第36卷，第2期
2016年2月

光谱学与光谱分析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 36, No. 2, pp442-444
February, 2016

一种基于紫外光谱法的海水硝酸盐在线监测系统

李　丹[1]，冯巍巍[2*]，陈令新[2]，张　骏[1*]

1. 烟台大学光电信息科学技术学院，山东 烟台　264005
2. 中国科学院烟台海岸带研究所，山东省海岸带环境工程技术研究中心，山东 烟台　264003

摘　要　硝酸盐含量是水体质量指标之一，对于水质质量监测尤其重要。本文搭建了一种水体中硝酸盐在线原位监测系统，采用紫外吸收光谱法(190～240 nm)计算水样吸光度，并通过建立的偏最小二乘模型测定硝酸盐浓度，可用于海洋，河流，湖泊等多种水体。该自动在线监测系统不需要进行水样预处理，无二次污染，能够快速，可靠，灵敏地直接测定现场水样的硝酸盐含量。本系统使用光程为1cm的流通式样品池，并采用参考光路消除系统误差。将系统测量模型得到的不同水样的硝酸盐浓度值与实验配制浓度值相比较，结果表明二者的线性拟合曲线的相关系数 r 为0.999 98，具有良好的相关性。对采集的浓度数据进行系统误差分析，得到其平均相对误差为0.65%，说明系统精确度高，并且稳定性很好。还通过对烟台海岸进行的现场海水测试，其海水硝酸盐含量约为0.2 mg·L^{-1}左右，以及在水样加标回收实验中，加标回收率皆在95%～110%内，验证了系统的可靠性和实用性，可用于实际水体硝酸盐监测。

关键词　硝酸盐；紫外吸收光谱法；偏最小二乘法；在线监测
中图分类号：O657.3　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2016)02-0442-03

引　言

由于近年来生活、工业和农业废气废水的大量排放，使全球氮循环加剧，造成自然水体中硝酸盐浓度急剧增加。硝酸盐这类营养物质含量过度会干预生物平衡，导致藻类大量生长，引发赤潮，破坏生物多样性，而且硝酸盐还可以还原为亚硝酸盐对人体产生危害[1]。因此，为了准确评估水质，对硝酸盐进行长期连续监测是必要的。

现今测定水体中硝酸盐的方法主要有湿化学法，高效液相色谱法，化学发光法等[2-4]。这些方法普遍使用化学试剂，并且测定速度较慢，容易造成水体二次污染。本文采用紫外吸收光谱法通过朗伯-比尔定律对硝酸盐的浓度进行分析测量[5-7]，与传统化学法硝酸盐测定相比，该方法无需化学试剂，无污染，不需人工值守，并且操作简单，可对含有高浊度、有机物的河流、湖泊及海洋水体中的硝酸盐进行实时长期在线原位监测。

1　原理与系统

采用紫外吸收光谱法是根据水体中硝酸盐仅对紫外光有吸收，且在特定浓度范围内符合朗伯-比尔定律[8]，再通过偏最小二乘法[9]对硝酸盐校正浓度值与吸光度进行拟合，得到硝酸盐预测浓度值。本测试系统主要由5部分组成：光源、流通池、参考池，光谱仪和控制处理器。所用光源是贺利氏紫外-可见光源，工作波长为190～1 100 nm；采用光程为1 cm的结构材质相同的流通池与参考池，参考池里封装去离子水，用来与流通池中水样进行参考对比，去除测试水样时光源波动等带来的系统误差；所用光谱仪(Ocean Optics USB2000)具有高灵敏度、高分辨率，低噪声和低暗电流的特点，保证测试时获得稳定的光谱；低功耗控制处理器主要负责控制光源和光谱仪工作，并对测试数据进行采集、存储、处理，经处理得到的数据可通过数据接口RS232输入计算机，进行实时数据传输与监测。

收稿日期：2014-11-18，修订日期：2015-03-26
基金项目：国家自然科学基金项目(69807003)和山东省自然科学基金项目(ZR2013DQ015)资助
作者简介：李　丹，女，1988年生，烟台大学光电信息科学技术学院硕士研究生　　e-mail：lidan35@126.com
*通讯联系人　　e-mail：jzhang@ytu.edu.cn；wwfeng@yic.ac.cn

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2　系统模型

利用实验系统装置测试了 120 组不同浓度的硝酸盐溶液，浓度范围为 0.2～19.2 mg・L^{-1}，测试波段 190～370 nm。测试溶液皆为现配制的硝酸盐标准液。

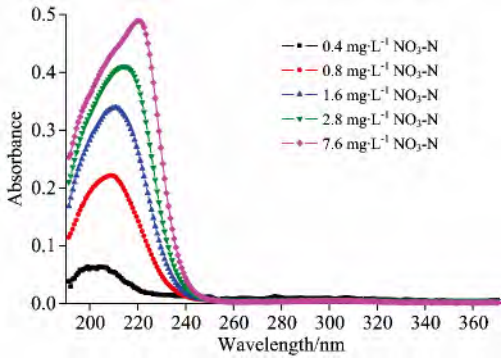

Fig. 1　UV absorbance spectra of different nitrate concentrations

水体中的硝酸盐在深紫外区 220 nm 附近具有很强的吸收，吸收带约为 190～240 nm，而在 240 nm 之后无吸收，如图 1。所以本系统采用波长范围 190～240 nm 的紫外波段建立硝酸盐测量模型。经光谱分析，选取了硝酸盐有效波段 190～240 nm 内的 12 个特征中心波长，取这 12 个波长对应的吸光度值与相应的配制浓度值来建立测量模型，这样可以降低模型的复杂度，减少大量的光谱噪声。利用朗伯－比尔定律，建立硝酸盐浓度(mg・L^{-1})与 12 个特征中心波长处的吸光度的线性关系模型

$$A = cK + E_c \tag{1}$$

其中，K 是加权矩阵，E_c 是背景干扰等带来的光谱误差。由硝酸盐浓度 c 与吸光度 A 的线性关系模型，就能以此为基础建立偏最小二乘模型进一步分析

$$A = TB + E \tag{2}$$

$$c = TV + F \tag{3}$$

其中，B 为载荷矩阵，V 是系数矩阵，E 和 F 是残差矩阵，T 是得分矩阵。建立偏最小二乘模型的主要目的是压缩数据并得到系数矩阵 V，通过系数将预测数据的吸光度 A 与浓度 c 进行反演，得到待测溶液硝酸盐浓度。实验还选取了多组不同浓度硝酸盐的吸收光谱数据作为预测数据集，利用建立的模型预测了其浓度，并进行了对比与误差分析，验证了本系统可用于水体硝酸盐的监测。

3　实验分析与讨论

3.1　模拟水样测定

采用本文系统模型对测试得到的 0.8～8.4 mg・L^{-1}硝酸盐浓度数据进行了分析，为了更直观的比较两者相关性，做出硝酸盐的系统模型计算浓度值与配制浓度值的线性相关图，如图 2 所示。对数据进行线性拟合后，得到线性拟合曲线斜率为 0.999 46，线性关系，相关系数，十分接近于 1。可以看出两者的数值十分接近，表明本模型测得的硝酸盐浓度与实验室配制浓度相关性良好，测量准确度高。

还选取了实验测试数据中的 16 组数据进行误差分析(见表 1)，来验证系统精确度和可靠性。把硝酸盐的系统模型计算浓度值与配制浓度值进行对比和误差分析后，可知实验装置系统测试数据的最小相对误差是 0.06%，最大相对误差是 2.26%，其他各个数据的误差大多都在 1%以下，平均相对误差为 0.65%，结果表明测试系统的误差很小，方差为 0.002 1，标准差为 0.045 9，所以本系统测量精确度高，并且测试稳定可靠。

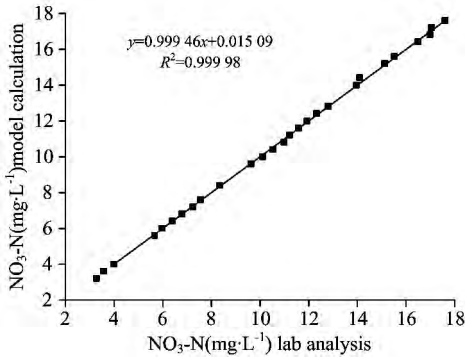

Fig. 2　Correlation between nitrate concentrations measured with the system model and lab chemistry techniques

Table 1　Results of nitrate concentrations test and system error

No.	配制浓度 /(mg・L^{-1})	计算值 /(mg・L^{-1})	绝对误差	相对误差 /%
1	2.00	2.01	0.005	0.27
2	2.40	2.38	0.020	0.84
3	2.80	2.78	0.020	0.71
4	3.20	3.27	0.072	2.26
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

3.2　现场海水测定及加标回收实验

使用本文系统装置对烟台东部海岸、河口、入海口等 3 处水体进行了现场硝酸盐测试，并采集水样做了加标回收实验[10]，硝酸盐的加标量为 200 μg・L^{-1}，测试波段为 190～240 nm，现场海水硝酸盐浓度测试及加标回收实验结果见表 2。

Table 2　Results of field seawater test and standard recovery experiment

水样	测试值 /(μg・L^{-1})	加标量 /(μg・L^{-1})	测定值 /(μg・L^{-1})	回收率 /%
辛安河入海口	249.9	200	466.7	108.4
西泊子河	344.3	200	556.7	106.2
海洋生态保护区	205.8	200	401.9	98.05

在加标回收实验中，加标量控制在硝酸盐含量的 1 倍左右时，所有加标样品的加标回收率皆在 95%～110%之间，样品是合格的。现场测试的海水中硝酸盐含量平均在 0.2 mg・L^{-1}左右，比内陆河水偏低，与文献调查结果接近[11]，

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表明测试结果基本准确，说明建立的系统装置和数学模型可用于实际现场硝酸盐监测。

4 结 论

根据紫外吸收光谱法及朗伯-比尔定律，建立了水质硝酸盐实时在线监测系统，并通过偏最小二乘模型对不同浓度的硝酸盐溶液及现场海水进行了测试。实验结果表明，该测试系统的平均相对误差为 0.65%，相关系数为 0.999 8，现场海水的加标回收率皆在 95%～110%之间。可见，本文硝酸盐浓度测定系统可以用于现场在线监测准确可靠，并且测量快速，易操作，无污染，适合于各类水体的长期在线监测。

References

[1] ZHU Ze-hua(朱泽华). Arid Environmental Monitoring(干旱环境监测), 2006, 20(4): 240.
[2] LI Cai, GUI Jing-chuan, SUN Ling-yan(李 彩, 桂景川, 孙羚晏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2013, 33(6): 1774.
[3] ZHENG Rui-zhi, CHEN Lan, WANG Jian(郑瑞芝, 陈 岚, 王 键). Advances in Marine Science(海洋科学进展), 2011, 29(2): 229.
[4] Iranaldo S da Silva, William R de Araujo. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 188: 94.
[5] Kenneth S Johnson, Luke J Coletti, Hans W Jannasch. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 2013, 30: 1854.
[6] Weingartner A. International Environmental Technology, 2003, 13(2): 146.
[7] Brady S Gentlea, Peter S Ellisa, Michael R Gracea. Analytica Chimica Acta, 2011, 704(1): 116.
[8] Sakamoto C M, Johnson K S, Coletti L J. Limnology and Oceanography: Methods, 2009, 7: 132.
[9] Torres A, Bertrand-Krajewski J L. Water Science & Technology-WST, 2008, 57(4): 581.
[10] REN Cheng-zhong, MAO Li-fen(任成忠, 毛丽芬). Industrial Safety and Environmental Protection(工业安全与环保), 2006, 32(2): 9.
[11] SHI Qiang, CHEN Jiang-lin, LI Chong-de(石 强, 陈江麟, 李崇德). Marine Science Bulletin(海洋通报), 2001, 20(6): 32.

An On-Line Monitoring System for Nitrate in Seawater Based on UV Spectrum

LI Dan[1], FENG Wei-wei[2*], CHEN Ling-xin[2], ZHANG Jun[1*]

1. Institute of Opto-Electronic Information Science & Technology, Yantai University, Yantai 264005, China
2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Coastal Environment Engineering Technology Research Center of Shandong Province, Yantai 264003, China

Abstract Nitrate is one of the evaluation indicators of water quality, which is particularly important for water quality monitoring. A real-time on-line monitoring system of nitrate in water is introduced in this paper. And the ultraviolet absorption technology (190～370 nm) with partial least squares method is used to detect nitrate concentration. The automated online system based on ultraviolet absorption spectrum is capable of analyzing samples without any sample preservation and without contamination problems. This system is fast, reliable, and sensitive enough for continuous use on monitoring stations and nitrate concentration can also be determined directly via its ultraviolet absorption spectrum. This system uses flow sample cell with 1cm optical path length, and a reference light is used to eliminate system error. The correlation coefficient for a linear function of the nitrate concentrations is 0.999 98. So the results of the system model test are in good correlation with the laboratory ones. Data collected has been analyzed statistically to determine how system model behave throughout the test, with special attention being paid to error analysis. As the average relative error is 0.65%, this system has greater stability and higher accuracy. The results of nitrate measurements by the field seawater tests in Yantai coast are obtained, which nitrate concentrations are about 0.2 mg·L^{-1} in seawater, and the recoveries of samples for standard recovery tests are in 95%～110%, it shows that this system is accurate, reliability and practicability and could be developed for detected nitrate concentration in natural water.

Keywords Nitrate; Ultraviolet spectroscopy absorption technology; Partial least squares method; On-line Monitoring

(Received Nov. 18, 2014; accepted Mar. 26, 2015)

* Corresponding authors

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net