

文章编号 1004-924X(2009)03-0525-06

# 水中总氮的无损快速分析

刘宏欣<sup>1,2</sup>, 张 军<sup>3</sup>, 王伯光<sup>4</sup>, 卢 锴<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039;  
3. 暨南大学 理工学院 光电工程系, 广东 广州 510632; 4. 暨南大学 理工学院 环境工程系, 广东 广州 510632)

**摘要:**在空气背景下使用不同光程石英样品池(1、2、4 mm)采集了55个自然水样近红外光谱(NIRS),并应用逐步多元线性回归(SMLR)和偏最小二乘(PLS)方法对水样的总氮(TN)含量进行回归分析,建立相应的定量分析模型。实验结果表明:样品池为1 mm时,模型的TN分析值与国标法得到的标准值相关性最高,达到0.97,在显著性水平 $>0.05$ 的条件下对近红外光谱分析法与国标法的测定结果进行 $t$ -检验,二者无显著差异。结果表明,使用近红外光谱分析法不需任何化学试剂,检测时间短,能够实现水样总氮指标的无损快速分析,并且可以为进一步开发研制总氮在线自动监测系统提供参考。

**关键词:**总氮;近红外光谱;无损分析;水质监测

**中图分类号:**O657.33;O613.61 **文献标识码:**A

## No-chemical monitoring and fast analysis on total nitrogen in water

LIU Hong-xin<sup>1,2</sup>, ZHANG Jun<sup>3</sup>, WANG Bo-guang<sup>4</sup>, LU E<sup>1</sup>

(1. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,*  
*Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;*

3. *Department of Electro-optical Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China;*

4. *Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)*

**Abstract:** The Near Infrared Spectroscopy (NIRS) of 55 natural water samples were collected by a PbS detector with 8 nm resolution at wavelengths from 400 nm to 2 500 nm in air background and three quartz sample cells in thickness of 1 mm, 2 mm and 4 mm respectively were used to investigate the effect of different optical path difference. The nitrogen concentrations were measured by the Chinese National Standard Method (NSM), and the value of TN is used as the standard. The calibration models of the NIRS were established with Stepwise Multiple Linear Regression (SMLR) and Partial Least-squares (PLS) to analyze the TN concentration. Experimental results show that the correlation coefficient of the calibration model is 0.97 when the sample cell is 1 mm, and the Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) is 0.490 mg/L. In order to validate the feasibility of the NIRS

收稿日期:2008-04-08;修订日期:2008-07-22.

基金项目:广东省科技厅资助项目(No. 2006B36702002)

method for TN measurement of water, the results of the NIRS method and NSM method have been compared to each other by *t*-test. The experimental results demonstrate that there is no significant difference between the NIRS method and the NSM by *t*-test on the condition of the significance level greater than 0.05; The NIRS method is promising for detecting TN in waters and wastewaters. Moreover, because of the strong influence of the water absorbance, 1 mm thickness sample cell is more suitable for near infrared spectral analysis of TN.

**Key words:** total nitrogen; Near Infrared Spectroscopy(NIRS); on-line chemical monitoring; water monitoring

## 1 引言

由于氮、磷等营养物质经由各种途径进入湖泊、河流、海湾等缓流水体,引起的水体富营养化现象已经成为当今的重大环境问题之一<sup>[1-2]</sup>。为了保护水资源,控制水体的富营养化,我国已将水的总氮含量(TN)列为正式的环境监测项目,制订了环境质量和污水排放标准,作为水质评价的重要指标。传统的总氮监测方法测量周期比较长,手工操作复杂,且容易产生偶然误差,不能实时全面确切地掌握湖泊的水质状况及其异常变化,从而不能达到实时监测的目标<sup>[3]</sup>。

近红外光谱法是 20 世纪 90 年代以来发展最快、最引人注目的光谱分析技术,它测试时间短,能实时反映被测对象状态;不需对样品预处理,可直接进行测定,适合现场检测;不消耗化学试剂;几乎所有有机物的主要结构和组成都可以在它们的近红外光谱中找到信号,且谱图稳定。因此,近红外光谱法在国民经济的各个领域广泛应用<sup>[4-9]</sup>。近年来,近红外光谱在环境尤其是水质方面也得到应用。Wang-Y 等人<sup>[10]</sup>利用卫星遥感监测深圳水库水质的变化,用近红外/可见光谱测量与实地标准方法测量相比较,测得总有机碳含量(TOC)、生化需氧量(BOD)和化学需氧量(COD)值有较高的相关性;何金成、杨祥龙等人<sup>[11]</sup>为快速确定废水的污染程度,研究了运用近红外光谱法测量废水化学需氧量(COD)的可行性。美国的 Stephens-AB 等人<sup>[12]</sup>用近红外/可见光谱建立了 BOD5 快速测量的预测模型。

为了连续、在线、快速地了解水质的真实情况,本课题组探索出了一种分析快速、无化学试剂污染、操作简便的 TN 检测方法。从实际水样的

近红外光谱分析入手,研究了水样的 TN 含量与水样的近红外光谱之间的对应关系,建立了近红外光谱分析无损快速检测水样 TN 的新方法,同时分析了这种新方法的测量精度,在完善水和废水检测分析方法的同时,对提高我国水质监测的监测水平具有重大意义。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与样品

本实验所使用的仪器为:北京普析 TU-1901 紫外可见分光光度计,丹麦 FOSS 公司的 XDS 光栅型近红外光谱仪;所采用的样品为国家环境保护总局标准样品研究所硝酸盐氮标准液以及分别在雨期和枯水期所采集的广州市内不同地段的珠江水、鱼塘、池塘、湖泊的共 55 个地表水水样。

### 2.2 实验方法

为了客观、正确评价光谱分析和实验室分析之间的差异,在遵循国标分析方法的基础上,本实验对水样的预处理方式进行了统一,以保证水样的一致。具体做法:由于水样中存在的悬浮物对光谱分析干扰最为显著<sup>[13]</sup>,因此对被检测的水样做了前期预处理,即在测定之前将水样经过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,从而有效去除水中悬浮颗粒的干扰。将过滤后的水样一分为二,一份按国标方法在实验室分析测定其 TN 含量,并作为标准值;另一份使用近红外光谱仪采集水样的近红外光谱。

#### 2.2.1 国标法测量 TN 含量

采用实验室国家标准分析方法:碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(GB11894-89),其分析原理是在 60  $^{\circ}\text{C}$  以上碱性水溶液中,过硫酸钾分解产生硫酸氢钾和原子态氧,分解出的原子态氧在 120~124  $^{\circ}\text{C}$  下不仅可将水样中氨氮和亚硝酸盐

氮氧化为硝酸盐氮,同时可将水样中大部分有机氮化合物氧化为硝酸盐氮,而后用紫外分光光度计分别在 220 nm 和 275 nm 处测定其吸光度  $A_{220}$  和  $A_{275}$ ,按  $A = A_{220} - 2A_{275}$  计算硝酸盐氮的吸光度  $A$ ,从而计算出总氮的含量。

### 2.2.2 近红外光谱采集

使用 FOSS-XDS 光谱仪对水样进行光谱扫描,实验室处于恒温状态 ( $25 \pm 1$ ) °C,光谱采集范围为 400~2 500 nm,光谱宽度为 8 nm,探测器为 PbS。为了了解光程对测量结果的影响,实验过程中每个水样进行不同光程的多次扫描,光程分别为 1、2 和 4 mm。每一个水样光谱均扫描 32 次透射光谱并自动求其平均光谱。在近红外光谱的整个采集过程中,水样不添加任何试剂,也不需加热加压,并且每一个水样光谱的采集时间不到 1 min。

图 1 为某水样在 1、2 和 4 mm 的光程下光谱图中吸光度 < 2 的部分。由图 1 可以看出,实验中所用样品池光程越长,水样对光的吸收越强,甚至达到饱和状态。因此,由于吸光度的饱和,没有使用光程更长的样品池。

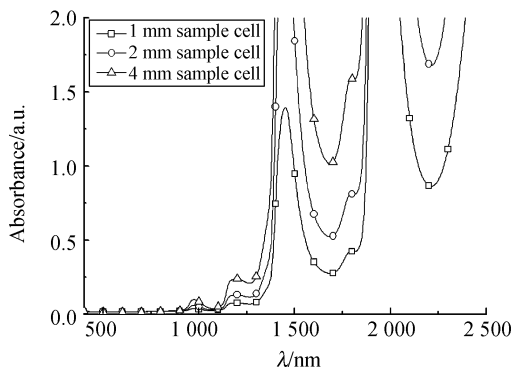


图 1 水样在不同光程时的光谱图

Fig. 1 NIR spectra of different sample cells

## 3 结果与讨论

### 3.1 定量分析模型的建立

对样品的某一成分而言,吸光度与浓度之间并不是简单的线性关系,简单地使用朗伯-比尔定律会产生较大计算误差<sup>[14]</sup>。一般应用逐步多元

线性回归(SMLR)、主成分回归(PCR)和偏小二乘法(PLS)等化学计量学的方法建立待测指标与光谱数据之间的定量分析模型,再使用该模型对未知样品中的有关成分含量进行预测。

本实验分别使用 SMLR 与 PLS 方法,选择有效且最佳的特征波长范围,从而避免了近红外光谱数据通常存在的波峰重叠严重和共线现象引起的误差,提高预测精度。在分析过程中,分别对用不同光程样品池得到的光谱,使用不同化学计量学方法建立的定标分析模型进行比较。

### 3.2 定量分析模型的评价

本文采用内部交叉验证检验定标和校正结果,考察所建立的定量分析模型的性能。内部交叉验证就是随机从测定样品组中去掉一个样品,以其它剩余样品建立定量分析模型预测去掉的这个样品;依次类推,最后就可以得到一组交叉验证值,以此来考察所建立的定量分析模型的性能<sup>[15]</sup>。因此建立模型后,使用内部交叉验证对模型进行检验,主要考察交叉验证值与标准值之间的相关系数  $R$  和均方差 RMSECV。其计算公式分别为:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (\text{Differ}_i)^2}{\sum (y_i - y_m)^2}},$$

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum (\text{Differ}_i)^2}{M}},$$

其中,  $\text{Differ}_i$  为第  $i$  个样品的标准值和交叉验证值之差;  $y_i$  为第  $i$  个样品的标准值;  $y_m$  为所有样品标准值的平均值;  $M$  为样品数。在模型优化时,对同一样品集的同组分  $R$  越大, RMSECV 越小,即算法所提取的光谱信息与分析组分的相关性越好,得到的模型越好。

#### 3.2.1 光程对模型的影响

根据实验所得的数据,分别使用 SMLR 与 PLS 方法,对不同光程下的水样建立近红外光谱与 TN 标准值间的定量分析模型,模型所得水样 TN 的交叉验证值与国标法标准值之间的相关系数  $R$ 、校正均方根误差 RMSEC、交互验证均方根误差 RMSECV 如表 1 所示。从表中可以看出,

光程的大小对预测结果有直接的影响,1 mm 光程校正模型的相关系数都在 0.96 以上,均方根误

差也最小,可见采用近红外光谱分析测定水样 TN 时,光程选为 1 mm 最佳。

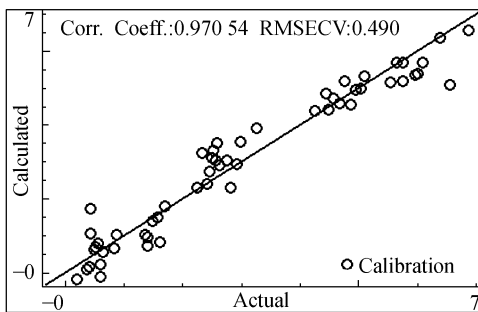
表 1 SMLR 与 PLS 对不同光程光谱数据建模的定标和校正结果

Tab. 1 Calibration and validation results of different sample cells by SMLR and PLS

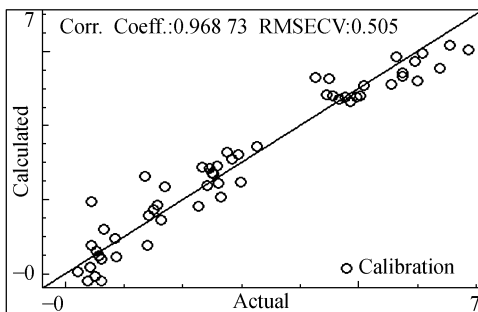
		Calibration(定标)		Validation(校正)	
		R	RMSEC	R	RMSECV
SMLR	1 mm	0.974 44	0.457	0.970 54	0.490
	2 mm	0.955 20	0.602	0.949 24	0.640
	4 mm	0.901 08	0.882	0.889 37	0.932
PLS	1 mm	0.985 30	0.348	0.968 73	0.505
	2 mm	0.980 19	0.403	0.954 34	0.608
	4 mm	0.971 48	0.482	0.939 11	0.704

### 3.2.2 算法对模型的影响

图 2 是 1 mm 光程样品池水样光谱分别使用 SMLR 与 PLS 方法的定量分析模型交互验证相



(a)



(b)

图 2 1 mm 光程样品池所采集光谱 SMLR(a)与 PLS (b)建模分析值与标准值的相关性

Fig. 2 Relativity of actual and calculated results using 1 mm sample cell by SMLR(a) and PLS (b)

关性图。从表 1 和图 2 可以看出,使用 1 mm 样品池时,PLS 的定标结果比 SMLR 好,但是 SMLR 的交叉验证结果要比 PLS 好,由于使用交叉验证来考察所建立的定量分析模型的性能,因此使用 1 mm 样品池时,SMLR 的交叉定量分析模型要比 PLS 的好。但是由表 1,使用 PLS 算法所得的结果在使用 2 mm 和 4 mm 光程样品池时胜过使用 SMLR 所得的结果。因此,本文认为,SMLR 与 PLS 的选择取决于实际检测时所处环境及检测仪器的光谱分光类型。

### 3.3 t 检验分析

本文用  $t$ -检验对近红外光谱法与国标法进行显著性水平  $>0.05$  的检验。分别将使用 SMLR 与 PLS 的定量分析模型的测定结果与国标法的测定结果相减得差数  $X$ ,然后乘方得  $X^2$ ,求出差数的平均值  $\bar{X}$ 、标准偏差  $S$  与平均标准偏差  $S_X$ ,由此而求得  $t$  值,与  $t_{0.05(54)}$  做比较,判断其可比性。计算公式如下:

$$S = \sqrt{\frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n-1}}, S_X = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$$\bar{X} = \frac{\sum x}{n}, t = \frac{|\bar{X} - 0|}{S_X}$$

当  $t < t_{0.05(54)}$  时,两种方法可比性好,无显著性差异。对于本实验所得的数据,通过计算,其结果如表 2 所示。由  $t$ -分布双侧临界值表,查得  $t_{0.05(54)} = 2.000$ 。从此可见,无损法与国家标准方法相比  $t < t_{0.05(54)}$ ,表明近红外光谱法的分析结果与国标法测定结果无显著性差异,方法可比性好。

表2 1 mm 光程 SMLR 和 PLS 模型分析值与标准值的  $t$ -检验结果Tab.2  $t$ -test results between actual and calculated results by SMLR and PLS with 1 mm sample cell

	$\sum X^2$	$\sum X$	$\bar{X}$	S	$S_X$	$t$
SMLR	13.007 3	-0. 3	-0.010 9	0.490 79	0.066 18	0.164 8
PLS	14.717 7	0.59	0.024 55	0.521 95	0.070 38	0.304 8

## 4 结 论

本文从水样的近红外光谱分析入手,建立了水质 TN 近红外光谱无损分析检测方法,通过比较分析水质总氮国标检测法检测结果与近红外光谱分析结果,可以得到二者的相关性达到 0.97,并且在显著性水平  $>0.05$  的条件下无显著性差

异。通过对采集光谱时水样不同光程的比较研究,发现采用近红外光谱分析测定水样 TN 时,光程选为 1 mm 最佳。因此可以得出结论:近红外光谱法不需任何的化学试剂,从而有效避免了二次污染,并且检测时间短,可以真正实现水样总氮指标的无损快速监测,对进一步开发总氮在线自动监测系统,提高我国水质监测技术水准具有重大意义。

## 参考文献:

- [1] 程丽巍,许海,陈铭达,等. 水体富营养化成因及其防治措施研究进展[J]. 环境保护科学,2007,33(1):18-21.  
CH LW, XU H, CHEN MD, *et al.*. Review on causes of Eutrophication of water body and its control measure [J]. *Environmental Protection Science*, 2007,33(1):18-21. (in Chinese)
- [2] BOERS P C M. Nutrient Emissions from Agriculture in the Netherlands Causes and Remedies[J]. *Water Science and Technology*,1996,33(4-5):183-190.
- [3] 张丰如,何江. 微波消解-紫外分光光度法测定水中总氮[J]. 分析测试学报,2006,25(3):112-114.  
ZHANG F R, HE J. Determination of Total Nitrogen in water by microwave digestion-UV spectrophotometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2006,25(3):112-114. (in Chinese)
- [4] 许广通,袁洪福,陆婉珍. 现代近红外光谱技术及应用进展[J]. 光谱学与光谱分析,2000,20(2):134-142.  
XU G T, YUAN H F, LU W ZH. Development of modern near infrared spectroscopic techniques and its applications [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000,20(2):134-142. (in Chinese)
- [5] 陈洁梅,潘涛,陈星旦. 二阶导数光谱预处理在用 FTIR/ATR 方法定量测定葡萄糖-6-磷酸和果糖-6-磷酸中的应用[J]. 光学精密工程,2006,14(1):1-7.  
CHEN J M, PAN T, CHEN X D. Application of second derivative spectrum prepares in quantification measuring glucose-6-phosphate and fructose-6-phosphate using a FTIR/ATR method [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006,14(1):1-7. (in Chinese)
- [6] 陈华才,吕进,陈星旦,等. 基于径向基函数网络的茶多酚总儿茶素近红外光谱检测模型的研究[J]. 光学精密工程,2006,14(1):58-62.  
CHEN H C, LV J, CHEN X D, *et al.*. Near infrared spectroscopic model for determinating total catechins in tea polyphenol powder based on radical basis function network [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006,14(1):58-62. (in Chinese)
- [7] 黄英华,乐焕龙,傅宜磊,等. 注射用奥美拉唑钠水分含量的近红外漫反射光谱法测定[J]. 中国医药工业杂志,2005,36(6):354-356.  
HUANG Y H, LE H L, FU Y L, *et al.*. Determination of water content in omeprazole sodium for injection by near infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Pharmaceuticals*, 2005,36(6):354-356. (in Chinese)
- [8] 郑咏梅,张军,陈星旦,等. 短波近红外光谱的整粒小麦蛋白质 PLS 方法的定量分析[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(9):1047-1049.  
ZHENG Y M, ZHANG J, CHEN X D, *et al.*. The PLS analysis with short wave near infrared of whole wheat for protein[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004,24(9):1047-1049. (in Chinese)
- [9] 丁海泉,卢启鹏,朴仁官,等. 土壤有机质近红外光谱分析组合波长的优选[J]. 光学精密工程,2007,15(12):1946-1951.

DING H Q, LU Q P, PIAO R G, *et al.* Optimum choice of combination wavelengths in near infrared analysis for soil organic matter[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(12):1946-1951. (in Chinese)

- [10] WANG Y P, XIA H, FU J M, *et al.*. Water quality change in reservoirs of Shenzhen, China: detection using LANDSAT/TM data[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 328:195-206.
- [11] 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, 41(5):752-756.  
HE J CH, 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, 41(5):752-75. (in Chinese)
- [12] STEPHENS A B, WALKER P N. Near-infrared spectroscopy as a tool for real-time determination

of BOD<sub>5</sub> for single source samples[J]. *Transactions of the ASAE*, 2002, 45(2):451-458.

- [13] THOMAS O, CONSTANT D. Trends in optical monitoring[J]. *Water science and Technology*, 2004, 49(1):1-8.
- [14] MCSHANE M J, CAMERON B D, COTE G L, *et al.*. Improving complex near-IR calibrations using a new wavelength selection algorithm [J]. *Apply Spectroscopy*, 1999, 53(12):1575-1381.
- [15] 肖昕, 谢新华, 毛兴学, 等. 用近红外透射光谱技术测定精密蛋白质含量研究[J]. 分析测试学报, 2004, 23(4):43-45.  
XIAO X, XIE X H, MAO X X, *et al.*. Determination of Protein in Milled Rice by Near Infrared Transmittance Spectroscopy [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2004, 23(4):43-45. (in Chinese)

#### 作者简介:



**刘宏欣**(1980—), 女, 辽宁北票人, 2008年于中科院长春光学精密机械与物理研究所获博士学位, 主要从事近红外光谱分析、光谱仪器的搭建及研究。E-mail: liu\_hong\_xin@163.com.



**张 军**(1968—)女, 吉林长春人, 理学博士, 暨南大学理工学院光电工程系副教授, 1990年于中央民族学院获学士学位, 1993年、2005年于中科院长春光学精密机械与物理研究所分别获得硕士和博士学位, 主要从事光谱仪器、医疗仪器、精密仪器的研发、光学系统设计分析及光谱图像分析等多方面的研究开发工作。E-mail: zhangz\_line@sina.com



**王伯光**(1970—)男, 湖南华容人, 副教授, 1993年于中国地质大学获学士学位, 1996年于中科院广州地球化学研究所获得硕士学位, 2002年于北京大学获博士学位, 现为暨南大学理工学院环境工程系副教授, 主要从事环境监测技术、在线监测仪器、环境化学等方面的研究。E-mail: tbongue@jnu.edu.cn

#### 导师简介:



**卢 镒**(1941—), 男, 湖北广水人, 研究员, 1965年毕业于哈尔滨工业大学, 现于中科院长春光学精密机械与物理研究所从事空间光学遥感环境工程研究开发工作。E-mail: lueh222@163.com