

doi: 10. 6046/zrzyg. 2020409

引用格式: 陈洁,张立福,张琳珊,等. 紫外-可见光水质参数在线监测技术研究进展[J]. 自然资源遥感,2021,33(4):1-9.
(Chen J,Zhang L F,Zhang L S,et al. Research progress on online monitoring technologies of water quality parameters based on ultraviolet-visible spectra[J]. Remote Sensing for Natural Resources,2021,33(4):1-9.)

紫外-可见光水质参数在线监测技术研究进展

陈洁^{1,2}, 张立福², 张琳珊², 张红明², 童庆禧²

(1. 中国自然资源航空物探遥感中心,北京 100083; 2. 中国科学院空
信息创新研究院遥感科学国家重点实验室,北京 100101)

摘要: 利用溶液中物质的分子或离子对紫外-可见光全谱段的吸收特性来定性、定量研究水质参数的光谱分析方法,具有检测速度快、成本低、原位测量、无二次污染、可实现水质的多参数同时在线监测等优点。在论述水质光谱分析理论依据的基础上,系统分析了各种测量方式的原理和各自特点,通过对比国内外全谱段水质在线监测设备,指出了建立高精度在线水质参数反演的关键技术难点,进一步展望了水质光谱多参数在线监测系统的发展趋势。为基于光谱分析理论的水环境监测技术研究和水质参数检测仪器开发提供参考。

关键词: 高光谱; 光谱分析; 水质参数; 在线监测

中图法分类号: TP 79 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-034X(2021)04-0001-09

0 引言

水是生命之源,其质量直接关系到人类的生存与发展。水环境的恶化、水资源的紧缺都迫切地要求利用高新技术手段及时、快速、精确地获取水质状况,保障人们正常的生产生活。

水质监测技术发源于 20 世纪 40 年代的美国^[1],而我国的水质监测技术起步于 20 世纪 80 年代,现处于稳步发展阶段^[2]。水质参数监测的技术方式可分为实验室检测、野外现场检测和实时在线检测 3 种。实验室检测是对现场采集的水体样本在室内标准环境下,主要利用化学试剂进行水质分析,检测结果精度较高、参数全面,常作为其他检测手段稳定性和准确性的评价指标。但耗时长,对水体样本保存、检测环境、设备、人员等方面均有严格的规范要求。而且取样的代表性、样品在运输和储存过程中的环境变化、实验室分析时的人为和仪器误差等会造成近 20% 的累计偏差结果。野外现场检测是使用便携式检测仪器在室外直接对水体目标进行水质分析,无需采样就能迅速获取其参数信息,操作简单快捷。但该方式大多是实验室方法理论的简单照搬,室外产生的偶然误差和系统误差无法预知和

控制,同时由于检测设备的小型化制约了精密硬件的集成,因此存在采集参数类型有限、结果精度较弱的不足。在线检测是将仪器部署在关键区域,根据 need 配置所需的水质参数探测器,实现对多种水质参数的实时分析和监测,在无线网络的支持下将采集结果上传至云端服务器,用户可随时随地查看和监控。所以,对饮用水、地表水、工业废水等水体开展水质参数的定性定量研究,在线检测技术具有显著的优势,已成为当今国内外水质监测科研机构与厂商研发的热点,是现代水环境监测的重要发展趋势。

而从水质参数监测的技术方法来看,大致上可分为化学法、物理法和生物传感法 3 种,各自方法又可细分为不同的技术手段。其中化学法可分为化学分析法和电化学分析法,化学分析法包括称量法、滴定法等,电化学分析法包括电位法、电导法、伏安法等。物理法主要有色谱法、质谱法和直接光谱法,色谱法又可细分为气相和液相两种,直接光谱法根据探测光谱的谱段不同可分为荧光法、红外法、激光拉曼法和紫外-可见光法。

水质化学分析是将溶液中待监测的目标与另一种已知成分进行化学反应产生易于量测的新物质,通过反应方程反算目标物质的组成及含量,特点是结果较准确,最终测定结果的相对误差可达 0.2%,

收稿日期: 2020-12-17; 修订日期: 2021-05-13
基金项目: 国家自然科学基金项目“基于紫外-可见光谱法的感潮河段在线水质参数自适应 LSTM 神经网络反演模型研究”(编号: 41977154)、中国地质调查局项目“长江上游重大区航空遥感地质调查”(编号: DD20190514)及国家自然科学基金重点项目“多维时空谱遥感数据综合与表征关键理论与方法研究”(编号: 41830108)共同资助。
第一作者: 陈洁(1980-),男,博士研究生,研究方向为高光谱遥感技术及地质调查应用。Email: chenjj@mail.cgs.gov.cn。

但分析过程繁琐费时,过程影响因素较多^[3]。电化学分析是以水的电解现象、Nernst 定律为理论基础,利用电池内电极电位与溶液中某种组分浓度的对应关系,实现水质参数定量分析,近年来,由于各种离子选择性电极相继出现,该方法的应用得到了新的发展。遗憾的是,当溶液浓度、解离常数、络合稳定常数极小时会导致该方法的失效^[4]。生物传感器是记录被测物质发生生物化学反应时的信号强弱与物质含量的相关性进行物质检测的方法^[5],具有反应快速、成本低廉、选择性较高的特点,但重复利用性差,灵敏度低^[6]。

物理方法主要包括色谱法、质谱法和直接光谱法。色谱法能对组分复杂的混合物和具有类似性质的化合物(同位素、异构体等)进行分析,具有低至 10^{-14} g 的物质检测下限,灵敏度高、分析速度快,主要用于实验室的精密分析^[7]。质谱法是运用电场或磁场分离运动的离子并进行检测的方法^[8],通常与色谱法联合使用,较好地解决了对苯系物、多环芳烃、有机金属类等复杂混合物的定性识别与定量分析。但此技术必须在高真空中进行,存在测量复杂,设备昂贵等缺点。

直接光谱法主要包括荧光光谱法、红外光谱法、激光拉曼法等。荧光光谱法是以猝熄效应为原理,但许多水质参数物质不会发出荧光,水中散射光干扰等问题使该技术无法上升到实践阶段^[9-10]。红外光谱法非常适用于含有碳氢有机物的水质监测领域,但吸收强度较弱、灵敏度低、检测条件较为苛刻^[11-12]。激光拉曼法检测水质不需要对样品进行处理,操作也较简单,某些在红外谱段无法检测的信息在拉曼光谱能很好地表现出来^[13],其缺点在于会产生荧光干扰和灵敏度低。紫外-可见光的全谱段直接光谱监测技术就是利用水中不同物质吸收特定波长而产生各自差异的特征光谱,依据光谱数据开展水质参数的定性与定量研究,其特点在于无需接触目标水体、绿色环保、准确高效、简单易行,测量结果可实时在线反馈给客户端,是现在水质环境监测领域重要发展方向。

基于上述背景下,本文系统地阐述了现阶段基于全谱段水质在线监测技术的探测机理、不同设备的工作方式和各水质参数的反演方法,分析了各自的优势与不足,提出了今后发展方向和亟需解决的技术难点,并对水质在线监测技术的应用前景提出展望。

1 水质参数监测原理

1.1 分子吸收光谱

处于稳定状态下的分子受到具有连续波长的光

照射时,会从稳定的基态变为激发态,不同物质的分子之所以对某个特殊波长进行吸收的原因在于,该波长所产生的能量 ΔE 正好与该物质分子进行一个数级的跃迁能量值相等。即某物质分子不会吸收任意波长的能量,只有当波长 λ 满足式(1)时,其产生的能量造成了分子的激发与能级跃迁,该波长才被该物质的分子所吸收。公式为:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (1)$$

式中: ΔE 为能量值的大小; ν 为分子振动的频率; h 为普朗克常数; c 为光速。在水质分析中,正是由于水质参数和参数浓度的不同,造成了水体样本内部分子结构的差异,这些分子从基态变为激发态所需要的能量也不尽相同,故而当水体中的水质参数不一时,同样光源下的连续光照射后,被吸收、反射的光波波长范围、强度大小均有差别,由此光谱探测器接收到的不同水体的光谱曲线信息中分析水质参数的具体成分与各自含量。

1.2 Lambert-Beer 定律

当波长为 λ 的光平行照射在水体上时,会分别产生反射、吸收和透射3种情况。定义入射光的强度为 I_0 ,被水体吸收的光强度为 I_a ,透过水体光的强度为 I_t ,被水体反射光的强度为 I_r ,在不考虑光在传播过程中的背景噪声和自身能量损耗的理论情况下, I_0 为 I_a , I_t 和 I_r 这3者之和。而在实际分析中,为了消除反射信号 I_r ,进一步简化计算参数,除保持垂直入射角度外,通常还使用相同材质和厚度的器皿盛装待测溶液与参比溶液,故消去 I_r 后可认为 I_0 为 I_a 和 I_t 之和。

同时,溶液所含某种物质的浓度 C 、光线通过液层的厚度 l 及入射光能量的大小均会对 I_a 产生影响。当 I_0 保持不变而 C 和 l 处于变化中时,可以发现它们具有一定的定量关系,即 Lambert-Beer 定律^[14],也称为光的吸收定量。其数学表达式为:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = kCl = A, \quad (2)$$

式中 k 为吸光系数(常数),它与入射光和照射溶液的理化性质相关。Lambert-Beer 定律的物理意义在于,具有能量 I_0 的单色平行光通过含有某物质的浓度为 C 、厚度为 l 的溶液时,溶液对光的吸收程度 A 随着 C 和 l 的增大而增加,且呈正比关系。由此可以通过特定的观测来完成某待测溶液的定量分析。

1.3 水质参数的吸收特性

紫外-可见光谱波长范围为200~780 nm,属于电子光谱^[6]。当光线照射到某目标上时,由于

结构各异,构成物质的分子会选择性地吸收不同波长所产生的能量,产生各异的分子的振动和转动,形成具有自身特征的带状光谱,这是紫外-可见光谱可用于水质定性检测的理论基础。溶液所含参数相同而浓度不同时由于对相同波长的吸光度差异,使得它们的光谱曲线形状相似而吸光度和反射率的数值不同,这是光谱可用于水质定量分析的依据。

水质参数的获取方法,就是通过水体所含物质的成分和浓度与其相对应的波谱曲线间的关系来实现参数的定性、定量分析的。总体上来看,水质参数可划分为悬浮物、浮游植物、溶解性有机物和化学指标4类。悬浮物为水中的悬浮颗粒、碎屑、沉淀及微生物等,与之相对应的水质参数有反映水体透射能力的浑浊度和透明度等、反映水中悬浮物质含量的浓度和总悬浮颗粒物等^[15]。悬浮物对入射光的影响主要是产生散射和反射,造成水体反射率的增大^[16],最适于悬浮物颗粒遥感反演的波谱范围是600~800 nm^[17]。一般用能进行光和作用的色素含量来反映水体中浮游植物的多少,如叶绿素、褐色素等。440 nm和675 nm附近的吸收谷及560 nm和700 nm附近的反射峰是浮游植物的特征波长,反射峰会随着叶绿素浓度的增加和悬浮物颗粒直径的增大而产生“红移”现象,浮游植物的最佳反演波段通常选在受水中悬浮物和黄色物质影响小的680~720 nm之间^[18-19]。溶解性有机物多为水中有机物分解形成的酸性腐蚀物,能吸收蓝光并使水体呈黄色,故也称之为黄色物质。其在190~250 nm波段内的光谱曲线可利于用高斯方程模拟,在250~650 nm范围内的吸收度呈现随波长增加指数递减的规律,受光照激发后可产生荧光,发射的荧光峰值为344 nm,533 nm和650 nm,其中蓝光波段最为强烈。化学指标,包括溶解氧、生化需氧量、高锰酸盐指数、化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)等氧平衡指标和氨氮、总磷、总氮等营养指标。此类参数与400~800 nm的可见光波段相关性较高,除溶解氧呈负相关外,其余参数均呈正相关,与760~900 nm的近红外相关性较差^[20]。

2 研究与应用现状

按照检测原理、方式和应用目的不同,紫外-可见光谱在线水质参数分析方法经历了分光光度计法、连续光谱法,现在正朝便携式、多参数水质光谱

在线检测系统方向发展。本节结合不同监测方式的原理、仪器研发进展与应用现状开展分析。

2.1 分光光度计法

分光光度计法是利用不同的水质参数对不同波长的选择性吸收特征来完成定性与定量分析的。该方式稳定性好,适用范围广,也是国家水质测量标准中采用最多的方式之一。按其探测方式可分为单波长法、双波长法和多波长法。

单波长法是指利用某一水质参数对某一波长存在较强吸收的特性来进行单一水质参数测量的方法,此法所使用的分光光度计结构简单,操作简便,比较适用于水质成分单一的水体。早在20世纪中叶,Ogura等^[21]就提出用250 nm波长的吸光度建立与有机物之间的关系;Caruso等^[22]利用有机物对254 nm的紫外光的吸收特性,进行了污染水中有机物浓度反演的研究;Edzwald^[23]研究了254 nm波长的吸光度与水中总有机碳含量之间的关系;Abulkibash等^[24]使用显色技术,利用600 nm处的吸收特性反映水中氰化物的含量;Yuan等^[25]采用改进后的化学前处理方法,在540 nm处实现了水中六价铬的监测;Rajesh等^[26]在510 nm处对水中铅离子的监测准确度可达3%;Li等^[27]利用水中COD在600 nm处的吸收特性,实现了城市污水处的高精度监测;Faber等^[28]在660 nm处完成了水体中总磷含量的快速检测;Eskandari等^[29]通过二次开发,在697 nm处监测了地表水中的氨氮含量。目前,市场上的英国 Unicam SP500、美国 Beckmann DU-2、日本岛津 QR-50、法国 CX1000 系列的 COD 在线分析仪、日本 OPSA-150、国产 751 型、724 型,中西远大 H5H19804、河北先河 XHW95、广州怡文 EST-2006UV 等,均为基于单波长的水质参数分析仪器。然而仅利用单一波长建立的水质参数反演模型,存在稳定性差、数据处理复杂等不足,反演结果往往不尽理想,从而限制了其的发展与应用。

双波长分光光度计使用单色器先将同一光源发出的光分成两束具有不同波长的单色光,再利用斩光器使这两束光按照既定的时间间隔交替照射同一吸收池中的待测溶液,最后使用光谱探测器接收两个波长的吸光度并计算它们的差值,以此估算出样品浓度。与单波长法相比,双波长法无需参比液,通过差值计算就可以消除背景环境、浊度等不随溶液浓度而变化的固定误差影响,适用于水体微量参数和多参数的探测。杨孝容^[30]利用443 nm作为测定波长、52 nm作为参比波长建立了COD测定方法;

梁康甫等^[31]研究了一种用 490 nm 处的吸光度来补偿 700 nm 处的吸光度的双波长浊度补偿法测定水中总磷; 赖永忠等^[32]在测定废水中 Cr^{6+} 时, 讨论了两种双波长法在减小浊度对测定结果影响中的作用。仪器方面, 哈希 Amtax NA 8000 氨氮测定仪采用双波长设计, 基于水杨酸-靛酚蓝法, 利用实现氨氮的测定。日本岛津 UV-300、日立 556 型、国产 WFZ800-S 也均为使用双波长法的设备。双波长法中对两个波长的要求是其中一个波长处的吸光度与待测溶液浓度具有较好的相关性, 而另一个则不敏感, 所以不同水质参数对应不同的设备, 若需要探测多种类型的水质参数, 则需集成复杂的内部光路, 造成监测成本较高。

单波长法和双波长法, 都是只采用一个波长处的吸收度来确定水中某参数浓度的, 其结果往往不尽理想。对此, 岛津公司率先提出了一种“加权多波长吸光度检测法”。其公司的 UVM-4020 紫外吸收法在线 COD 分析仪, 采用 243 nm, 254 nm, 265 nm, 275 nm 和 290 nm 共 5 个波长吸收度检测, 具有快速响应、免维护以及无需药剂的特点, 替代了传统的铬法方式, 实现环保、快速的过程在线分析。国内学者^[33-36]也基于多波长理念, 建立了不同水质参数的回归模型。

现阶段主流的光谱水质检测仪器仍以单参数检测为主, 或是几种单参数传感器的简单集成, 此类设备由于基本都内置了分光光度分析系统以确保结果的精准性, 因而造成仪器结构复杂、体积大、成本高, 不利于当前大范围、高密度部署水质在线监测系统与布设预警网络的需求。无论单波长、双波长还是多波长, 测定的均为单一水质参数, 扩展性较差, 而现代化水环境监测工作的开展则需要基于分光光度法的水质监测技术朝参数多元化发展。Vanloot 等^[37]于 309 nm 和 248 nm 波长处检测了水样中三价铁离子和三价铝离子 2 个参数含量; Gordero 等^[38]使用分光光度计分别于 530 nm 和 850 nm 处对水中砷离子和磷酸盐含量进行了检测; Ayala 等^[39]利用 440 nm, 540 nm 和 410 nm 处的波长吸收系数, 对饮用水和污水中的硫酸盐、硝酸盐及亚硝酸盐进行了含量检测; 吕杨华^[40]基于分光光度法设计并实现了 COD、氨氮、硝酸盐氮等多参数的在线水质检测仪器的研制; 卢欣春等^[41]利用研制的微型分光光度计搭建了水质在线分析系统, 可以完成水样中总磷、总氮和氨氮的监测。市场上现有的哈希 UVA Seco sc 在线监测仪即为多参数

监测设备, 通过其特有的双光束结构来消除水中浊度对反射率的影响, 抑制电流和电压产生的信号波动效应, 补偿电子元件衰减的造成的干扰, 使用 254 nm 和 210 nm 两处波长点的吸光度来检测溶液中 COD 和 NO_3^- 的浓度。法国 ODEON 便携式水质分析仪, 利用分光技术来探测和分析 400 ~ 639 nm 之间的 5 个不同波长处的吸光度, 能反演和预测多达 50 余种水质参数。

2.2 全谱段法

全谱段光谱法, 是使用分辨率达到 2 ~ 3 nm 的高光谱技术来开展多参数水质监测与检测的方法, 水体波谱采集范围可涵盖紫外至可见光范围。仅通过一次测量即可得到待测水体样本的含有不同水质参数全波段谱图信息, 能使用任意一个或多个波长组合开展水质监测研究, 更宽的波谱范围也有利于仪器系统误差、背景噪声等信号处理工作的进行, 根据不同水质参数的吸收特征, 通过不同的算法模型即可实现多参数监测的同步完成。此外, 基于全谱段法的监测设备还具有测量时间短、光路结构简单、无接触无污染、维护成本低、扩展性强等特点, 是现代化水质在线监测的重要发展方向。Broeke 等^[42]研究并制作的浸入式全谱段水质检测仪能对水中悬浮物、COD 及氨氮等水质参数进行检测, 鲁棒性和普适性均较佳; Chevaki dagarn^[43]实现了生物需氧量与 COD 的快速监测与含量估算; 穆秀圣^[44]基于紫外全光谱法进行了 COD 和氨氮测量的研究; 武尚智^[45]围绕紫外-可见光连续光谱的水质检测机理、检测算法和检测设备开展研究与开发; 赵友全等^[46]研发了一种投入式紫外光谱水质监测系统; 刘娟^[47]尝试利用无线网络进行了水质 COD 监测系统的设计与实现。奥地利 S: CAN 公司在 2000 年推出了世界上第一台 Spectro: lyser™ 在线光谱水质分析仪, 以传感器的形式建立起在线光谱水质分析法, 使在线传感器反演结果与实验室检测数据之间的置信度达到 90% ~ 95%。中科谱创公司开发的 WDC-PCUV 型全波长水质参数分析仪能直接测定悬浮物、溶解性有机物、富营养指标、重金属离子等各种类型的水质参数。水之星公司制造的 WDet-6000UVI 原位式水质分析仪, 谱段覆盖 200 ~ 800 nm 的紫外-可见光波长, 使用了全谱段扫描探测方式, 能更好地补偿背景噪声和水中多种杂质成分影响, 测量获得的地表水、地下水中的多种参数指标具有更好的精度和稳定性。国内外常见水质光谱在线监测设备技术指标见表 1。

表 1 国内外水质光谱在线监测设备技术指标对比

Tab.1 Comparison of technical indicators of water online quality spectrum monitoring equipment in domestic and abroad

技术指标设备名称	波段范围/nm	监测参数	探测原理	生产商
Spectro: lyser	190 ~ 750	TSS,浊度,NO ₃ - N,COD,BOD,TOC,DOC,UV254,色度,BTX,O ₃ ,HS ⁻ ,AOC	100 mm 固定光程、透射、双光路法	奥地利 S: CAN
Bluebox - ISA	200 ~ 708	TSS,浊度,NO ₃ - N,NO ₂ - N,COD,BOD,TOC,DOC,UV254,色度,BTX,O ₃ ,HS ⁻ ,PO ₄ ,WQI	0.5 ~ 20 mm 可调节光程、透射法、单光路	德国 GO - SYSTEMELEKTRONIK
NiCaVis	200 ~ 720	NO ₃ - N,NO ₂ - N,COD,BOD,TOC,DOC,TSS	透射法、双光束	德国 WTW
SYS - WQS	200 ~ 720	COD,TOC,BOD,NO ₃ - N,臭氧,色度,浊度,悬浮物等	可变光程、透射	中国 SixNet
YZ UViSP	200 ~ 730	COD,TOC,溶 DOC,BOD,硝酸盐氮,浊度及悬浮物,UV254 等	透射,双光束	中国与正

3 发展趋势与技术难点

1) 硬件系统的小型化是水质监测的发展方向。全谱段光谱分析技术因其无污染、成本低、测试简单、对样品无损伤、检测速度快、检测效率高等优点已成为水质监测的热门研究领域；加之光谱仪的微型化、便携式、智能化,克服了户外使用的不便,实现了仪器参数设置、数据采集、结果实时显示的功能；无线传输技术的发展使得数据保存和传输、智能算法平台的搭建、光谱数据的管理、分析和共享均可基于云平台进行。便携式在线光谱系统的研发不仅使光谱分析技术更加实用化,而且使得受众不再仅仅局限于专业研究人员,普通人员亦可操作使用。美国海洋光学公司以微型光谱仪为核心^[43],借助阙上实验室研发了微小型多参数水质检测仪器。加拿大 Satlantic 公司研发的 ISUS 硝酸盐探测器,同样以海洋光学微型光谱仪为核心,将设备浸入水中,无需化学前处理即可迅速提供高精度硝酸盐和硫化氢含量^[44]。重庆大学团队^[48-51]成功研制出基于微型光谱仪的多参数水质检测仪器样机,并进行了测控系统、自检系统、应用软件系统的设计和优化；田鹏^[52]结合重庆大学自主研发的微型光谱仪,对三峡库区进行了氨氮、总磷等 7 种指标的实时在线监测研究；Wei 等^[53]研制的水质检测仪能够快速、准确地对多个水质参数开展检测；中科院空天院研制的“水色”在线水质参数监测光谱仪,是集光谱采集、云平台大数据光谱分析于一体的便携式智能光谱仪系统,可以实现光谱曲线与反演结果的实时显示。

在水质监测对微小型、低功耗检测仪器的需求牵引下,随着微光电子机械系统技术的逐渐成熟,微型光谱仪在水质检测技术领域的重要应用成为水质检测仪器的崭新发展方向。它能够满足野外水质检测对仪器微型化、集成化和低功耗的实际技术要求。

但由于仪器体积小,内部集成的电子、光路系统多而密集,使用过程中不可避免地产生一定的温度,影响了水质光谱的探测精度,长时间的使用还存在稳定性差的不足,设备的光谱检校、水体样本的检测环境等都需要完善以适应野外现场的快速监测需求,因此在一定程度上无法满足定量分析的要求,制约了便携式光谱仪现阶段的推广与应用。所以在继续研发稳定性好的微型光谱元器件的同时,要努力探索内部光路构造、外部光谱采集环境的硬件优化,及噪声去除、主成分分析等信号提取算法的研究,使得小型化的光谱探测设备也能具有目标光谱信息的高保真能力。

2) 水质参数的反演模型有待进一步研究。评价水质参数反演模型优劣的核心标准在于建立的数学模型是否具有良好的预测精度和外推能力。在水体所含物质简单、参数间无相互影响、成分稳定的情况下,仅利用单波长的吸收度或反射率即可建立性能良好的回归分析算法^[54]。然而不同类型的水样分别存在特定的反射峰与吸收谷,特征波长位于不同的波长点,吸收与反射的强度值不同,峰与谷的个数也不尽相同。在众多的水质参数反演模型中,反卷积法具有明确的物理意义,但需要首先确定水质参数的类别^[55],主成分分析法 (principal component analysis,PCA) 通过降维进行特征提取,常用于定性分析^[56]；偏最小二乘法 (partial least squares,PLS) 属于常用线性方法,在各种背景下都具有良好效果^[57],PLS 与 PCA 联合使用以达到较高的准确性和鲁棒性^[58]；人工神经网络法 (artificial neural network,ANN) 通过大量样本的学习完成非线性建模,但模型物理机理不明确^[59]；当样本较少时,宜采用支持向量机法 (support vector machine,SVM),初始设置参数少,外推性好^[60]。由此可见,各种分析模型均具有自身的优势与不足,针对不同的水体参数和水体环境,目前的解决方案多建立在基于前期大

量样本的基础上,这样的反演模型针对性强而自适应能力差。因此,利用现有的海量多平台数据源、高速传输的无线网络、云端大规模服务器硬件开展顾及地域位置、地理环境、季节时相、专家知识库的深度学习方法开展数据挖掘和信息提取,建立面向不同应用目的的水质参数反演模型群,使其能自主地根据输入需求智能输出最优反演算法,同时基于数据的累计完成模型的迭代优化,不断提高分析模型的精度与普适性,将是未来的研究热点。

3)水质参数监测的机理研究有待进一步加强。水质监测的基础 Lambert – Beer 定理有严苛的使用条件,而在实际应用中往往较难达到理想的使用环境,导致偏离该定理的现象。第一,该定理要求入射光必须是平行的单色光,由于色散原件的分光能力差,入射到吸光物质吸收层的时候不可避免地会参杂其他频率的光源,这种情况在微小型光谱设备中尤为突出;第二,定理要求水中待测参数为质地均匀的非散射物质,而实际水样环境相当复杂,特别是排污口、江河交汇处等地水中包含各种类型的参杂物质都会引起水样对光吸收的不均匀性;第三,定理要求吸光物质之间没有相互作用,但已经有研究发现温度与总氮和浊度有关,浊度和总磷有关等,使得该要求很难被达到;第四,定理要求入射光与水中物质之间仅发生光的吸收、透射和反射作用,但采样的水源来自生活污水、地下水、化工厂废水等,其中的有机物质和无机元素受光照激发易产生荧光效应和化学反应,于是该要求也难以达到。所以在实际应用中,多采用水质样品的预处理法来尽可能地满足该定理的使用条件,使水质参数的分析结果更加精确。但这样的做法往往使得在线监测系统体积庞大、对监测环境要求高、存在化学试剂预处理的缺陷,失去了在线监测的优势和初衷。对此就对水质参数监测机理的理论性研究提出了要求,是否能寻找到其他科学领域或更深层次的水质探测原理,从而实现该技术的跨越式升级,亦是下阶段研究的主要方向。

4)拓展水质参数反演的特征波段。目前水质参数监测的主要谱段位于紫外至可见光区间,但有些预测模型的实践效果不够理想,应用范围较窄,对建模时样本的数量和取样代表性要求高,反演模型的精度、有效性与自适应能力均需进一步提高。已有研究表明,水中所含的脂肪、蛋白质等有机物在近红外波长范围内均具有各自不同的特征吸收波长,且满足比尔定律的数学规律;有学者利用红外光谱分析技术测定了湖水总有机碳、总磷等水质参数,发现它们之间的相关性均较高,与实验室水质检测数

据也具有较好的一致性,并在此基础上用近红外光谱分析方法建立了快速测量 BOD 的预测模型。上述的科研和应用成果说明,近红外光谱同样可作为一种适用性强的在线监测分析手段来实现高效准确的水质参数分析,其构建的预测模型不仅能反演水样中的总磷、总氮、COD 等常规水质指标,还能对水样的重金属离子、有机杀虫剂等进行监测。但是,由于红外光谱范围内的波长对光强的吸收和反射过程本身就具有更为复杂的响应过程,容易引入噪声造成信息冗余,故利用该谱段所建立的各种水质指标预测模型易受到外界条件的影响,在恶劣环境下取样有效性需要开展更深入的理论与应用研究。由此可见,不论是主流的紫外 – 可见光波段还是处于探索阶段的红外谱段,均有其各自的优势和适用范畴,进一步拓展水质参数光谱探测范围,既可以将更多的水质参数纳入到光谱法探测的应用体系中来,又能利用不同波长的探测结果,取长补短、相互验证,达到快速、精准分析的目的。

4 结 论

全谱段水质光谱在线监测技术的出现,克服了化学法、生物传感器法等传统水质监测技术周期长、方法复杂、前处理环节多的缺点,具有操作简单、分析过程少、效率高、无接触、无前处理、无污染、多参数测量等众多优点,是今后水环境动态变化监测和水质污染预警的重要技术手段。但在硬件集成、噪声控制、数据预处理、反演模型建立等方面仍存在需要解决的问题。随着现代通信技术、互联网无线技术、大数据挖掘技术、人工智能、分布式测量等技术的深入研究,在对不同水质参数的光谱响应机理研究的基础上,挖掘其更佳的反演模型,引入神经网络、深度学习、专家知识等多种算法,对水体进行逐级分类,真正意义上的实现全谱段水质在线监测,而不是现有的简单集成和手段叠加,以此不断推动着水质检测监测朝着智能化、微型化、网络化的方向发展。同时,通过现代无线传感网络技术,分布式构建全天候、广流域覆盖、实时、在线的水质检测监测系统,掌握区域内水质安全与否信息状态,实现污染早期检测预警,最终建立能够满足地表水体广域覆盖、零星分布特点的水环境检测与监测系统。

参考文献 (References) :

[1] 张风彩,焦二虎. 浅析水质监测新技术的应用[J]. 治淮,2015 (1):62 – 63.
Zhang F C, Jiao E H. Analysis on the application of new water

quality monitoring technology [J]. *Harnessing the Huaihe River*, 2015 (1): 62 - 63.

[2] 张伟天. 松花江流域水污染防治方略 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.

Zhang W T. Water pollution prevention and control strategy of Songhua River catchment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.

[3] 张 旭. 水体污染及监测分析方法研究 [J]. *技术与市场*, 2012, 19 (6): 257.

Zhang X. Research on water pollution and monitoring analysis method [J]. *Technology and Market*, 2012, 19 (6): 257.

[4] 张祥琼, 刘 波, 张凌云. 电化学分析法在水质分析与监测中的应用综述 [J]. *城镇供水*, 2018 (1): 31 - 35.

Zhang X Q, Liu B, Zhang L Y. Summary of application of electrochemical analysis method in water quality analysis and monitoring [J]. *Journal of China Urban Water Association*, 2018 (1): 31 - 35.

[5] 范玉国, 李婉琳, 杨升洪, 等. 生物传感器技术在水质监测中的应用 [J]. *环境与发展*, 2019, 31 (12): 76 - 79.

Fan Y G, Li W L, Yang S H, et al. Application of biosensor technology in water quality monitoring [J]. *Environment and Development*, 2019, 31 (12): 76 - 79.

[6] 唐 平. 基于紫外 - 可见光谱法的水质检测数据处理方法研究 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2018.

Tang P. Research on data processing method of water quality detection based on UV - Vis Spectroscopy [D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2018.

[7] 向 俊, 尚云海. 离子色谱法在水质分析中的应用研究进展 [J]. *环境与发展*, 2014, 26 (6): 95 - 97.

Xiang J, Shang Y T. Research progress of application of Ion Chromatography to water quality analysis [J]. *Environment and Development*, 2014, 26 (6): 95 - 97.

[8] 严 冬, 曾祥程, 宋娟娥, 等. 电感耦合等离子体质谱测定水体中可溶性 65 种元素 [J]. *环境化学*, 2014, 33 (8): 1418 - 1421.

Yan D, Zeng X C, Song J E. Determination of soluble 65 elements in water by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33 (8): 1418 - 1421.

[9] 刘阳春, 郑泽根. 荧光分析法在水体污染监测中的应用 [J]. *重庆建筑大学学报*, 2003 (5): 57 - 60.

Liu Y C, Zheng Z G. Application of fluorescence analysis in mensuration of water pollution [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2003 (5): 57 - 60.

[10] 周昆鹏, 白旭芳, 毕卫红. 荧光光谱法检测水质 COD 时温度、浊度、pH 的影响分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39 (4): 1097 - 1102.

Zhou K P, Bai X F, Bi W H. The Temperature, Turbidity and pH impact analysis of water COD detected by fluorescence spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39 (4): 1097 - 1102.

[11] 李恢宏. 近红外光谱的水质总磷检测系统 [D]. 武汉: 中南民族大学, 2016.

Li H H. Detection system of the total phosphorus in water based on near infrared spectroscopy [D]. Wuhan: South - Central University for Nationalities, 2016.

[12] 何金成, 杨祥龙, 王立人, 等. 近红外光谱法测定废水化学需氧量 [J]. *浙江大学学报 (工学版)*, 2007 (5): 752 - 755, 783.

He J C, Yang X L, Wang L R, et al. Determination of chemical oxygen demand in wastewater by near - infrared spectroscopy [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2007 (5): 752 - 755, 783.

[13] 王 燕, 李和平, 陈 娟, 等. 拉曼光谱在水质分析中的应用进展 [J]. *地球与环境*, 2014, 42 (2): 260 - 264.

Wang Y, Li H P, Chen J, et al. Progress in the application of Raman spectroscopy to water quality analysis [J]. *Earth and Environment*, 2014, 42 (2): 260 - 264.

[14] 濮文虹, 刘光虹, 喻俊芳. 水质分析化学 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2004.

Pu W H, Liu G H, Yu J F. Water quality analytical chemistry [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2004.

[15] 谢 欢, 童小华. 水质监测与评价中的遥感应用 [J]. *遥感信息*, 2006 (2): 67 - 70, 75.

Xie H, Tong X H. Application of remote sensing techniques in monitoring and assessing water quality [J]. *Remote Sensing Information*, 2006 (2): 67 - 70, 75.

[16] 姚 伟. 基于遥感的水体悬浮物含量变化研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

Yao W. Study on suspended sediment concentration change by remote sensing [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.

[17] 闻建光. 太湖水体叶绿素 a 遥感监测模型研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2005.

Wen J G. Study on remote sensing monitoring model of water Chlorophyll - a in Taihu [D]. Changchun: Jilin University, 2005.

[18] 段洪涛, 张 柏, 宋开山, 等. 查干湖叶绿素 a 浓度高光谱定量模型研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27 (3): 503 - 507.

Duan H T, Zhang B, Song K S, et al. Hyperspectral remote sensing of Chlorophyll - a in the Chagan Lake, China [J]. *Environmental Science*, 2006, 27 (3): 503 - 507.

[19] 朱小花. 鄱阳湖黄色物质光学特性的初步研究 [J]. *华夏地理*, 2016, (9): 161 - 162.

Zhu X H. Preliminary Study on the optical properties of the yellow matter in Poyang Lake [J]. *National Geographic*, 2016, (9): 161 - 162.

[20] 孙德勇, 李云海, 王 桥, 等. 利用高光谱数据估算太湖水体 CDOM 浓度的神经网络模型 [J]. *武汉大学学报 (信息科学版)*, 2009, 34 (7): 851 - 855.

Sun D Y, Li Y M, Wang Q, et al. Remote sensing retrieval of CDOM concentration in Lake Taihu with Hyper - spectral data and neural network model [J]. *Geomatics and Information Science of Wuhan University*, 2009, 34 (7): 851 - 855.

[21] Ogura N O M, Marumo R. Ultraviolet absorbance of sea waters of Tokyo Bay, Sagami Bay and off - shore waters in the Western Pacific [J]. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 1965, 21 (6): 237 - 244.

[22] Caruso S C, Bramer H C, Hoak R D. The analysis of trace constituents in water by spectroscopic methods [M]. Chicago: Springer US, 1968.

[23] Edzwald J K. Coagulation in drinking water treatment: Particles, Organics and Coagulants [J]. *Water & Technology*, 1993, 27 (11): 21 - 35.

- [24] Abulkibash A M, Fraihat S M. Sequential injection spectrophotometric determination of Cyanide[J]. Journal of Flow Injection Analysis, 2007, 24(1): 17.
- [25] Yuan D, Fu D, Wang R, et al. Rapid determination of chromium (VI) in electroplating waste water by use of a spectrophotometric flow injection system[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2008, 71(1): 276–279.
- [26] Rajesh N, Manikandan S. Spectrophotometric determination of lead after preconcentration of its diphenylthiocarbazone complex on an Amberlite XAD-1180 column[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2008, 70(4): 754–757.
- [27] Li J, Tao T, Li X B, et al. A spectrophotometric method for determination of chemical oxygen demand using home-made reagents[J]. Desalination, 2009, 239(1–3): 139–145.
- [28] Faber B G P E P. A compact portable flow analysis system for the rapid determination of total phosphorus in estuarine and marine waters[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 674(2): 117–22.
- [29] Eskandari H, Shariati M R. Dodecylbenzene sulfonate-coated magnetite nanoparticles as a new adsorbent for solid phase extraction-spectrophotometric determination of ultra trace amounts of ammonium in water samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 704(1–2): 146–153.
- [30] 杨孝容. 双波长等吸收分光光度法测定 COD[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(2): 177–180.
- Yang X R. Determination of COD by dual-wavelength equivalent absorbance spectrophotometry[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(2): 177–180.
- [31] 梁康甫, 杨慧中. 双波长浊度补偿法测定水中总磷[J]. 中国给水排水, 2016, 32(16): 115–118.
- Liang K P, Yang H Z. Determination of total Phosphorus in water by dual wavelength turbidity compensation method[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(16): 115–118.
- [32] 赖永忠, 王亮根. 两种双波长法用于减小浊度对废水中六价铬测定结果的影响[J]. 化学工程师, 2012, 26(10): 27–30, 35.
- Lai Y Z, Wang L G. Influence on test results of reduce the turbidity of wastewater of Cr(VI) by two kinds of dual wavel[J]. Chemical Engineer, 2012, 26(10): 27–30, 35.
- [33] 江虹, 庞向东, 洪敬, 等. 多波长褪色光度法测定鲜柠檬中的柠檬酸[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(4): 228–231.
- Jiang H, Pang X D, Hong X, et al. Determination of citric acid in the fresh lemon by multi-wavelength color fading spectrophotometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(4): 228–231.
- [34] 乔元彪, 杜子平. 比光谱-导数-紫外分光光度法同时测定水中苯酚和苯胺[J]. 分析化学, 1999(5): 618.
- Qiao Y B, Du Z P. Simultaneous determination of phenol and aniline in water by ratio spectrum-derivative-ultraviolet spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1999(5): 618.
- [35] 徐本明, 毕同香. 多波长吸收度比值差法的研究与应用[J]. 药学学报, 1989(5): 360–365.
- Xu B M, Bi T X. Study on multiwavelength absorbance ratio difference spectrophotometry and its application[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1989(5): 360–365.
- [36] 张素华, 郭森. 电镀废液中铁、铜、铬、镍离子的光度法快速分析[J]. 材料保护, 2015, 48(12): 66–67, 9.
- Zhang S H, Guo M. Rapid photometric analysis of valuable metal Ions of Iron, Copper, Chromium, Nickel in electroplating Water[J]. Materials Protection, 2015, 48(12): 66–67, 9.
- [37] Vanloot P, Branger C, Margaillan A, et al. On-line solid-phase extraction and multisyringe flow injection analysis of Al(III) and Fe(III) in drinking water[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2007, 389(5): 1595–1602.
- [38] Belén E, Ramírez C, María P, et al. Determination of bioavailable soluble arsenic and phosphates in mine tailings by spectrophotometric Sequential Injection Analysis[J]. Talanta, 2009, 78(3): 1069–1076.
- [39] Ayala A, Leal L O, Ferrer L, et al. Multiparametric automated system for sulfate, nitrite and nitrate monitoring in drinking water and wastewater based on sequential injection analysis[J]. Microchemical Journal, 2012(100): 55–60.
- [40] 吕杨华. 基于分光光度法的多参数在线水质监测仪的研究与设计[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- Lü Y H. Research and design of an online multi-parameter water quality analyzer based on spectrophotometric method[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [41] 卢欣春, 袁颖华, 熊欣, 等. 微型分光光度计在多参数水质在线分析仪中的应用[J]. 光学与光电技术, 2019, 17(5): 36–41.
- Lu X C, Yuan Y H, Xiong X, et al. Application of a micro spectrophotometer in On-line multi-parameter water quality monitoring system[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2019, 17(5): 36–41.
- [42] Broeke J V D, Langergraber G, Weingartner A. On-line and in situ UV/Vis spectroscopy for multi-parameter measurements: A brief review[J]. Spectroscopy Europe, 2006, 18(4): 3–4.
- [43] Chevakiadagarn P. BOD₅ estimation by using UV absorption and COD for rapid industrial effluent monitoring[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2007, 131(1–3): 445–450.
- [44] 穆秀圣. UV 全光谱法在线水质测量仪的技术研究与实现[D]. 成都: 电子科技大学, 2009.
- Mu X S. Technical research and realization of online water quality measuring instrument by UV full spectrum method[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2009.
- [45] 武尚智. 基于紫外-可见光光谱的水质监测预警方法与设备研发[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- Wu S Z. Method and device development of water quality monitoring and early warning based on UV-Vis spectra[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [46] 赵友全, 顾建, 王慧敏. 基于脉冲氙灯的 UV 水质监测技术研究[C]//全国第 20 届光谱仪器与分析监测学术研讨会论文集. 2013: 53–59.
- Zhao Y Q, Gu J, Wang H M. Research on UV water quality monitoring technology based on pulsed xenon lamp[C]//Proceedings of the 20th National Symposium on Spectroscopic Instruments and Analysis and Monitoring. 2013: 53–59.
- [47] 刘娟. 基于无线传感网络的分布式紫外-可见光谱水质 COD 监测系统设计与实现[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- Liu J. Design and implementation of the distributed water quality COD monitoring system based on wireless sensor networks and UV

- Vis spectroscopy[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.

[48] 陈松柏. 基于微型光谱仪的多参数水质检测仪应用软件设计与实验[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.

Chen S B. Software design and experiment of Multi - parameter water quality monitoring system based on Micro - spectrometer[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.

[49] 魏康林. 基于微型光谱仪的多参数水质检测仪关键技术研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.

Wei K L. Study on key technologies of multi - parameter water quality detecting instrument based on micro spectrometer [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.

[50] 于志强. 多参数水质检测仪测控系统优化设计与实验[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.

Yu Z Q. Measurement and control system optimal design and experiment of multi - parameter water quality monitor[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.

[51] 周苏怡. 基于微型光谱仪的多参数水质检测仪自检系统设计与实验[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.

Zhou S Y. Design and experiment of self - check system for multi - parameter water quality detector based on micro spectrometer[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.

[52] 田 鹏. 多参数水质监测仪测控系统设计与实现[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.

Tian P. Design and implementation of a control and measurement system for multi - parameter water quality monitor [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.

[53] Wei K L, Wen Z Y, Guo S B. The design and experiment of multi - parameter water quality monitoring microsystem based on MOEMS microspectrometer[J]. Spectroscopy & Spectral Analysis, 2012, 32 (7): 2009 - 2014.

[54] Sarrauga M C, Paul A, Alves M M, et al. Quantitative monitoring of an activated sludge reactor using on - line UV - visible and near - infrared spectroscopy[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395 (4): 1159 - 1166.

[55] Thomas O, Theraulaz F, Domeizel M, et al. UV spectral deconvolution: A valuable tool for waste water quality determination[J]. Environmental Technology Letters, 1993, 14 (12): 1187 - 1192.

[56] Dias A M A, Moita I, Páscoa R, et al. Activated sludge process monitoring through in - situ NIR spectral analysis[J]. Water Science & Technology, 2008, 57 (10): 1643 - 1650.

[57] 武晓莉, 李艳君, 吴铁军. 用于紫外光谱水质分析的 Boosting - 偏最小二乘法[J]. 分析化学, 2006, 34 (8): 1091 - 1095.

Wu X L, Li Y J, Wu T J. A Boosting - partial least squares method for ultraviolet spectroscopic analysis of water quality[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34 (8): 1091 - 1095.

[58] Langergraber G, Fleischmann N, Hofstadter F. A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater[J]. Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research, 2003, 47 (2): 63 - 71.

[59] Fogelman S, Zhao H, Blumenstein M. A rapid analytical method for predicting the oxygen demand of wastewater[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386 (6): 1773 - 1779.

[60] Singh K P, Basant N, Gupta S. Support vector machines in water quality management[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 703 (2): 152 - 162.

Research progress on online monitoring technologies of water quality parameters based on ultraviolet - visible spectra

CHEN Jie^{1,2}, ZHANG Lifu², ZHANG Linshan², ZHANG Hongming², TONG Qingxi²

(1. China Aero Geophysical Survey and Remote Sensing Center for Natural Resources, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Remote Sensing Science, Aero Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: The spectral analysis method can be used to qualitatively and quantitatively research water quality parameters using the characteristics that the molecules or ions of substances in the solution can absorb the full spectrum of ultraviolet - visible light. It enjoys the advantages such as high detection speed, low cost, in - situ measurement, no secondary pollution, and the simultaneous online monitoring of multiple water quality parameters. Based on the statement of the theoretical basis of water quality spectrum analysis, this paper systematically analyzes the principles and characteristics of various measurement methods. By comparing domestic and foreign full - spectrum water quality online monitoring devices, this paper points out the key technological difficulties in the establishment of high - precision online inversion models of water quality parameters and further proposes the development trends of multi - parameter online monitoring systems of water quality using the spectral analysis method. Therefore, this paper will provide a reference for the research on water environment monitoring technologies and the development of instruments for water quality parameter detection based on the theories of spectral analysis.

Keywords: hyperspectral; spectral analysis; water quality parameters; online monitoring

(责任编辑: 李 瑜)