基于紫外光谱的水体硝酸盐氮浊度补偿研究

陈 颖1,何 磊1,崔行宁1,肖春艳2,张 杰1,张 灿1,杨 惠1,周鑫德1,李少华3

1. 燕山大学电气工程学院河北省测试计量技术及仪器重点实验室,河北秦皇岛 066004

2. 河南理工大学资源与环境学院,河南 焦作 454000

3. 河北先河环保科技股份有限公司,河北石家庄 050000

摘 要 硝酸盐氮是水环境中监测中重要的污染指标之一,通过紫外吸收光谱可以快速无污染地对该污染 物进行检测。针对紫外吸收光谱容易受到浊度干扰的这一情况,通过实验方法分析了福尔马肼浊度标准液 对硝酸盐氮标准液的紫外吸收光谱的影响,基于此提出了补偿曲线法的浊度补偿方法对硝酸盐氮的紫外吸 收光谱进行补偿校正,并通过实验对该方法进行了验证,验证结果良好。首先,在实验室通过紫外光谱采集 测试系统采集了浓度为 0.2~10 mg•L⁻¹的 12 组硝酸盐氮标准液、5~50 NTU 的 10 组福尔马肼浊度液、 以及福尔马肼浊度液与硝酸盐氮的混合溶液的紫外吸收光谱。理论上,根据朗伯-比尔定律,混合溶液的吸 光度应该等于不同溶质吸光度的叠加,但是通过实验分析,混合溶液在硝酸盐氮的主要吸收谱区的吸光度 并不等于硝酸盐氮和浊度吸光度之和,这是因为浊度颗粒打破了硝酸盐氮分子的共面性,造成空间位阻,使 共轭体系被破坏,导致硝酸盐氯吸光度降低。因此引入了在 $0 \sim 1$ 之间的补偿系数 $k_{N}(\lambda)$ 用来表征浊度对硝 酸盐氮吸收谱的影响,当 κ_N(λ)越接近 0 时,表明浊度在此波长处对硝酸盐氮的吸光度影响越大。根据实验 测量的光谱数据求出不同浊度在硝酸盐氮主要吸收谱区的补偿系数,即可得到不同浊度的补偿曲线。通过 实验分析,350~400 nm 波段的硝酸盐氯吸光度基本为0,混合溶液吸光度只与浊度相关,且两者的吸光度 基本相同,因此可以选择此波段的光谱积分来建立浊度回归模型,从而解算混合溶液的浊度值。相比于单个 波长的建模回归,该光谱积分回归模型的稳定性好,不容易受到其他因素干扰。浊度解算模型的相关系数 r 的平方为 0.998 5, 解算效果较好,得到浊度值之后即可进行浊度补偿。通过实验对该补偿方法进行了验证, 并与单波长的浊度补偿与未进行补偿时进行了对比。验证结果表明,补偿曲线法进行浊度补偿后,建立偏最 小二乘(PLS)算法的硝酸盐氮预测模型,预测均方根误差(RMSEP)为 0.124,预测值与真实值的平均绝对误 差(MAE)为 5.3%,补偿效果很好,其他两种都会发生很大偏差。相比之下,该文提出的浊度补偿方法效果 明显优于其他两种,此方法可以为硝酸盐氮紫外吸收光谱的浊度补偿提供有效的技术参考。

关键词 硝酸盐氮;紫外光谱;补偿系数;浊度解算模型;偏最小二乘 中图分类号:O433.4 文献标识码:A DOI: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2020)02-0472-06

引 言

硝酸盐氮是含氮有机物氧化分解的最终产物,是一项重 要的水质污染指标,如果含量过高则会造成水质富营养化, 导致生态失衡,饮用水中含量过高会对人体健康造成很大威胁,因此对此污染物检测尤为重要^[1-2]。浊度可以反映溶液 对光通过溶液时所产生的阻碍程度,它包括溶液中悬浮物对 光的反射以及溶质分子对光的吸收。浊度不仅与悬浮物的含量相关,还和其形状、大小、折射系数息息相关^[3-5]。在紫外 光谱法的硝酸盐氮检测中,由于水体中悬浮物的散射作用, 会使吸收光谱发生很大变化,对测量的建模数据产生较大的 误差,造成反演浓度的不准确,因此,有必要消除浊度的影响。

在浊度补偿方面,研究学者做了很多工作,梁康甫等^[6] 在分光光度法测量水中总磷时,提出了一种双波长法来减小

收稿日期: 2018-12-17,修订日期: 2019-04-21

基金项目:国家自然科学基金项目(61201112,61475133),河北省重点研发计划项目(19273901D),国家重点研发计划项目 (2016YFC1400601-3),河北省自然科学基金项目(F2016203188),中国博士后基金项目(2018M630279),河北省博士后择优资 助项目(D2018003028),河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2018243),中国国家留学基金项目(201808130004)资助

作者简介: 陈 颖, 女, 1980 年生, 燕山大学电气工程学院河北省测试计量技术及仪器重点实验室教授 e-mail: chenying@ysu. edu. cn

浊度的干扰,用待测溶液490 nm 波长处的吸光度来补偿700 nm 波长处的吸光度,浊度补偿效果较好。宋建军等^[7]利用 多波长紫外吸收光谱法与偏最小二乘回归相结合算法预测水 样中的化学需氧量,同时考虑了浊度对建模所用的吸光度的 影响,使用线性方程对浊度的影响进行了补偿。吴德操等^[8] 采用基于 Mie 散射理论的光全散射颗粒物粒径分析重建了 水样本所含颗粒物的粒径分布,利用粒径分布的二次反演, 估计了220~450 nm 可溶有机物特征光谱段中由颗粒物引起 的消光值,实现了对浊度干扰的精确补偿。

常规的紫外吸收光谱消除浊度的影响一般通过单波长补 偿法,利用 350 nm 的吸光度作为浊度补偿^[9],即在吸收峰 处的吸光度减去 350 nm 的吸光度,再对补偿后的吸收峰建 立线性回归预测模型,但是此方法容易受到干扰,并且浊度 会对很长的波段产生影响,造成预测模型的不准确。

针对水体环境中不同浊度对硝酸盐氮吸收光谱的变化情况,在实验室条件下,通过实验分析了不同浓度的福尔马肼 浊度液对硝酸盐氮标准液的紫外吸收光谱的影响。基于此提 出了一种新的浊度补偿方法,即在硝酸盐氮的主要吸收光谱 范围内分别求出不同浊度在不同波长处的补偿系数,从而形 成不同浊度对应的补偿曲线,利用补偿曲线对浊度进行补偿 和硝酸盐氮光谱的校正。光谱校正完成后,建立硝酸盐氮的 回归预测模型,反演硝酸盐氮的浓度。

1 实验部分

1.1 装置

为了采集硝酸盐氮、浊度以及两者混合溶液的紫外吸收 光谱,在实验室条件下搭建了光谱采集测试系统。采集系统 主要由光源、耦合光纤、脉冲调节器、光谱仪、样品槽构成。 光源采用集成的氙灯光源(HPX-2000),光谱范围 190~ 2 200 nm,并自带有高效率耦合 SMA905 光纤接口输出;光 谱仪为日本 YOKOGAWA 光谱仪(AQ6370D-10),灵敏度 高,分辨率高;比色皿为美国 Ocean Optics 公司的高通透石 英比色皿;脉冲调节器通过同步脉冲调节光谱仪与光源,避 免产生光路延迟,对测量结果产生误差。测量的光谱数据通 过数据线传输到电脑中进行数据处理与建模。

1.2 硝酸盐氮与浊度吸收光谱

一般水体的硝酸盐氮浓度为 0.2~5 mg · L⁻¹,通过硝酸盐氮标准样品(1000 mg · L⁻¹)稀释配制了 0.2~10 mg · L⁻¹的 12 组样本,光谱采集范围 200~400 nm,步长为 1 nm,每一组样本重复测量 3次,吸光度数据取平均值,对测量的光谱数据进行简单的数据预处理。硝酸盐氮紫外吸收光谱如图 1 所示,可以看出硝酸盐氮的主要吸收谱区在 200~240 nm,这是因为硝酸根离子官能团主要在此波段有吸收。当波长大于 240 nm 时,吸光度基本为 0,因此建立硝酸盐氮预测模型时,选择此波段光谱数据建模即可。

通过 400 NTU 的浊度标准液(福尔马肼溶液)与去离子 水配制不同浊度的样本,配制前先将浊度标准液充分摇匀, 在室温下完成标准液稀释,稀释的公式为

$$N = K \frac{M}{V} \tag{1}$$

其中, M 为浊度标准液的量(mL); N 为需要配制的样本溶 液的浊度(NTU); K 为浊度标准液的浊度(NTU), V 为样本 溶液的总配制量(mL)。按照浊度梯度为 5 NTU 分别配制了 5~50 NTU 的 10 组浊度样本。通过实验室的紫外吸收光谱 采集系统采集不同浊度溶液的紫外吸收光谱, 如图 2 所示, 光谱范围为 200~400 nm, 步长为 1 nm。可以发现, 在紫外 光谱的范围内, 浊度溶液只有一个吸收峰, 吸收峰在 217 nm 左右。波峰的左边变化较迅速, 出现了部分的光谱重叠, 右 边的光谱变化较为平缓, 在整个紫外波段, 浊度溶液都有吸 收。



图 1 硝酸盐氮紫外吸收光谱





with different turbidity

1.3 混合溶液吸收光谱

为了验证浊度对硝酸盐氮紫外吸收谱的影响,分别配置 了硝酸盐氮浓度均为 2 mg·L⁻¹,而不同浊度(5,10,15, 20,25,30,35,40,45 和 50 NTU)的混合溶液。

混合溶液的紫外吸收光谱如图 3 所示,分析可知,浊度 对硝酸盐氮吸收谱的影响很大,通过对比图 2 与图 3,混合 溶液在硝酸盐氮的主要光谱吸收区(210~240 nm)的吸光度 值并不是硝酸盐氮与浊度吸光度的简单叠加。这是因为在混 合溶液中,由于浊度颗粒打破了硝酸盐氮分子的共面性,造 成空间位阻,使共轭体系被破坏,导致硝酸盐氮吸光度降 低[10]。

474

硝酸盐氮吸收峰处的混合溶液吸光度与两种溶质吸光度 之和的差值如图 4 所示,其中竖直直线上端的值为浊度与 2 mg·L⁻¹硝酸盐氮的吸光度之和,下端为混合溶液的吸光度 值,竖直直线的长度即为两者的差值。分析可得,随着浊度 值的增加,竖直直线长度变长,两者的差值越来越大,浊度 对硝酸盐氮的吸收峰影响越来越大。浊度浓度的升高导致硝 酸盐氮的共轭体系破坏的更加严重,因此进行浊度补偿很重 要。







2 浊度补偿

本文提出了一种新的浊度补偿方法,具体流程图如图 5 所示。首先采集硝氮与浊度混合溶液的吸收光谱,建立浊度 的解算模型求出混合溶液的浊度值。得到浊度值之后,利用



Fig. 5 The process of turbidity compensation

不同浊度的补偿曲线进行浊度补偿。补偿完成后,将光谱数 据带入到建立的硝酸盐氮预测模型中即可反演出混合溶液中 硝酸盐氮的浓度。

2.1 浊度解算模型

由图 2 可以得出,不同浊度溶液的吸收光谱变化基本一致,因此可以对光谱进行归一化处理,将吸光度的值转化为 0 到 1 的无量纲值,便于进行分析,公式为

$$A'(\lambda) = \frac{A(\lambda) - A_{\min}}{A_{\max} - A_{\min}}$$
(2)

其中, A'(λ)为归一化之后波长λ处的吸光度, A_{max}和 A_{min}分 别为波长范围内的浊度的最大吸光度与最小吸光度。归一化 之后的浊度吸收光谱如图 6 所示。根据归一化公式可知, 如 果归一化光谱重叠, 则说明不同浊度溶液在该波段的吸收光 谱变化趋势一致, 且相同波长处的吸光度线性变化, 因此适 合建立线性回归模型^[11]。



分析图 6 可知,不同浊度的归一化光谱在 350~400 nm 波段基本重合,因此该波段用来建立浊度的回归方程最佳。 选择此波段一方面可以消除单波长回归建模易受干扰的特 点,增加回归模型的稳定性,另外,通过前面的分析,此波 段(350~400 nm)的硝酸盐氮吸光度基本为0,混合溶液吸光 度只与浊度相关,且两者的吸光度基本相同。因此,可以在 此波段建立模型,解算出混合溶液的浊度值,然后进行浊度 补偿。



对此波段进行光谱积分,即求出 350~400 nm 的光谱面

积,建立光谱面积与浊度值的回归模型。如图 7 所示,回归 方程为 y=0.269 2x+0.064 1,相关系数 R 的平方为 0.998 5,可以得出此浊度解算模型效果很好。

2.2 浊度补偿原理

理论上,根据朗伯-比尔定律,当溶液中含有多种溶质时,每个波长下的吸光度等于各个溶质吸光度相加的和,如式(3)和式(4)所示

$$I = I_0 e^{-k_{\rm NO_3} - N^{cL}} e^{-k_{\rm tur} TL}$$
(3)

$$A(\lambda) = A_{\rm NO_{e}-N}(\lambda) + A_{\rm tur}(\lambda) \tag{4}$$

其中, k_{NO_3-N} 和 k_{tur} 分别为硝酸盐氮、浊度溶液的吸光系数, c为硝酸盐氮的浓度值, T为浊度值, L为测量光程, $A(\lambda)$, $A_{NO_3-N}(\lambda)和 A_{tur}(\lambda)分别为波长 \lambda下的混合溶液、硝酸盐氮$ 溶液、浊度溶液的吸光度。

经过实验分析,式(4)中的表达式会发生偏差,为了描述浊度对硝酸盐氮吸光度的影响,引入了一个在 0 到 1 之间的补偿系数 $k_N(\lambda)$

 $A(\lambda) = k_{N}(\lambda)A_{NO_{3}-N}(\lambda) + A_{tur}(\lambda)$ (5) 它的值与波长有关,当 $k_{N}(\lambda)$ 的值越接近 0,则说明此波长下 浊度对硝酸盐氮吸光度的影响越大。

按照式(5)分别计算了不同浊度下 210~240 nm 的补偿 曲线,结果如图 8(a)所示。经过比较,在同一浊度下,补偿 曲线都是随着波长的增加先下降后上升,补偿曲线的波谷基



(b)不同补偿曲线的波谷处的补偿系数



本与硝酸盐氮吸收谱的波峰处重合。随着浊度的上升,同一 个波长下的补偿系数 k_N(λ)逐渐减小,不同浊度补偿曲线波 谷处的补偿系数如图 8(b)所示,随着浊度的增加,补偿系数 变化的相对平缓。得到补偿曲线后即可按照式(6)进行补偿, 其中 A'_{NO3-N}(λ)即为某个波长下浊度补偿之后的硝酸盐氮 的吸光度。

$$A'_{NO_3-N}(\lambda) = \frac{A(\lambda) - A_{tur}(\lambda)}{k_N(\lambda)}$$
(6)

2.3 验证结果分析

通过前面求出的浊度补偿模型对混合溶液进行浊度补偿,补偿完成后即可得到校正之后的光谱。通过前面的12组 硝酸盐氮吸收光谱建立了偏最小二乘算法(PLS)的预测模型。校正后的光谱代入预测模型中即可反演出混合溶液中硝酸盐氮的浓度。浊度曲线补偿后硝酸盐氮预测结果如图9所示,并与未进行浊度补偿时、单波长补偿法预测结果进行了 对比。



分析可知,当没有进行浊度补偿时,硝酸盐氮浓度预测 值会发生很大偏移,预测结果误差很大,并且随着混合溶液 浊度的升高,硝酸盐氮浓度的预测结果误差越来越大。单波 长的补偿方法也是随着浊度的升高发生较大偏移。基于补偿 曲线进行浊度补偿后,预测值在真实值上下浮动,补偿效果 明显优于单波长的补偿方法。由表1可知,预测值与真实值 的平均绝对误差为5.3%,RMSEP为0.124,预测精度较 高,说明基于补偿曲线的浊度补偿方法是可行的。

表 1	补偿曲线法 PLS 模型预测结果				
Table 1	PLS model prediction results by				
	compensation curve method				

浊度值	预测值	相对误差/%	浊度值	预测值	相对误差/%
5	1.92	-3.9	30	2.21	10.5
10	1.83	-8.5	35	1.88	-5.8
15	2.14	7.1	40	1.97	1.5
20	2.02	1.1	45	2.11	5.5
25	1.96	-2.0	50	2.15	7.1

3 结 论

通过实验方法分析了福尔马肼浊度标准液对硝酸盐氮标 准液紫外吸收光谱的影响,基于此引入补偿系数 k_N(λ)来表 征浊度对硝酸盐氮吸收谱的影响。根据实验测量的光谱数据 求出不同浊度下硝酸盐氮主要吸收谱区的补偿系数,即可得 到其补偿曲线。建立了基于 350~400 nm 光谱积分的浊度回 归模型用来解算混合溶液的浊度值,该回归模型的相关系数 R 的平方为 0.998 5, 浊度解算模型效果较好, 得到浊度值之 后即可进行浊度补偿。通过实验对该补偿方法进行了验证, 验证结果表明,补偿曲线法进行浊度补偿后, 建立 PLS 的硝 酸盐氮预测模型,预测值与真实值的平均绝对误差为 5.3%, RMSEP 为 0.124,误差较小。并与单波长的浊度补偿与未进 行补偿进行了对比,相比之下,本文提出的补偿方法效果明 显优于其他两种,此方法可以为硝酸盐氮紫外吸收光谱的浊 度补偿提供有效的技术参考。

References

- [1] YANG Kun, CHEN Jun-yi, LUO Yi, et al(杨 昆,陈俊屹,罗 毅,等). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报) 2016, 37(12): 2717.
- [2] SUN Hao, GUO Hui, ZHAO Hui, et al(孙 浩,郭 慧,赵 辉,等). Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报), 2016, 10(4): 2122.
- [3] ZHU Hong-qiu, CHEN Jun-ming, YIN Dong-hang, et al(朱红求,陈俊名,尹冬航,等). CIESC Journal(化工学报), 2017, 68(3): 998.
- [4] LIU Fei, DONG Da-ming, ZHAO Xian-de, et al(刘 飞,董大明,赵贤德,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(9); 2724.
- [5] Hu Y, Wen Y, Wang X. Sensors & Actuators B Chemical, 2016, 227: 393.
- [6] LIANG Kang-pu, YANG Hui-zhong(梁康甫, 杨慧中). China Water and Wastewate(中国给水排水), 2016, (16): 115.
- [7] SONG Jian-jun, ZHAO Ling(宋建军,赵 凌). Transducer and Microsystem Technologies(传感器与微系统), 2018, 37(5): 30.
- [8] 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, (2): 0230007.
- [9] LUO Ji-yang, WEI Biao, TANG Bin, et al(罗继阳,魏 彪,汤 斌,等). Environmental Science & Technology(环境科学与技术), 2015, (s2): 246.
- [10] Chen B, Wu H, Li S F Y. Talanta, 2014, 120: 325.
- [11] YANG Fu-qin, FENG Hai-kuan, LI Zhen-hai, et al(杨福芹, 冯海宽, 李振海, 等). Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery(农业机械学报), 2017, (9), 143.

Study on Turbidity Compensation of Nitrate Nitrogen in Water Based on Ultraviolet Spectrum

CHEN Ying¹, HE Lei¹, CUI Xing-ning¹, XIAO Chun-yan², ZHANG Jie¹, ZHANG Can¹, YANG Hui¹, ZHOU Xin-de¹, LI Shao-hua³

- Hebei Province Key Laboratory of Test/Measurement Technology and Instrument, School of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China
- 2. School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China
- 3. Hebei Sailhero Environmental Protection Hi-Tech Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China

Abstract Nitrate nitrogen is one of the most important pollution indicators in water environment monitoring and can be detected quicklywithout pollution by absorption spectroscopy. In view of the fact that the ultraviolet absorption spectrum is susceptible to turbidity interference, the influence of formaldehyde turbidity standard solution on the ultraviolet absorption spectrum of nitrate nitrogen standard solution is analyzed by experimental method. Based on this, a turbidity compensation method based on compensation curve method is proposed to compensate and correct the ultraviolet absorption spectrum. Then this method is validated by experiments, and the results are good. Firstly, the ultraviolet absorption spectra of 12 groups of nitrate nitrogen standard solution with concentration of $0.2 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 10 groups of formaldehyde turbidity solution with concentration of $5 \sim 50$ NTU and formaldehyde turbidity solution mixed with nitrate nitrogen solution were collected in the laboratory. Theoretically, according to Lambert's law, the absorbance of the solution should be the superposition of the absorbance of different solutes, but through the experimental analysis, the absorbance of nitrate nitrogen and turbidity. This was because turbidity

particles break the coplanarity of nitrate nitrogen molecules, resulting in steric hindrance, which destroys the conjugate system and leads to the decrease of nitrate nitrogen absorbance. Therefore, the compensation coefficient between 0 and 1 was introduced to characterize the effect of turbidity on the absorption spectrum of nitrate nitrogen. The closer to 0, the greater the influence of turbidity on the absorption spectrum of nitrate nitrogen at this wavelength. Based on the measured spectral data, the compensation coefficients of different turbidities in the main absorption spectral region of nitrate nitrogen can be obtained. According to the experimental analysis, the absorbance of nitrate nitrogen in $350 \sim 400$ nm band is basically 0. The absorbance of mixed solution is only related to turbidity, and the absorbance of both is basically the same. Therefore, the spectral integral of this band can be selected to establish the turbidity regression model, and the turbidity value of mixed solution can be calculated. Compared with single wavelength regression, the spectral integral regression model has good stability and is not easily disturbed by other factors. The square of correlation coefficient R of turbidity calculation model is 0.998 5, and the calculation effect is good. Turbidity compensation can be carried out after the turbidity value is obtained. The compensation method is validated by experiments and compared with single wavelength turbidity compensation and uncompensated of turbidity. The validation results show that after turbidity compensation by compensation curve method, the nitrate nitrogen prediction model based on partial least squares (PLS) algorithm is established. The RMSEP is 0.124 and the average absolute error (MAE) between the predicted value and the real value is 5.3%. The compensation effect is pretty good, and the other two methods will deviate greatly. In contrast, the turbidity compensation method proposed in this paper is obviously better than the other two. This method can provide an effective technical reference for the turbidity compensation of nitrate nitrogen ultraviolet absorption spectrum.

Keywords Nitrate nitrogen; Ultraviolet spectrum; Compensation coefficient; Turbidity solution model; PLS

(Received Dec. 17, 2018; accepted Apr. 21, 2019)

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者:我刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇, 在您投稿之前,为免受经济损失,请您必须考虑:

- 1. 没有创新的一般性稿件,请您不要投稿。
- 2. 没有国家级基金资助的稿件,请您不要投稿。
- 3. 不是光谱专业的稿件,请您不要投稿。
- 4. 与其他文章重合率超过 10%的稿件,请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后,作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(http://www.gpxygpfx.com)查询稿件 是否处于交审稿费状态,在收到通知后,请及时缴纳审稿费;如在10天之内没有收到您的审稿费,被视为自动放弃,我刊不 再受理。交费后我刊开据增值税电子普通发票,并传至作者提供的电子邮箱,作者可自行打印。

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子邮箱: chngpxygpfx@vip. sina. com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱!

《光谱学与光谱分析》期刊社 2018年6月30日