

Improvement and Application of Spectrophotometry Method to Determinate Water Colority in Visible Spectrum

Yuying Xie, Zuliang Chen*, Zhaolong Li, Yuehong Zhang, Huaming Wang, Meiling Shen

Zhejiang Institute of Application Energy and Nuclear Technology, Hangzhou Zhejiang
Email: rgxyy@163.com, *czl611@126.com

Received: Oct. 18th, 2018; accepted: Nov. 1st, 2018; published: Nov. 8th, 2018

Abstract

An improved universal method of determining the water colority of any kind is presented by numerical simulation between colority of Pt-Co standard solution and its chromatic tri-stimulus in visible region. It is recommended to simulate within 0 Hazen to 100 Hazens of Pt-Co standard solutions, by comparing simulations within different range of Pt-Co's colority. By comparing CIE standard colorimetric observer matching functions with spectrum of Pt-Co standard solutions, it is found that relevance of C-Q simulation is more associated with C-Z than C-X or C-Y. At the meantime, simulations of C-X and C-Y during wave range of 560 - 780 nm show poor relevance which will reduce the accuracy of colority calculating. By removing this wave band while simulating, the accuracy of colority calculating will be improved effectively.

Keywords

Colorimetry, Colority, Tri-Stimulus Values, Spectrophotometry, Colorimetric

可见区分光光度法测定水体色度的优化与应用

谢裕颖, 陈祖良*, 李兆龙, 章月红, 王华明, 沈美玲

浙江省能源与核技术应用研究院, 浙江 杭州
Email: rgxyy@163.com, *czl611@126.com

*通讯作者。

文章引用: 谢裕颖, 陈祖良, 李兆龙, 章月红, 王华明, 沈美玲. 可见区分光光度法测定水体色度的优化与应用[J]. 物理化学进展, 2018, 7(4): 174-183. DOI: 10.12677/japc.2018.74021

收稿日期：2018年10月18日；录用日期：2018年11月1日；发布日期：2018年11月8日

摘要

本研究将铂-钴标准溶液在可见光区的吸光度值用色度学中三刺激值表示，建立其方差与色度之间的数值关系，这一方法可用于测定任意水体的色度。为了找出这一色度法适用的色度范围，针对不同色度范围下拟合情况对比，将色度范围设置在0~100度。对比XYZ空间颜色匹配函数与铂-钴标准溶液吸光度曲线和 $\tau(\lambda)$ 的重叠情况，发现色度测定的偏差主要由长波段的干扰产生。实验证实优化波长范围将有效提高C-X、C-Y关系的相关度，从而明显提高色度测定的精度。

关键词

色度学，色度，刺激值，分光光度法，比色法

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

面对日益严峻的水污染问题，水质色度的检测受到环境监测部门、疾控中心和相关企业的重点关注的工作。现行水质色度测定的国家标准是1989年12月由国家环境保护局批准，1990年7月实施的GB 11903-89《水质 色度的测定》[1]，该标准根据水体颜色和受污染程度规定了色度的两种测定方法：铂-钴比色法和稀释倍数法。铂-钴比色法适用于清洁水、轻度污染并略带黄色调的水，比较清洁的地面水、地下水和饮用水等；稀释倍数法适用于污染较严重的地面水和工业废水。两种方法均利用人眼进行目视比对，而在低色度下水样的颜色差别人眼已经很难分辨，而且测量环境的不同(如光线的强弱)也会对测定结果产生影响，因此采用这些方法测定的结果具有一定的主观性，容易造成人为误差。

为了解决这一问题，科研人员引入了分光光度法来测定水体的色度[2]-[8]。为了测量的精确，较多的研究取铂-钴标准溶液最佳吸收波长，并将不同色度下吸光度值与色度值建立关系，作为水体色度测定的依据，而不同课题组对铂-钴标准溶液最佳吸收波长的选取也不尽相同，如邵洪文、刘春、马登军等课题组选用380 nm作为最佳波长，王永琴、于夕娟等课题组采用350 nm作为最佳波长，曾凡亮课题组选用339 nm作为最佳波长，毛善巧课题组选用560 nm作为色度测定的最佳吸收波长等等。

这些数值大多集聚在紫外光区，无法准确反映标准中人眼对可见光的响应，而且不同的水样往往在不同的波长处有最大吸收峰，采用某一特定波长无法对组分各异的水样色度进行精准测定，不具备水体测量的普适性。陈洪雷[9]课题组提出的基于朗伯一比耳定律的比值-导数光谱测定方法。首先用分光光度计测出废水在190~1100 nm范围内的吸光度值，然后分离出废水中的悬浮物并用去离子水配制成悬浮物溶液，同样测出190~1100 nm范围内的吸光度值，二者相除后求导，得到比值导数吸光度，后用500度铂钴标准溶液测定465nm处吸光度进行标定，得到水样色度。这一方法去除了废水中悬浮物的干扰，但本质上还是采用单一波长下吸光度来确定色度，与上述方法无异。

陈强[10]课题组提出了采用铬钴标准溶液吸收峰面积与色度建立数值关系的方法测定水体色度，但在色度学中人眼对不同波长的响应并不相同，默认人眼响应同一化的方式，并不符合色度学原理，因此采

用这一方法还不够完善。余潘、沈为民等[11][12][13]采用分光光度法测量铂-钴标准溶液在可见光区的色度学参数,并通过色度学参数与铂-钴标准溶液的色度值建立数值关系,从而测定水体的色度值。这一方法将国标中的色度值与色度参数联系起来,较普通的峰面积法具有一定的优势,但还存在以下不足。

实验发现采用大光程比色皿进行铂-钴标准溶液光谱扫描,扫描光谱在 560 nm~780 nm 波长区间内并不吸收能量(这一现象与文献[10]铬-钴标准溶液 600 nm 以后无吸收情况一致)。在这一波长区间内,分光光度计测量的数值没有规律,且重复性不佳,这一方法所采用的 CIE D65 标准光源数据[14]和 CIE1964 补充标准观察者数据,在 560 nm~780 nm 波长范围内所占权重较大,对光度量计算会产生一定影响,最终对色度数值产生影响。通过对实验数据的对比处理后发现,这一现象会对实际测量的色度数值产生一定的影响。因此在选择波长拟合范围时,应该根据铂钴标准溶液的光谱特性进行选取。汤顺青[15]指出,波长范围的缩小会造成三刺激值计算精度的下降,但是具体计算中色差的偏差仅在 0.1 左右,因三刺激值偏差产生的色度偏差可以忽略不计。综上所述,课题组将拟合波段进行限定,重新计算了相应的色度学参数,并重新拟合铂钴标准溶液色度学参数与色度的关系,从而提高了色度测定的精度。

2. 色度测定方法

2.1. 基于色度学的分光光度法

物体的光度量公式由下式决定,

$$Y = k \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \tau(\lambda) V(\lambda) \Delta\lambda \quad (1)$$

其中, $S(\lambda)$ 为照明光的光谱功率分布,白光照明应采用 CIE 标准照明体 D65 模型。 $\tau(\lambda)$ 为物体的光谱透射比,由实验中液体吸光度 $A(\lambda)$ 给出,与 $\tau(\lambda)$ 的关系: $\tau(\lambda) = 10^{-A(\lambda)}$ 。 $V(\lambda)$ 为光谱光视效率函数,观察者在实际观察时,视场角度常常大于 4° ,因此采用 CIE1964 补充标准色度观察者数据较合适。 k 为调节系数,按 $\tau(\lambda) = 1$ 时, $Y = 100$ 约定下的数值:

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) V(\lambda) \Delta\lambda} \quad (2)$$

λ_1 、 λ_2 为光谱扫描的起始波长和结束波长。

人眼对颜色的感受可用颜色三刺激值表示[16],

$$\begin{cases} X = k \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \tau(\lambda) \bar{X}(\lambda) \Delta\lambda \\ Y = k \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \tau(\lambda) \bar{Y}(\lambda) \Delta\lambda \\ Z = k \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \tau(\lambda) \bar{Z}(\lambda) \Delta\lambda \end{cases} \quad (3)$$

其中, $\bar{X}(\lambda)$ 、 $\bar{Y}(\lambda)$ 、 $\bar{Z}(\lambda)$ 为颜色匹配函数。

文献[11]指出将色度测量方法推广到任意色调,需综合 X 、 Y 、 Z 三个色度参量的贡献。纯净的水几乎是全透明的,即 $\tau(\lambda) = 1$,记 X_n 、 Y_n 、 Z_n 分别为 $\tau(\lambda) = 1$ 时的三刺激值,则在 XYZ 空间废水与纯水的颜色差异可表示为:

$$Q = \sqrt{(X_n - X)^2 + (Y_n - Y)^2 + (Z_n - Z)^2} \quad (4)$$

采用 5 nm 间隔的 CIE1964 补充标准色度观察者数据和 D65 标准光源,计算得:

$$\begin{cases} X_n = 94.81 \\ Y_n = 100.0 \\ Z_n = 107.33 \end{cases} \quad (5)$$

2.2. 实验器材和实验方法

2.2.1. 材料与设备

盐酸(HCL) 分析纯, 杭州化学试剂有限公司; 六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)分析纯, 西陇化工股份有限公司; 氯铂酸钾(K_2PtCl_6)分析纯, 南京化学试剂股份有限公司; 石英比色皿 10 mm、100 mm, 姜堰市康达实验器材厂。

分析电子天平 FA2004 (精度 0.0001 g), 上海良平仪器仪表有限公司; 精密型实验室专用超纯水机 FST-II-20 (电阻率大于 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{CM}$), 上海富诗特仪器设备有限公司; 双光束紫外可见分光光度计 TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司。

2.2.2. 实验方法

1) 根据国家标准配制色度 500 度的标准储备液: 将 1.245 ± 0.0019 克氯铂酸钾 K_2PtCl_6 和 1.000 ± 0.0019 克六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于约 500 mL 超纯水中, 加 100 ± 1 mL 盐酸(密度为 1.18 g/ml), 并在 1000 mL 的容量瓶内用超纯水稀释至标线, 避光静置 12 小时。

2) 采用 1 cm 的石英比色皿在分光光度计中测出 500 度标准储备液的吸光度(或透射率), 如果吸光度(或透射率)落入标准 GB/T 9282.1-88 [17]范围, 则该 500 度原液符合标准, 可使用。

3) 按国家标准配制标准溶液, 将 500 度原液稀释成两组溶液。① 5、10、15、20、25、30、35、40、50、60、70、80、90; ② 5、20、40、60、80、100、150、200、250、300、350、400、450、500 度。

4) 为了提高精度, 本文使用 100 mm 光程的比色皿测量以上标准溶液的吸光度, 波长扫描间隔为 5 nm。

3. 可见区分光光度法测色度

3.1. 标准储备液吸光度验证

采用 1 cm 的石英比色皿测出两次配制的铂 - 钴标准储备液(500 度)的吸光度, 以备使用。吸光度数值在波长为 430、455、480、510 nm 下均符合标准 GB/T 9282.1-2008 要求, 如表 1 所示, 说明两组储备液符合国家标准, 可使用。

Table 1. Mensurated absorbance and allowed absorbance of 500 Hazens Pt-Co standard solution

表 1. 500 铂 - 钴标准原液实测吸光度与国标吸光度允许范围对比

波长 (nm)	吸光度 (铂钴储备液 1)	吸光度 (铂钴储备液 2)	国标吸光度 允许范围
430	0.112	0.110	0.110~0.120
455	0.137	0.136	0.130~0.145
480	0.113	0.112	0.105~0.120
510	0.059	0.058	0.055~0.065

3.2. 可见区分光光度法的色度范围

将上述铂 - 钴标准储备液配制成色度范围为 0~100 度和 0~500 度两组标准溶液, ① 色度: 5、10、

15、20、25、30、35、40、50、60、70、80、90。② 色度：5、20、40、60、80、100、150、200、250、300、350、400、450、500。采用 100 mm 石英比色皿对两组标样在 380~780 nm 范围内进行光谱扫描，光谱如图 1 所示，其中(a)图为 0~100 色度范围内的扫描光谱，(b)图为 0~500 色度范围内的扫描光谱，光谱曲线由下至上按色度值升序与标准溶液一一对应。可见溶液在短波处有很强的吸收，在 430~580 范围内出现峰形，并在 455 nm 处达到吸收的极值。随着波长的增加，溶液的吸光度逐渐降低，直至 600 nm 后吸收几乎为零。对比不同色度下的光谱图可见，随着色度的增加，溶液的吸光度同时增大。

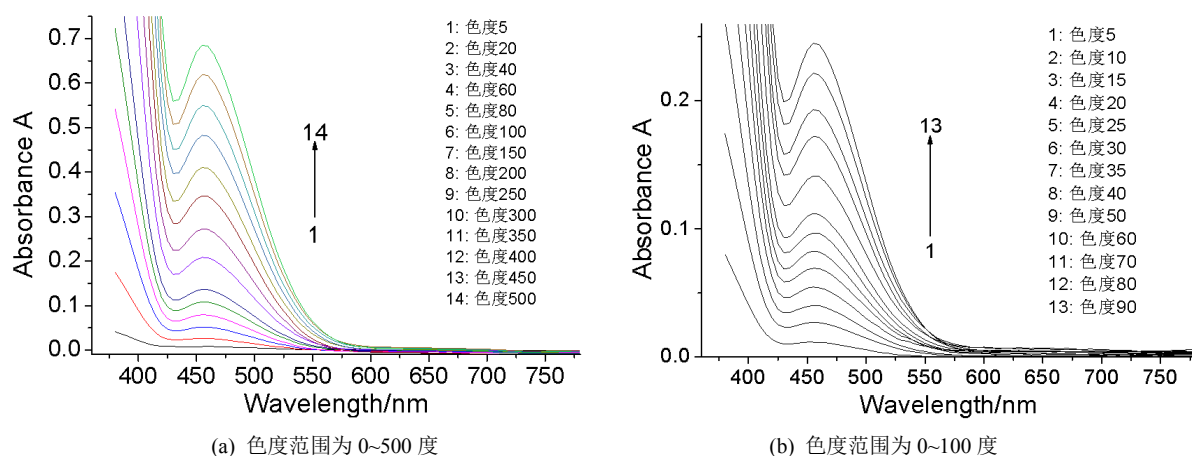


Figure 1. Spectral curve of Pt-Co standard solution

图 1. 铂 - 钴标准溶液光谱曲线

将上述实验数据代入公式(1)~(3)计算，得到两组溶液各个色度标样在 XYZ 空间下的数值。已知纯水情况下三刺激值分别为 $X_n = 94.81$ 、 $Y_n = 100$ 、 $Z_n = 107.33$ ，结合这组数值并通过公式(4)、(5)求得各个色度标样对应的 Q 值，色度 C 与三刺激值之间的关系如图 2 所示。

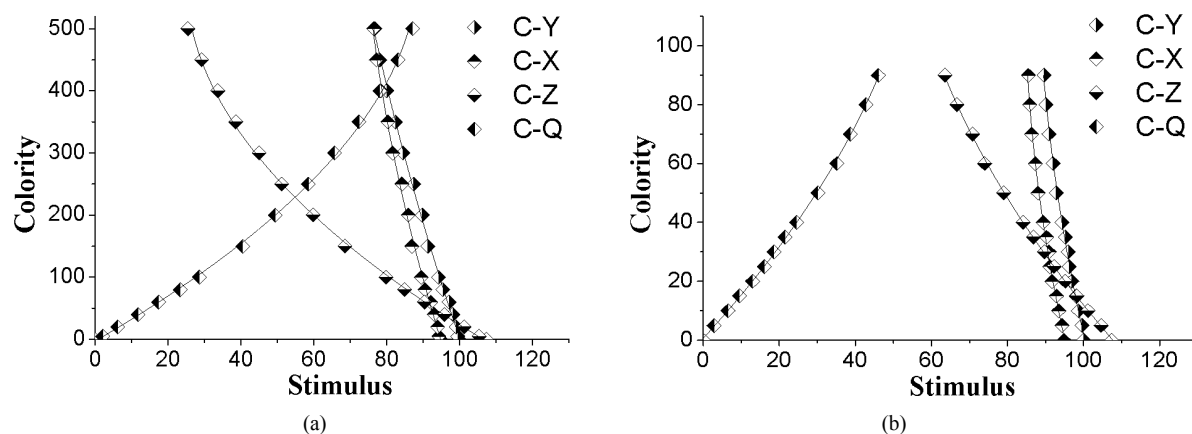


Figure 2. Relationship between tri-stimulus values and colority fitting in different colority. (a) Colority range: 0 - 500 Hazens; (b) colority range: 0 - 100 Hazens

图 2. 不同色度范围下三刺激值与色度变化关系的对比。(a) 色度范围为 0~500 度；(b) 色度范围为 0~100 度

图(a)为 0~500 内色度 C 与三刺激值之间的关系，图(b)为 0~100 内色度 C 与三刺激值之间的关系。可见，二者并不呈线性关系，且刺激值 X 、 Y 随色度的变化较刺激值 Z 更小，说明 X 、 Y 对色度的变化不如 Z 对色度的变化来得敏感。将色度与三刺激值进行二项式拟合，其数值关系可表示为(6)、(7)式。

$$\begin{cases} C = 6480.6 - 120.7X + 0.55X^2 & R^2 = 0.9966 \\ C = 3562.2 - 54.7Y + 0.19Y^2 & R^2 = 0.9982 \\ C = 769.8 - 12.6Z + 0.05Z^2 & R^2 = 0.9971 \\ C = 7.8 + 1.8Q + 0.04Q^2 & R^2 = 0.9978 \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} C = 4570.9 - 91.9X + 0.46X^2 & R^2 = 0.9900 \\ C = 3559.8 - 66.3Y + 0.31Y^2 & R^2 = 0.9930 \\ C = 321.4 - 4.7Z + 0.02Z^2 & R^2 = 0.9990 \\ C = 1.3 + 1.2Q + 0.02Q^2 & R^2 = 0.9985 \end{cases} \quad (7)$$

(6)式对应色度范围为 0~500, (7)式对应色度范围为 0~500, 其中 R^2 为拟合相关度。观察上述拟合关系可以发现, $C-X$ 相关度最低, $C-Y$ 好之, 而 $C-Z$ 是三者中相关度最好的。对比 $C-Q$ 与 $C-X$ 、 $C-Y$ 、 $C-Z$ 关系可以发现, $C-Q$ 关系的相关度整体上要优于 X 、 Y 单独拟合的相关度, 与 $C-Z$ 接近, 可见采用三者方差的形式可以有效的降低误差, 提高拟合的准确度。而 $C-Q$ 的拟合准确度受 $C-Z$ 影响要更为明显, 我们知道 Z 值对色度的响应比 X 、 Y 更为明显, 在式(3)中就体现为 $(Z_n - Z)^2$ 的数值比另两项更大, 因此整体上表现出 $C-Q$ 关系与 $C-Z$ 关系关联程度更高。观察上述关系还可以发现 0~100 色度范围下 $C-Q$ 的拟合精度要好于 0~500 色度范围下的拟合。将两组标样的三刺激值回代入(6)、(7)式可以计算出这一系列数值关系下标样的色度值, 我们列出了普适性关系 $C-Q$ 下两组标样的色度值, 如表 2 所示。

Table 2. Numeric value and standard colority of Pt-Co standard solution fitting in different colority
表 2. 0~500 和 0~100 色度范围内三刺激值 Q 与 C 的数据关系

C /度	Q	拟合数值/度		C /度	Q	拟合数值/度	
		0~500 度				0~100 度	
5	2.1	11.6	132.8	5	2.8	4.9	-2.7
20	6.2	20.6	2.8	10	6.5	9.9	-1.2
40	11.8	34.8	-13.1	15	9.5	14.2	-5.0
60	17.4	51.9	-13.5	20	12.9	19.6	-2.2
80	23.3	72.6	-9.3	25	16.1	24.7	-1.2
100	28.6	93.5	-6.5	30	18.5	29.0	-3.4
150	40.5	149.8	-0.2	35	21.5	34.4	-1.8
200	49.4	199.5	-0.3	40	24.5	40.0	0.0
250	58.5	257.3	2.9	50	30.1	51.2	2.5
300	65.6	307.6	2.5	60	35.1	62.2	3.6
350	72.4	359.3	2.6	70	38.6	70.1	0.2
400	78.1	405.5	1.4	80	42.8	80.3	0.4
450	83.0	448.4	-0.3	90	46.0	88.3	-1.9
500	87.1	484.8	-3.0				

现行国标对色度准确度关系的规定为: 以色度的标准单位报告与试料最接近的标准溶液的值, 在 0~40 度(不包括 40 度)的范围内, 准确到 5 度, 40~70 度范围内, 准确到 10 度。可以看出, 0~500 色度范围内

$C-Q$ 关系的拟合在色度为 5 时, 并不能达标, 其它数据点上色度相对偏差也可达 10%以上, 反观 0~100 色度范围内 $C-Q$ 关系的拟合, 在 0~40 度和 40~70 度范围内均可以达标, 且相对偏差可控制在 5%以内, 远远好于 0~500 色度范围下的拟合。因此对于可见区分光光度法测定水体色度, 以铂 - 钴标准溶液制作 $C-Q$ 数值关系, 色度范围的减小, 将明显提高水体色度测定的精度。

3.3. 可见区分光光度法的波长范围

由公式(3)可知, 固定波长时三刺激值与 $S(\lambda)V(\lambda)*\tau(\lambda)$ 的乘积成正比关系, 记 $X(\lambda)$ 、 $Y(\lambda)$ 、 $Z(\lambda)$ 分别为

$$\begin{cases} X(\lambda) = k * S(\lambda) * \bar{X}(\lambda) * \Delta\lambda \\ Y(\lambda) = k * S(\lambda) * \bar{Y}(\lambda) * \Delta\lambda \\ Z(\lambda) = k * S(\lambda) * \bar{Z}(\lambda) * \Delta\lambda \end{cases} \quad (8)$$

则函数 $X(\lambda)$ 、 $Y(\lambda)$ 、 $Z(\lambda)$ 与 $\tau(\lambda)$ 和 $A(\lambda)$ 的图谱关系如图 3 所示。

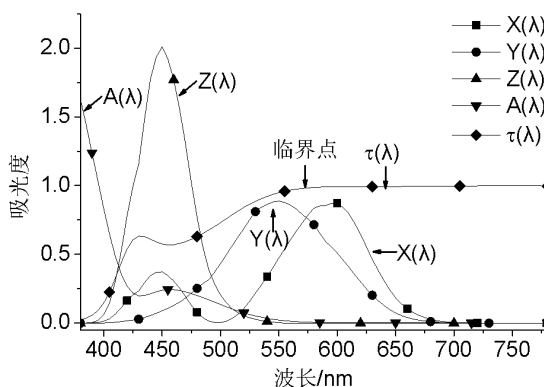


Figure 3. Comparison of function $X(\lambda)$, $Y(\lambda)$, $Z(\lambda)$ and absorbance curve $A(\lambda)$

图 3. 函数 X 、 Y 、 Z 、 τ 与吸光度 A 的图谱关系

对比 $X(\lambda)$ 、 $Y(\lambda)$ 、 $Z(\lambda)$ 与 $A(\lambda)$ 的图谱可以看出, 在吸光度较强的区域(380~560 nm) $X(\lambda)$ 、 $Y(\lambda)$ 仅有一小部分图形与 $A(\lambda)$ 有交集, 而 $Z(\lambda)$ 的主要峰形都集中在吸光度较大的区域, 这也就解释了图 2 中 X 、 Y 对色度的响应不敏感, 而 Z 的变化却很大这一现象。

对比 $A(\lambda)$ 和 $\tau(\lambda)$ 的图谱可以发现, 吸光度 A 与 τ 呈反比关系, 即吸光度越小, 其对应的 τ 值越大。随着吸光度 A 的不断减小, τ 值不断增大, 直至趋于 1。而由公式(3)可知三刺激值与 τ 成正比关系, 在波长大于 560 nm 时, τ 对三刺激值的影响达到最大。我们知道铂 - 钴标准溶液在波长大于 560 nm 时吸光度几乎为零, 实际上此时吸光度值的量级已达 10^{-4} , 接近分光计精度的极限值, 受测试环境、器皿洁净度等因素的影响, 这一波段下的吸光度值并不准确。结合上述 $X(\lambda)$ 、 $Y(\lambda)$ 、 $Z(\lambda)$ 与 $A(\lambda)$ 的权重关系, 可以知道这一误差将对三刺激值 X 、 Y 与色度的数值关系造成一定的影响, 这也就解释了 $C-X$ 、 $C-Y$ 相关度劣于 $C-Z$ 相关度这一现象。

根据 3.2 部分结论, 我们将色度范围设置为 0~100 度, 将溶液在 380~780 nm 范围内进行扫描, 得到这一波段下各标样溶液的扫描光谱, 并在 380~780 nm 和 380~560 nm 范围内分别拟合, 拟合时为了保证纯水情况下($Q=0$)色度 C 为 0, $C-Q$ 拟合时设定截距为零, 拟合曲线如图 4 所示, 数值关系见(9)、(10)式。380~560 nm 范围内, X_n 、 Y_n 、 Z_n 数值分别为 $X_n = 56.13$ 、 $Y_n = 100$ 、 $Z_n = 193.45$ 。

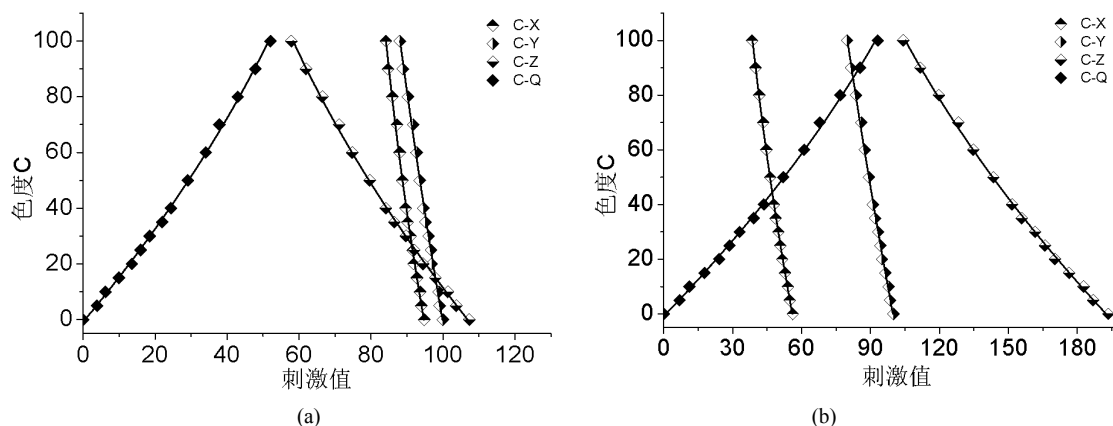


Figure 4. Relationship between tri-stimulus values and colority fitting in different wavelength. (a) Wavelength range: 380 - 780 nm; (b) wavelength range: 380 - 560 nm

图 4. 不同波长范围下三刺激值与色度关系的对比。(a) 波长范围为 380~780 nm; (b) 色度范围为 380~560 nm

$$\begin{cases} C = 0.22X^2 - 49.1X + 2658.8 & R^2 = 0.9962 \\ C = 0.085Y^2 - 24.4Y + 1593.2 & R^2 = 0.9966 \\ C = 0.011Z^2 - 3.8Z + 285.3 & R^2 = 0.9996 \\ C = 0.0097Q^2 + 1.43Q & R^2 = 0.9995 \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} C = 0.078X^2 - 13.1X + 490.1 & R^2 = 0.9994 \\ C = 0.028Y^2 - 10.0Y + 723.2 & R^2 = 0.9987 \\ C = 0.003Z^2 - 2.1Z + 285.3 & R^2 = 0.9996 \\ C = 0.003Q^2 + 0.80Q & R^2 = 0.9996 \end{cases} \quad (10)$$

观察图 4 可知, 380~780 nm 范围内, $C-X$ 、 $C-Y$ 的数值变化范围较小, 且相互交叠, 而 380~560 nm 范围内, $C-X$ 、 $C-Y$ 、 $C-Z$ 的变化范围均有所增大, 且相互分离, 互不影响, 说明波长范围的缩小, 整体提高了三刺激值对色度的响应, 优势明显。观察(9)、(10)两式可以发现, $C-Z$ 关系拟合度仍然在 XYZ 空间中最高, 而 $C-Q$ 关系与 $C-Z$ 关系的拟合度保持一定的相关性。对比波长优化前后的数值关系, 发现 $C-X$ 、 $C-Y$ 关系的相关度提升了 0.2%~0.3%, 这一波长区间与 Z 维度几乎无重叠, 所以 $C-Z$ 关系几乎无变化。因为 $C-X$ 、 $C-Y$ 关系相关度的提升, $C-Q$ 关系相关度也由 99.95% 提升至 99.96%。将两种波长条件下 $C-Q$ 关系计算出的标液色度值分列在表 3 中, 可见, 相对偏差均控制在 4% 以内, 色度差值均控制在 1 度以内, 完全符合色度测量的要求。而波长优化后, 最大相对偏差由 3.1% 提升至 2.9%, 拟合的准确度更好。

3.4. 可见区分光光度法测定实际水样色度验证

为了验证优化的可见区分光光度法测定水体色度的可行性, 并对比波长优化前后的差别, 我们用过滤后的绿茶水制作水样原液, 原液的色度应控制在 100 左右, 以便后续进行配比。然后按不同的倍数进行稀释, 制得一组 9 个水样。将水样一分为二, 其中一份采用分光光度计进行光谱扫描, 得到 380~780 nm 下的吸光度, 然后采用传统方法和优化的方法进行数值拟合, 得到水样的色度计算值; 另一份水样采用铂-钴比色法测定色度, 将水样与铂-钴标准溶液进行目视比色, 标样色度在小于 40 度时色度间隔为 5 度, 大于 40 度时, 色度间隔为 10 度, 当样品颜色与标准溶液颜色一致或落入标准溶液颜色范围内时, 得到水样色度, 水样色度采用色度范围表示, 数据如表 4 所示。

Table 3. Numeric value Q and standard colority of Pt-Co standard solution fitting in different wavelength: 380 – 780 nm, 380 - 560 nm**表 3.** 380~780 nm 和 380~560 nm 范围内三刺激值 Q 与 C 的数据关系

C/度	380~780 nm		380~560 nm	
	拟合数值/度	相对偏差/%	拟合数值/度	相对偏差/%
5	5.0	-0.8	4.9	-2.3
10	9.7	-2.7	9.7	-2.6
15	15.1	0.9	15.2	1.0
20	20.1	0.7	19.9	-0.5
25	25.3	1.4	25.5	1.8
30	29.8	-0.8	29.8	-0.7
35	36.1	3.1	36.0	2.9
40	40.7	1.8	40.6	1.6
50	49.8	-0.3	49.8	-0.3
60	60.0	0.0	60.2	0.3
70	68.1	-2.7	68.3	-2.5
80	79.3	-0.9	79.3	-0.9
90	90.6	0.6	90.4	0.5
100	100.7	0.7	100.8	0.8

Table 4. Colority of samples mensurated by three methods: Eye-measurement, Spectrophotometry (original), Spectrophotometry (improved)**表 4.** 可见区分光光度法、优化的可见区分光光度法和铂 - 钴比色法对比

样品	铂 - 钴比色法/度	分光光度法/度		相对偏差/%
		380~780	380~560	
1	10~15	14.3	13.4	6.5%
2	15~20	16.0	15.3	4.4%
3	25~30	30.8	29.6	4.0%
4	30~35	34.2	32.1	6.6%
5	40~50	51.3	48.1	6.6%
6	60~70	69.0	64.7	6.5%
7	70~80	78.7	74.1	6.3%
8	80~90	92.0	86.1	6.8%
9	90~100	106.5	96.0	10.9%

对比可见, 采用 380~780 nm 波长范围进行拟合时, 水样 5、8、9 的色度值与目视比色法数值不一致, 而且随着水样色度的增加, 偏差越来越大。而采用 380~560 nm 波长范围进行拟合时, 水样色度值均与目视比色法测定数值一致。对比优化前后水样色度的偏差可以发现, 虽然上一节中两种波长下 C-Q 数值关系的拟合度均可以达到 99.95 以上, 且相差只有 0.01%, 但是实际水样的拟合偏差度却高达 10.9%。这是

因为, 铂 - 钴标准溶液的光谱都是相似的, 并且都只对黄色波段有较强的吸收, 即在 Z 维度下响应灵敏, 而在 X 、 Y 维度下响应较弱, XYZ 空间下, $C-Q$ 值的相关度更多的由 Z 决定, 这与(9) (10)式中 $C-X$ 、 $C-Y$ 相关度差别较大, 而 $C-Q$ 相关度相近且很好相符, 因为 $C-Z$ 的相关度本身就很高。而实际水样的光谱却是各不相同的, 吸收较强的区域可能出现在任意波段, 这就将放大 X 、 Y 参量对 Q 值的影响, 因此色度数值的准确与否不仅仅由 $C-Q$ 关系决定, 而是由 XYZ 空间中每个关系决定的。将拟合波长区间由 380~780 nm 优化为 380~560 nm, 将使可见区分光光度法测定水样色度的准确度提高 4%~10%。

4. 结论

1) 利用色度学知识, 将铂 - 钴标准溶液在可见光区的吸光度值转化为三刺激值, 建立色度与三刺激值方差之间的数值关系, 这一方法可以用于任意水体色度的测定。

2) 针对这一方法所采用的铂 - 钴标准溶液的色度范围进行了实验对比, 发现色度范围的缩小, 将显著提高色度测定的准确度, 为了便于水样测试, 同时保证准确度, 我们将色度范围设置在 0~100 度。

3) 对比 XYZ 空间颜色匹配函数与铂 - 钴标准溶液吸光度曲线和 $\tau(\lambda)$ 的重叠情况, 得知 $C-Q$ 数值关系的相关度主要由 $C-Z$ 关系决定。而在实际测量水体的色度时发现, 色度测定的准确度由 XYZ 空间所有参量共同决定, 而铂钴溶液的特性使得 $C-X$ 、 $C-Y$ 关系相关度偏低, 结合理论分析发现去除 560~780 nm 这一长波波段的干扰, 将有效提高 $C-X$ 、 $C-Y$ 相关度, 从而提高色度测定的精度。经对比实验证实, 这一优化将使分光光度法测定色度的精度有明显提升。

基金项目

浙江省科技计划项目(2016F50011)。

参考文献

- [1] GB 11903-1989 水质色度的测定[S].
- [2] 郇洪文. 分光光度法测定工业废水色度研究[J]. 环境工程, 1993, 11(5): 44-47.
- [3] 刘春, 郭春娟. 用分光光度计测定地面水色度[J]. 环境科技, 1994, 14(1): 75-76.
- [4] 马登军. 分光光度法快速测定天然水色度[J]. 中国环境监测, 1993, 9(4): 15-16.
- [5] 王永琴, 苏筱军. 分光光度法测定水中色度探讨[J]. 预防医学, 1997, 3(2): 146.
- [6] 于夕娟. 水中色度的分光光度测定法[J]. 职业与健康, 2008, 24(15): 1515-1516.
- [7] 曾凡亮, 罗仙桃. 分光光度法测定水样的色度[J]. 工业水处理, 2006, 26(9): 69-73.
- [8] 毛善巧, 杨锋. 分光光度法测定水力空化对绿原酸的影响[J]. 中国食品添加剂, 2017(6): 184-189.
- [9] 陈洪雷, 杨桂花. 比值 - 导数光谱法测定 APMP 制浆废水的色度[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(5): 35-40.
- [10] 陈强, 罗亮. 分光光度法测定水体色度的一种新方法[J]. 甘肃环境研究与监测, 2003, 16(4): 342-343.
- [11] 余潘, 沈为民, 黄杰, 等. 可见区分光光度法测量水体色度[J]. 光学技术, 2011, 37(5): 551-555.
- [12] 黄杰, 沈为民, 楼俊, 等. 基于光谱及色差计算测定水质的色度[J]. 光谱实验室, 2012, 29(6): 3399-3403.
- [13] 沈为民, 余潘, 黄杰, 等. 水质色度的色差测量方法[J]. 计量学报, 2013, 34(4): 320-324.
- [14] GB/T 3978-2008 标准照明体及照明观察条件[S].
- [15] 汤顺青. 波长范围对色度学计算精度的影响[J]. 光学技术, 1998(2): 58-60.
- [16] GB/T 3977-2008 颜色的表示方法[S].
- [17] GB 9282.1-88 透明液体以铂-钴等级评定颜色[S].

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2168-6122，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：japc@hanspub.org