

水中油浓度快速测量方法研究

崔志成, 刘文清, 赵南京, 肖雪, 王志刚, 张玉钧, 司马伟昌, 刘建国, 魏庆农

中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 以三维荧光光谱技术结合 PARAFAC 算法研究了水中油浓度的快速测量方法, 重点分析了水中溶解有机物对油浓度测量的影响。以 0# 柴油、腐殖酸为测量样本, 通过改变腐殖酸浓度来模拟自然水体中溶解有机物含量, 研究了腐殖酸中 0# 柴油特征荧光光谱的快速分离方法, 实现了不同腐殖酸浓度下相同浓度 0# 柴油含量的测量, 测量平均误差为 1.67%, 相对标准偏差小于 1.29%。结果表明, 以三维荧光光谱技术结合 PARAFAC 算法能够实现水中大量溶解有机物存在下油浓度的快速测量。

关键词 三维荧光光谱; PARAFAC; 油; 溶解有机物

中图分类号: X832, O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)06-1332-04

引言

随着我国工农业生产的快速发展, 使得江河、湖泊及沿海海域水中油污染状况呈逐年上升趋势, 严重破坏了生态平衡并通过食物链影响着人类健康。因此, 必须对水中油的含量进行测量, 为水体质量控制和治理提供科学依据。

水中油含量的常规监测方法多以现场采样、实验室分析为主, 不能实时、原位地反映出水污染的状况; 近年来, 光谱分析技术正成为主流技术, 逐步被应用到水污染油含量监测中, 已有多位研究学者对不同种类的油荧光光谱特征、分析方法、种类鉴别进行了研究, 指出了利用荧光光谱技术进行水中油含量定性、定量分析的可行性, 并做了大量的实验工作^[1-3]。然而, 水中溶解有机物的含量可以达到几 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 通常高于油的含量^[4]; 在对水中实际的油浓度测量时, 由于油和水中溶解有机物的荧光光谱存在较大范围的重叠, 且相同浓度下油的荧光强度低于溶解有机物的荧光强度, 因此在测量时必须将油的荧光光谱从溶解有机物背景中分离出来, 以扣除溶解有机物对测量油浓度的影响。因此, 本文将三维荧光光谱技术与 PARAFAC 算法相结合, 研究了水中油浓度的快速测量方法, 着重分析了水中溶解有机物对油浓度测量的影响。

1 实验

1.1 样品来源

自然水体中的溶解有机物比较复杂, 为了在实验室进行模拟实验分析, 以腐殖酸替代自然水体中的溶解有机物, 选用市场上购置的 0# 柴油、腐殖酸为分析样品, 配置成已知浓度的待测量样品。

1.2 实验系统

采用荷兰 SKALAR 公司生产的三维荧光成像仪, 型号为: FLUO-IMAGER153。通过扫描激发波长, 记录每一激发波长下的荧光发射光谱, 激发波长: 240~360 nm, 发射波长: 265~580 nm, 其工作原理如图 1 所示。

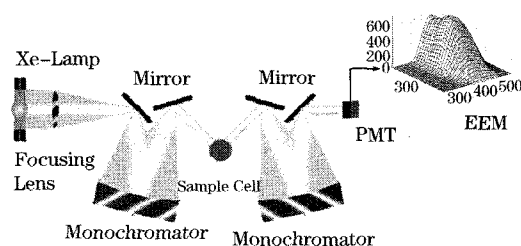


Fig. 1 Schematic diagram of fluorescence spectrum detection system

以氙灯作为激发光源, 激发单色器和发射单色器分别对激发光和发射光进行分光, 同步扫描激发和发射波长, 步长均为 5 nm; 光电倍增管记录不同激发波长下发射荧光强度。计算机根据扫描荧光光谱数据生成以发射波长为 x 轴, 激发波长为 y 轴, 发射荧光强度为 z 轴的三维荧光光谱图, 三维荧光光谱图可进一步转换成三维荧光等高图。

1.3 分析方法

收稿日期: 2007-01-29, 修订日期: 2007-06-16

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性项目(KGCX2-SW-111)资助

作者简介: 崔志成, 1973年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在职博士研究生 e-mail: xiaoxue2254@163.com

采用 PARAFAC(parallel factor analysis)算法进行不同荧光物质的光谱分离,可以从复杂混合成分的三维荧光光谱数据即 EEM(excitation emission matrix)矩阵中分解出它们各自的特征荧光光谱。PARAFAC 算法本质上是对主成分分析的一种推广;在分析时,将由多个 EEM 数据构成的三维阵列分解为 3 个载荷矩阵,通过求解 3 个载荷矩阵,使得拟合残差的平方和最小,然后得出与各组分浓度值相对应的得分值、激发光谱和发射光谱;由得分值与实际浓度之间的线性关系,通过浓度校准后,即可进行未知浓度组分的测量^[5, 6]。本文对 PARAFAC 模型求解采用了交替最小二乘法,实现了分析样品的有效分解。

2 结果与分析

2.1 0# 柴油与腐殖酸荧光光谱

分析前进行 0# 柴油与腐殖酸荧光光谱的测量,得到每种成分的纯荧光光谱。实验中以去离子水为稀释溶剂,在总光谱中将去离子水的荧光光谱扣除后得到 0# 柴油及腐殖酸的荧光光谱,然后利用 PARAFAC 模型对去除背景后的原始光谱进行拟合,得到 0# 柴油及腐殖酸的拟合光谱及 0# 柴油浓度与得分值之间的关系曲线。图 2 和图 3 分别给出了 0# 柴油及腐殖酸的拟合光谱等高线图及 0# 柴油浓度与得分值关系曲线。

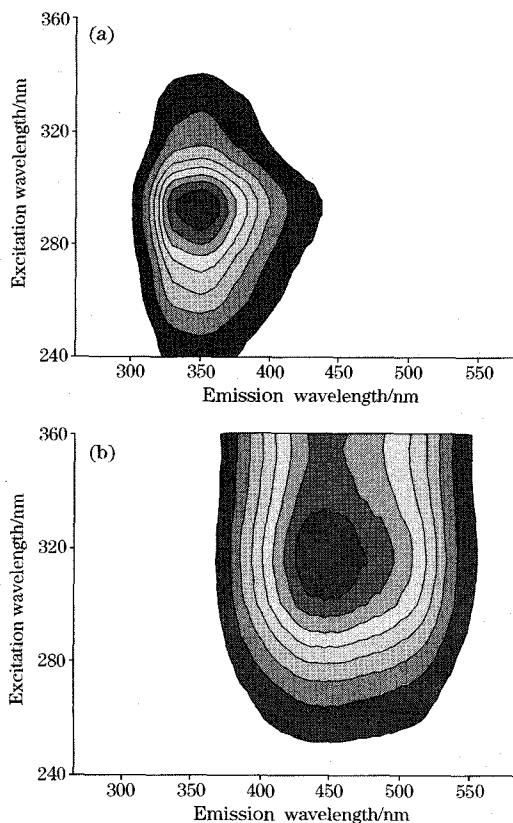


Fig. 2 Fluorescence spectrum of 0# Diesel oil and Humic acid

(a): 0# diesel oil; (b): Humic acid

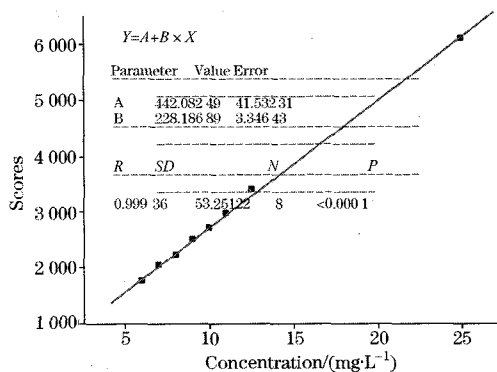


Fig. 3 Curve between the concentration and scores of 0# Diesel oil

从图 2 及图 3 中可以看出,0# 柴油与腐殖酸的荧光光谱存在较大范围的重叠,0# 柴油浓度与其得分值之间基本为一线性关系,拟合相关系数为 0.999 4。因此,根据每种物质的特征荧光光谱,结合各污染物得分值与浓度的关系曲线我们便可进行特性物质的定性、定量分析。

2.2 同一背景下不同浓度 0# 柴油的提取

实验中将已知浓度的 0# 柴油与腐殖酸按一定的比例相混合,按照 2.1 中所述方法扣除背景后利用 PARAFAC 算法进行 0# 柴油与腐殖酸光谱分离与浓度分析,每种样品中腐殖酸浓度均为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,0# 柴油浓度分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,共六种样品。图 4(a)和图 4(b)分别示出了 0# 柴油与腐殖酸的激发光谱和发射光谱。

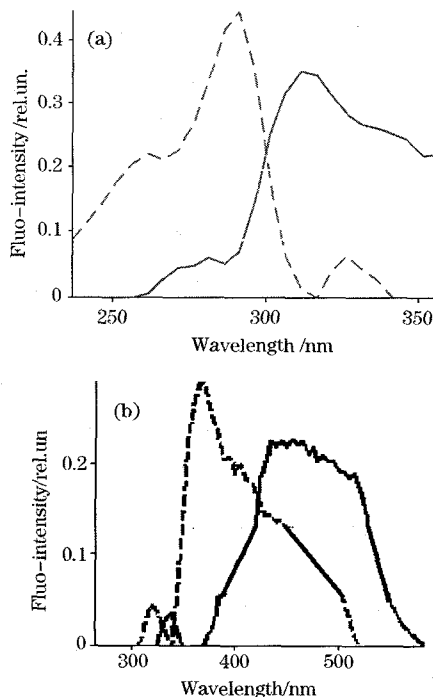


Fig. 4 Excitation-Emission spectrum of 0# diesel oil(broken lines) and Humic acid(solid lines)

(a): Excitation spectra; (b): Emission spectra

在利用 PARAFAC 算法进行光谱分离的计算中,每种物

质的得分值代表了各物质的含量,即得分值正比于物质浓度。因此,图 5 给出了两种物质的得分值随样品变化的关系。

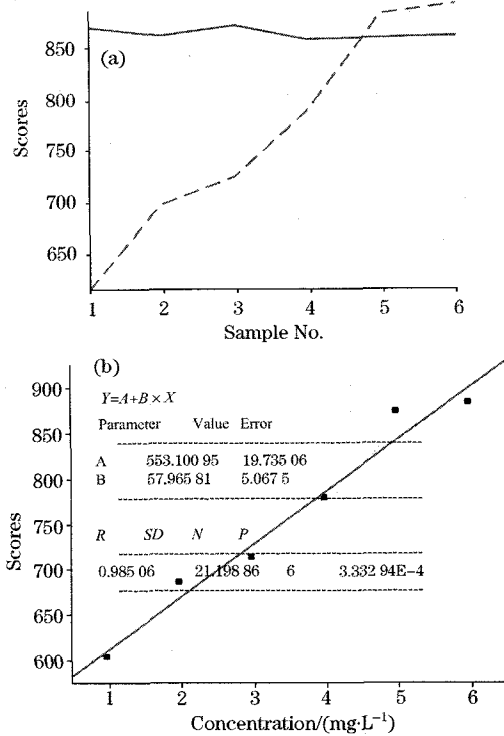


Fig. 5 Relationship between the concentration and scores of 0# Diesel oil at same Humic acid

(a): Scores and sample;

solid line: Humic acid; broken line: 0# diesel oil

(b): Scores and concentration

从图 5(a)可以看出,随着柴油浓度的增大,其得分值随之增加,右图为柴油得分值与浓度的关系曲线,经线性拟合,其相关系数为 0.985 1,即利用 PARAFAC 算法能够将不同浓度的柴油从 2 mg·L⁻¹ 的腐殖酸背景溶液中分离出来。因此,将柴油浓度与得分值之间的关系经校准后,即可用于柴油含量的精确测量。从图 5(a)也可看出,腐殖酸得分值基本不变,最大平均误差为 0.85%,相对标准偏差为 0.65%,这也说明了同一浓度下腐殖酸具有相同的得分值。

2.3 不同背景下相同浓度 0# 柴油的提取

2.2 中我们已将 0# 柴油从腐殖酸的混合溶液中分离出来,并能精确的计算出 0# 柴油的浓度。下面我们进行不同腐殖酸浓度下同一浓度 0# 柴油光谱分离的实验分析,来模拟自然水体中不同含量的溶解有机物对测量油含量的影响。实验时按一定的比例配置 0.05, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 mg·L⁻¹ 的腐殖酸,然后加入浓度为 4 mg·L⁻¹ 的 0# 柴油,即在不同浓度的腐殖酸中,有着相同含量的 0# 柴油。将不同浓度腐殖酸中相同含量的 0# 柴油提取结果如图 6 所示。

从图 6 中可以看出,同一浓度的柴油在不同的腐殖酸中利用 PARAFAC 算法得到了有效的提取,对 8 个不同样品分析得分结果显示,最大平均误差为 1.67%,相对标准偏差为 1.29%。对于所配制的八种不同浓度的腐殖酸,其得分值与

浓度之间的关系经线性拟合,相关系数为 0.996 9。因此,说明了在不同浓度溶解有机物的水体中,对同一浓度的 0# 柴油可以实现测量。

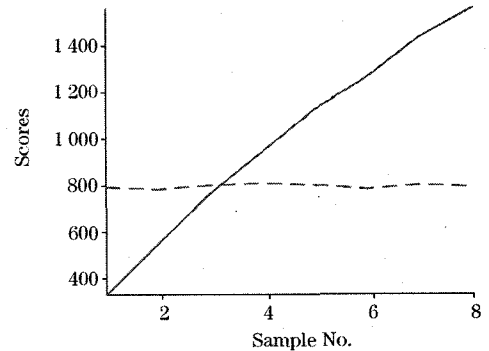


Fig. 6 0# Diesel oil scores at different Humic acid (solid line)

根据上述分析,我们已在不同的背景下对水中的 0# 柴油进行有效的分析。对于江河、湖泊、水库及近海海域油污污染水体的实际测量,某一测量点处水中油浓度及溶解有机物含量在测量短时间内基本为一定值,没有油或背景污染物浓度的梯度变化,能否在此情况下对油污污染的浓度进行测量,也是利用此方法分析的关键。因此,我们利用已知浓度的腐殖酸和 0# 柴油来进行模拟测量,实验配制样品中 0# 柴油浓度为 5 mg·L⁻¹,腐殖酸浓度为 3 mg·L⁻¹。对样品连续测量记录 9 组数据,分析结果如表 1 所示。

Table 1 0# diesel oil scores analyse with the same sample

Measure times	Diesel oil scores	Humic acid scores
1	940.30	1113.60
2	939.80	1116.70
3	927.40	1116.80
4	937.80	1127.50
5	912.60	1100.90
6	926.90	1095.20
7	916.50	1093.30
8	929.00	1127.20
9	926.60	1118.40
Mean	928.54	1112.18
Average err. (Max. %)	1.72	1.70
SD	9.73	12.82
RSD/%	1.05	1.15

从表中可以看出,利用三维荧光光谱与 PARAFAC 算法相结合,能够对一定浓度腐殖酸中特定浓度的 0# 柴油的得分计算出来,且最大平均误差为 1.72%,相对标准偏差为 1.05%。对腐殖酸的分析结果显示,最大平均误差为 1.70%,相对标注偏差为 1.15%。

3 结论

本文以三维荧光光谱技术结合 PARAFAC 算法对水中

油浓度的快速测量方法进行了研究,详细分析了水中溶解有机物对油浓度测量的影响。以不同浓度的腐殖酸来模拟自然水中溶解有机物的含量对 0# 柴油进行了实验分析,从不同背景浓度的腐殖酸中对相同浓度 0# 柴油的荧光光谱及浓度

进行了有效提纯并进行了实验模拟。因此,利用三维荧光光谱技术结合 PARAFAC 算法能够实现大量溶解有机物存在条件下水中微量油浓度的测量。

参 考 文 献

- [1] WANG Chun-yan, WANG Xin-shun, WANG Yan-hua, et al(王春艳,王新顺,王延华,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 728.
- [2] SONG Ji-mei, TANG Bi-lian(宋继梅,唐碧莲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(1): 115.
- [3] SONG Ji-mei, WANG Ling-feng(宋继梅,王凌峰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 803.
- [4] Tatiana A D, Victor V F, Irina V G, et al. Appl. Opt., 2002, 41(24): 5155.
- [5] LI Hong-bin, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(李宏斌,刘文清,张玉钧,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2065.
- [6] NI Yong-nian, CAI Ying-jun(倪永年,蔡英俊). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析); 2005, 25(10): 1641.

Study on the Method for Rapid Determination of Oil Concentration in Water

CUI Zhi-cheng, LIU Wen-qing, ZHAO Nan-jing, XIAO Xue, WANG Zhi-gang, ZHANG Yu-jun, SIMA Wei-chang, LIU Jian-guo, WEI Qing-nong

Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The rapid determination of oil concentration in water was investigated with three dimensional fluorescence spectra and parallel factor analysis (PARAFAC), and the influence of dissolved organic matter on the measurement of oil concentration was analyzed mainly. No. 0 diesel oil and humic acid was used for measuring sample in the experiment, the fast separation of No. 0 diesel oil fluorescence spectra from the overlapped spectrum of humic acid was studied through changing humic acid concentration, the contents of No. 0 diesel oil was obtained under different humic acid simulation conditions, the maximum average error was 1.67%, and the relative standard deviation was less than 1.29%. The results showed the possibility of oil concentration fast determination with a variation of dissolved organic matter in water based on three dimensional fluorescence spectra technique and PARAFAC.

Keywords Three dimensional fluorescence spectra; PARAFAC; Oil; Dissolved organic matter

(Received Jan. 29, 2007; accepted Jun. 16, 2007)