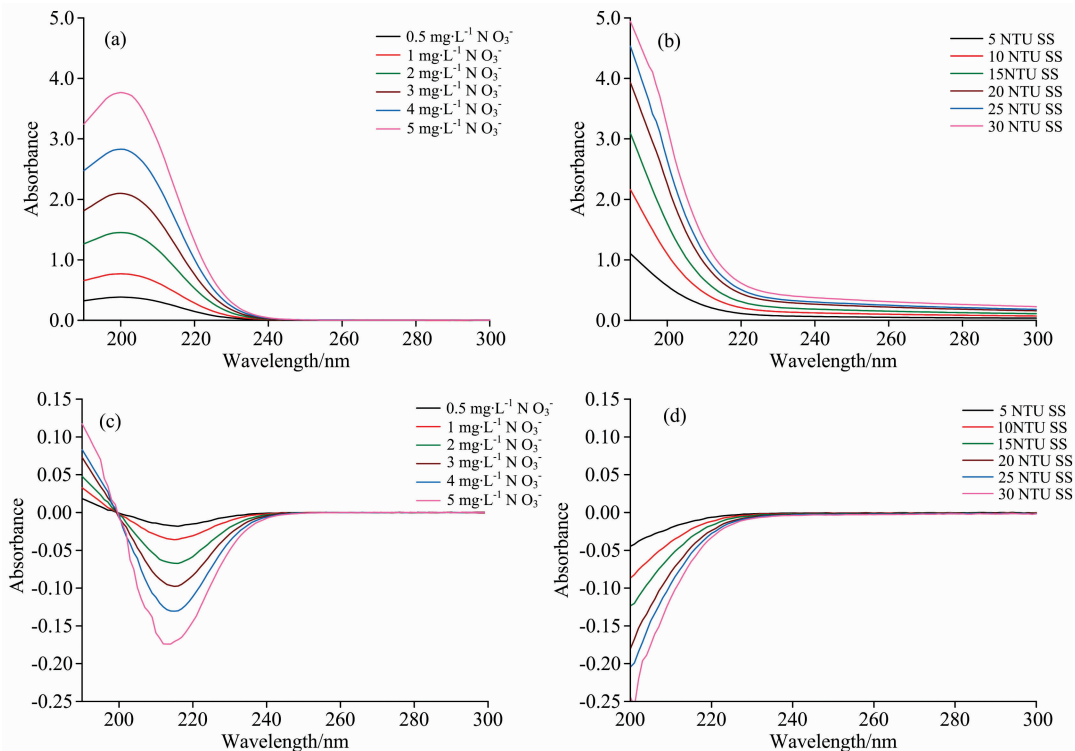


图 1 不同浓度梯度硝酸盐和浊度溶液吸收光谱和一阶导数谱

(a): 不同浓度硝酸盐溶液的紫外吸收光谱图; (b): 不同浓度浊度溶液的紫外吸收光谱图;

(c): 硝酸盐溶液一阶导数光谱图; (d): 浊度溶液一阶导数光谱图

Fig. 1 Absorption spectra and first derivative spectra of nitrate and turbidity solutions with different concentrations

(a): UV absorbance spectra of different nitrate concentration;

(b): UV absorbance spectra of different turbidity concentration;

(c): The first derivative curves of nitrate; (d) The first derivative curves of turbidity

液、浊度标准液及它们的混合样品液吸光度。将新鲜的去离子水作为参照,以中等速度在 1cm 光程长的石英池中扫描,该仪器的分辨率为 0.1 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浊度、硝酸盐光谱特征分析

测量 0.5, 1, 2, 3, 4 和 5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸钠标准溶液和 5, 10, 15, 20, 25 和 30 NTU 浊度标准液在 190~300 nm 波段的紫外吸收光谱,并将它们作一阶导数分析,一阶导数处理后的光谱图像较为毛糙,而 Savitzky-Golay 滤波算法与其他去噪算法相比,可以保留更多的图像边缘细节,是一种不受图像数据本身限制的平滑滤波算法<sup>[14]</sup>,故本次选用 SG 算法进行平滑去噪处理,结果如图 1 所示。

在只含有硝酸盐的水溶液中,只有硝酸根离子具有紫外吸收特性,且硝酸根的吸收波段主要集中在 190~240 nm,如图 1(a)所示。而浊度溶液在整个紫外波段都有紫外吸收,见图 1(b),且在 190~240 nm 波段紫外吸收值较高,因此在有浊度存在的硝酸盐溶液中,浊度会干扰硝酸盐的紫外吸收光谱。图 1(c)和图 1(d)为硝酸钠和福尔马肼浊度溶液的一阶导数光谱图,可以看出硝酸盐或浊度溶液的一阶导数光谱曲线与它们的浓度之间具有很好的对应关系。浊度溶液的一阶导数紫外吸收值随着波长的增加而逐渐减小。硝酸盐溶液的一阶导数光谱值随波长的增大出现先减小后增大的变化趋势,且其导数曲线相交于(201, 0)这一点,即表示硝酸盐吸光度的峰值在 201 nm 处,也可以从图 1(a)得到验证。分析图 1(c)和图 1(d)可以选择合适的光谱区间,浊度溶液的一阶导数光谱会对硝酸盐一阶导数光谱影响非常小。

### 2.2 一阶导数谱特征波段的选取

为选取合适的光谱区间,为此分析了浊度一阶导数光谱对硝酸盐一阶导数光谱的影响,研究不同浓度浊度溶液的一阶导数吸收光谱值对同一浓度硝酸盐溶液一阶导数吸收光谱值的比值,结果如图 2 所示。

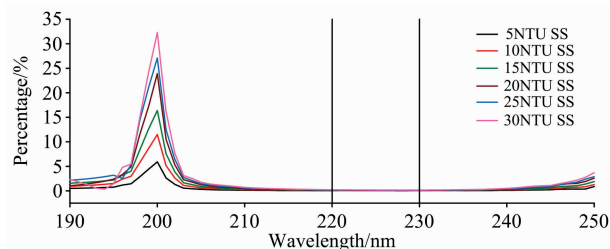


图 2 浊度一阶导数谱与硝酸盐一阶导数谱的比值随波长分布图(以  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸盐为例)

Fig. 2 The ratio of the first derivative spectrum of turbidity to nitrate along with wavelength (Take  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  nitrate as an example)

从图 2 可以看出,硝酸盐浓度一定时,浊度浓度越小,浊度一阶导数值对硝酸盐影响越小,且在 220~230 nm 波段,浊度溶液的一阶导数值对硝酸盐溶液的影响最小,该波段浊度溶液与硝酸盐溶液的一阶导数吸收光谱值的比值在

3.02%~21.06%之间。当波长较短时,浊度溶液的一阶导数吸收值较大,对硝酸盐一阶导数谱的影响也较大;当波长大于 230 nm 时,随着波长的增加,浊度溶液的一阶导数值对硝酸盐溶液的影响也会越来越大,主要与硝酸根的吸收波段集中在 190~240 nm 有关。

为了验证在 220~230 nm 波段可以使用一阶导数光谱法去除浊度的干扰,接下来研究混合溶液中硝酸盐一阶导数光谱引起的偏差影响。将上述 6 种硝酸钠溶液与 6 种福尔马肼浊度溶液两两混合,得到 36 种不同浓度的混合溶液,测量这 36 种混合溶液在 190~300 nm 波段的紫外吸收光谱并做一阶导数分析,研究混合溶液一阶导数吸收谱对图 1(c)硝酸盐一阶导数光谱引起的偏差影响,结果如图 3 所示。

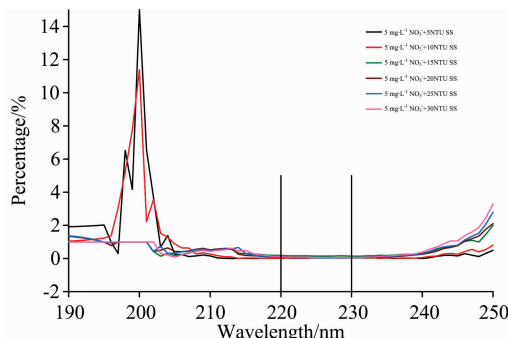


图 3 硝酸盐中加入不同浓度浊度引起的偏差随波长分布图(以  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸盐为例)

Fig. 3 The distribution of first derivative spectra deviation of nitrates in mixed solution against the original one along with wavelength (Take  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  nitrate as an example)

从图 3 可以看出,在 220~230 nm 波段,在  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸盐中加入不同浓度浊度溶液后,此时硝酸盐溶液引起的偏差范围最小,其范围在 1.45%~16.01%之间,这与前面分析结果对应,即可以在 220~230 nm 波段使用一阶导数吸收谱去除浊度的干扰。

### 2.3 PLS 定量反演算法的建立

为了评价波长在 220~230 nm 波段时可以通过一阶导数来估计混合溶液中硝酸盐的浓度,对该波段一阶导数光谱建立偏最小二乘回归(partial least squares, PLS)模型。将上述福尔马肼与硝酸钠混合的 36 种溶液作为数学建模样本,浊度为 15NTU 的 6 种混合溶液作为预测集,剩余的 30 种混合溶液作为建模集,在 Matlab 中调入 220~230 nm 谱区的一阶导数吸收光谱数据,利用 PLS 算法进行留一交叉验证,建立相应谱区的校正模型,得到建模集决定系数  $R^2$  为 0.991 5,均方根误差 RMSECV 为  $0.207 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,预测集决定系数  $R^2$  为 0.994 3,均方根误差 RMSEP 为  $0.346 9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将得到的 36 种硝酸钠溶液浓度的预测值与实际值之间进行拟合,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,波长在 220~230 nm 时将数据运用 PLS 算法进行拟合,得到线性拟合曲线方程为  $y = 1.011 4x - 0.017 41$ ,斜率为 1.011 4 接近于 1,表明线性相关性非常

好。

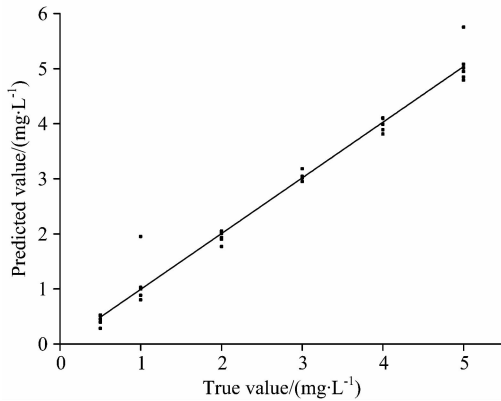


图 4 硝酸盐溶液预测值与真实值间拟合曲线

回归方程  $y=1.0114x-0.01741$ ,  $R^2=0.9943$

Fig. 4 Relationship between reference value and predicted value of nitrate by PLS

Regression function  $y=1.0114x-0.01741$ ,  $R^2=0.9943$

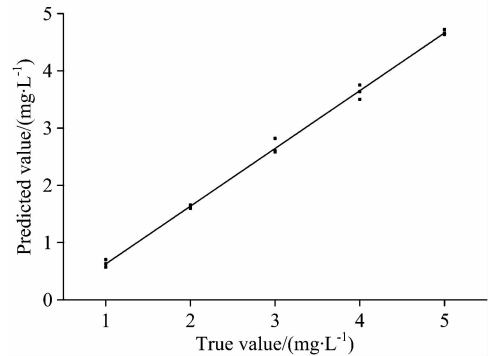


图 5 硝酸盐溶液预测值与真实值间拟合曲线

回归方程  $y=1.0085x-0.3799$ ,  $R^2=0.9915$

Fig. 5 Relationship between reference value and predicted value of nitrate by PLS

Regression function  $y=1.0085x-0.3799$ ,  $R^2=0.9915$

## 2.4 高岭土硝酸盐混合溶液吸收光谱特征分析

为了验证该方法对其他浊度溶液也适用, 实验还选取高岭土与硝酸钾溶液并两两混合得到 15 种混合悬浊液。测量这些混合溶液在 220~230 nm 区间的紫外吸收光谱, 并做一阶导数处理。将处理后的数据利用图 4 的 PLS 算法校正模型得到硝酸盐的预测值, 如图 5 所示。

图 5 实线为一元线性拟合曲线, 预测集决定系数  $R^2$  为 0.9915, 接近于 1, 均方根误差 RMSEP 为  $0.3628 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 说明该模型的预测效果好、精度高。结果表明在 220~230 nm 区间, 紫外一阶导数光谱法适用于有高岭土存在的硝酸盐混合水样, 且硝酸盐溶液的阳离子选取对实验没有影响。

## 3 结论

使用紫外一阶导数吸收光谱法在 220~230 nm 波段测定有浊度存在时的硝酸盐水样, 即通过测量不同浓度硝酸盐与浊度混合溶液的紫外吸收光谱, 分析单组分溶液浊度溶液一阶导数光谱值对硝酸盐溶液的影响、以及硝酸盐与浊度的混合溶液中硝酸盐一阶导数光谱引起的偏差影响选择合适的光谱区间, 并对该波段即 220~230 nm 光谱区间通过 PLS 算法建立硝酸盐光谱模型, 结果表明福尔马肼与硝酸盐混合的水样预测集决定系数  $R^2$  为 0.9943, 均方根误差 RMSEP 为  $0.3469 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并使用该 PLS 算法校正模型对高岭土与硝酸盐混合的水样一阶导数光谱分析, 得到的预测集决定系数  $r^2$  为 0.9915, 均方根误差 RMSEP 为  $0.3628 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 表明该模型稳定可靠且具有很好的预测性能。该方法可以准确快速的预测浊度存在的水样中硝酸盐的含量, 为进一步实现水体参数快速测定提供理论基础。

## References

- [1] Nogaro G, Burgin A J. Biogeochemistry, 2014, 120(1-3): 279.
- [2] Kurata S, Fujitomi Y, Horioka Y, Ito K. Bunseki Kagaku, 2014, 63: 649.
- [3] Sun H F, Wang H W, Yuan C Y. Advanced Materials Research, 2014, 864-867: 1004.
- [4] Shaw R, Williams A P, Miller A, Jones D L. Agriculture, 2013, 3(3): 327.
- [5] HE Ping, ZHOU Lü-yan, ZHOU Shan(何平, 周吕艳, 周珊). Environmental Monitoring in China(中国环境监测), 2015, 31(1): 99.
- [6] Ogura N, Hanya T. Nature, 1966, 212: 758.
- [7] ZHENG Xian-you, LI Li(郑现友, 李俐). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2006, 23(3): 613.
- [8] LI Dan, FENG Wei-wei, CAI Zong-qi, et al(李丹, 冯巍巍, 蔡宗岐, 等). Electro-Optic Technology Application(光电技术应用), 2015, 30(1): 68.
- [9] ZHOU Jun(周俊). Science and Technology Innovation Herald(科技创新导报), 2013, (14): 124.
- [10] WU Hui-ling, HU Zhan-bo, CHAI Xin-sheng, et al(吴慧玲, 胡湛波, 柴欣生, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(5): 1396.
- [11] WU De-cao, WEI Biao, TANG Ge, et al(吴德操, 魏彪, 汤戈, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2017, 37(2): 0230007.
- [12] Hu Yingtian, Wen Yizhang, Wang Xiaoping. Sensors & Actuators B: Chemical, 2016, 227: 393.
- [13] Mary Ann H Franson. 16th ed. APHA AWWA and WPCF, 1985. 133.

[14] LI Kang, YANG Shao-qing(李 亢, 杨绍清). Journal of Data Acquisition & Processing(数据采集与处理), 2010, 25(S): 72.

## Study on the Determination of Nitrate with UV First Derivative Spectrum under Turbidity Interference

CHEN Xiao-wei<sup>1,2,3</sup>, YIN Gao-fang<sup>1,3</sup>, ZHAO Nan-jing<sup>1,3\*</sup>, GAN Ting-ting<sup>1,2,3</sup>, YANG Rui-fang<sup>1,3</sup>, ZHU Wei<sup>1,2,3</sup>, LIU Jian-guo<sup>1,3</sup>, LIU Wen-qing<sup>1,3</sup>

1. Key Laboratory of Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
3. Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment of Anhui Province, Hefei 230031, China

**Abstract** Nitrate is one of the “three nitrogen” (nitrate nitrogen, ammonia nitrogen, total nitrogen) in water, and it is an important indicator to reflect the degree of pollution for water quality. The traditional method for measuring nitrate has many shortcomings, such as operational complexity, time consuming, and it is difficult to meet the real-time online detection requirements of modern water environment. Nitrate has strong UV absorption characteristics in the ultraviolet region. And in recent years, the UV absorption spectroscopy has been widely used for nitrate measurements for its real-time, low cost and easy operation. However, when the ultraviolet absorption spectrum is used to detect the concentration of nitrate, it is easily affected by the turbidity in water, causing the nonlinear lifting of the spectrum and measurement error. At present, the research on turbidity compensation algorithm is mostly used for the detection of the concentration of COD in water, and there are few studies on turbidity interference removal in nitrate detection. In that case, a method for measuring concentration of nitrate based on first derivative ultraviolet absorption spectrum is proposed to reduce turbidity interference and improve the accuracy of rapid detection of the concentration of nitrate. Ultraviolet absorption spectrum of the formalin and sodium nitrate standard solution and their mixed solution are measured in the region from 190 to 300 nm. Its spectrum is processed by first derivative method. In the meantime, Savitzky-Golay filtering is used to smooth the processed spectrum. After comparing the characteristics of turbidity and nitrate ultraviolet absorption gained by first derivative spectrum, studying the effect of turbidity on the first derivative spectrum of nitrate of different region, the results show that the effect of turbidity is small in the region from 220 to 230 nm. So this region is selected as the spectral analysis interval, and 30 kinds of concentrations of mixed solution of formazin and sodium nitrate solution are used as training samples. The partial least squares algorithm is used to establish the nitrate quantitative analysis model. This model is used to predict the concentration of nitrate in the remaining six different concentrations of formalin and sodium nitrate mixed solution. The results show that the predicted coefficient of determination of nitrate measurement is 0.994 3 and RMSEP is  $0.3469 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  under the condition of formazin interference. In order to further verify the accuracy and stability of the method, the model was also used to predict the concentration of nitrate in mixed water samples prepared from kaolin and potassium nitrate. The results showed that the predicted coefficient of determination of nitrate measurement is 0.991 5 and RMSEP is  $0.3628 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  under the condition of kaolin interference. In summary, the method to detect the concentration of nitrate by UV first derivative spectrum is proposed in this paper. The data from the UV derivative spectrum in the region from 220 to 230nm data was adapted, and PLS algorithm was combined. So we can measure the concentration of nitrate in water under turbidity interference quickly and accurately. Moreover, this study laid the foundation for further implementation of online analysis of actual water and further development of equipment.

**Keywords** Nitrate; Turbidity; First derivative spectroscopy; UV absorption spectrum; PLS; Correction model

(Received Jul. 10, 2018; accepted Nov. 23, 2018)

\* Corresponding author