

城镇水系统全流程水质监测技术专栏

刘昊,郭海黔,吴青青. 基于 SPA 的流动注射分光光度计测量波长误差校正[J]. 净水技术, 2026, 45(7): 190-198.

Liu H, Guo H Q, Wu Q Q. Calibration of wavelength error in flow injection spectrophotometer measurement based on SPA[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(7): 190-198.

基于 SPA 的流动注射分光光度计测量波长误差校正

刘 昊,郭海黔*,吴青青

(都匀生态环境监测中心,贵州都匀 558000)

摘 要 【目的】 流动注射分光光度计(FIS)作为水质快速分析的核心设备,在动态连续测量过程中易受光路热漂移、环境杂散光干扰及仪器电子噪声等多重因素影响,引发显著的波长示值误差,直接降低吸光度测量精度,甚至导致痕量污染物定量结果失真。针对这一问题,本文提出一种基于连续投影算法(SPA)的 FIS 测量波长误差校正方法,旨在从光谱数据层面实现系统性误差的高效补偿,提升复杂废水基质下的检测可靠性。【方法】 首先,依据朗伯-比尔定律与光栅衍射理论,结合已知废水组分的理论吸光度,反演计算目标分析物特征吸收峰的理论波长值;其次,通过模拟仪器光路运行过程,采集不同工况下的全波长原始光谱数据;随后引入 SPA 对高维光谱数据进行特征变量筛选,在最小化变量共线性的同时,提取对波长误差敏感的关键特征波长组合;最后基于特征波长与理论波长的偏差构建误差校正模型,结合硬件层面的标准灯基准校准与光源强度自适应调节,实现波长误差的软硬件协同补偿。【结果】 与传统多项式拟合及竞争性自适应重加权算法校正方法相比,本方法可将 FIS 的波长示值误差降至 0.01 nm 以下,吸光度波动系数降低 40% 以上;对不同基质废水样本的组分测定结果与标准值的拟合优度达 0.992,显著优于未校正及传统校正方法。【结论】 该方法有效克服了光路热漂移、杂散光干扰及仪器噪声对波长测量的影响,大幅提升了 FIS 在动态水质监测中的测量稳定性与准确性,可为环境水质高频在线监测及工业废水精准管控提供可靠的技术支撑。

关键词 连续投影算法; 废水; 流动注射分光光度计; 测量波长; 校正

中图分类号: O657.3; TP301.6 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)07-0190-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.07.022

Calibration of Wavelength Error in Flow Injection Spectrophotometer Measurement Based on SPA

Liu Hao, Guo Haiqian*, Wu Qingqing

(Duyun Ecological Environment Monitoring Center, Duyun 558000, China)

Abstract [Objective] As the core equipment for rapid analysis of water quality, the flow injection spectrophotometer (FIS) is susceptible to multiple factors such as thermal drift in the optical path, environmental stray light interference, and instrument electronic noise during dynamic continuous measurement, which can cause significant wavelength indication errors, directly reduce the accuracy of absorbance measurement, and even lead to distortion of quantitative result for trace pollutants. In response to this issue, this paper proposes a wavelength error correction method for FIS measurement based on the continuous projection algorithm (SPA), aiming to achieve efficient compensation of systematic errors at the spectral data level and improve the reliability of detection in complex water

[收稿日期] 2025-09-01

[基金项目] 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2023]一般108)

[作者简介] 刘昊(1986—),男,高级工程师,主要从事生态环境监测、质量管理、水(大气)环境污染防治等工作, E-mail: zihq1057050@163.com。

[通信作者] 郭海黔(1973—),男,高级工程师,主要从事生态环境监测、应急监测、污染源监测、质量管理、水(大气)环境污染防治等工作, E-mail: zihq1057050@163.com。

matrices. [**Methods**] Firstly, based on Lambert Beer's law and grating diffraction theory, combined with the theoretical absorbance of known wastewater components, the theoretical wavelength value of the characteristic absorption peak of the target analyte was inverted and calculated; Secondly, by simulating the operation process of the instrument's optical path, collect full wavelength raw spectral data under different operating conditions; Subsequently, the SPA was introduced to screen the feature variables of high-dimensional spectral data, while minimizing the collinearity of variables and extracting key wavelength combinations that were sensitive to wavelength errors; Finally, an error correction model was constructed based on the deviation between the characteristic wavelength and the theoretical wavelength, combined with hardware level standard lamp benchmark calibration and light source intensity adaptive adjustment, to achieve software hardware collaborative compensation for wavelength errors. [**Results**] Compared with traditional polynomial fitting and competitive adaptive reweighting algorithm correction method, this method can reduce the wavelength indication error of FIS to below 0.01 nm and reduce the absorbance fluctuation coefficient by more than 40%; The goodness of fit between the component determination result of different matrix wastewater samples and the standard values reached 0.992, significantly better than uncorrected and traditional calibration method. [**Conclusion**] This method effectively overcomes the effects of optical path thermal drift, stray light interference, and instrument noise on wavelength measurement, greatly improving the measurement stability and accuracy of FIS in dynamic water quality monitoring. It can provide reliable technical support for high-frequency online monitoring of environmental water quality and precise control of industrial wastewater.

Keywords successive projection algorithm (SPA); wastewater; flow injection spectrophotometer (FIS); measured wavelength; calibration

流动注射分光光度计 (FIS) 是现代分析化学领域的重要工具, 通过将流动注射分析与分光光度法深度融合, 实现了对废水中痕量污染物快速、精准地检测。在 FIS 中, 测量波长是指仪器通过分光系统从复合光源中分离出的特定单色光波长, 用于激发样品中目标分析物的特征吸收或发射响应。测量波长是 FIS 定量分析的关键参数, 直接影响 FIS 的测量精度与质量。在 FIS 测量废水成分过程中, 会受到光路热漂移、杂散光干扰及仪器噪声等因素的影响。这些因素导致 FIS 在废水测量工作中存在显著的测量波长误差, 进而降低光度计检测灵敏度, 可能导致假阳性或假阴性结果。为避免仪器硬件缺陷带来的影响, 最大程度地保证光度计测量质量, 提出 FIS 测量波长误差校正方法。

FIS 的测量波长误差校正方法是通过硬件调整与软件补偿相结合的方式, 确保仪器实际输出波长与标称值一致, 从而保障测量数据准确性的过程。现阶段发展较为成熟的误差校正方法中, 郭晓春等^[1]提出的基于非线性函数多项式拟合的波长偏移校正方法利用能量加权方法得到每一次传输波的中心波长, 利用希尔伯特变换求出每一次传输信号的真实频率, 然后利用这 2 种信号的差值作为测量信号的相位偏差, 从而实现对探测器波长的非线性校正。然而光度计的测量波长极易受噪声数据的影响, 导致测量波长过度拟合、泛化能力下降。刘强

等^[2]提出的基于反射光谱的测量波长校正方法将原始光谱连续小波变换处理, 采用竞争性自适应重加权算法进行特征波长选择, 建立基于支持向量机的预测模型, 对特征波长特性进行分析, 实现波长误差的测定, 进而实现波长误差校正。然而废水样本成分复杂导致反射峰位置偏移, 校正后的波长仍存在系统性误差。郭拓等^[3]提出的基于最小绝对收缩和选择算子-休伯损失 (Lasso-Huber) 的特征波长校正方法结合偏最小二乘法建立质控指标成分的定量校正模型, 并与全波长建模、压缩估计与弹性网络方法波长选择后建模的模型性能进行对比, 确定波长误差量, 进而得出测量波长误差校正结果。上述方法通过 L1 正则化与休伯 (Huber) 损失函数达到波长测量与校正的目的, 若 Huber 参数选择不当, 则会导致测量结果存在较大偏差, 影响最终的校正结果。陶威等^[4]提出了一种基于多项式拟合的分光光度计透射比校正方法, 该方法通过建立多项式函数模型对分光光度计的透射比系统误差进行拟合与修正, 旨在提升仪器测量的一致性, 然而, 该方法主要针对的是光强度的准确性, 而非波长标尺的精确度, 其校正对象与核心原理同解决波长误差的需求存在本质区别, 因此难以直接应用于波长误差的校正, 无法保证其在本文场景中的有效性。

为此引入连续投影算法 (SPA)。SPA 是一种基于投影追踪原理的高维数据降维技术。其核心思想

是通过迭代投影,找到数据中具有最大变化且相互正交的向量,以此提取最具代表性的特征变量。利用 SPA,对 FIS 检测废水时的测量波长误差校正方法进行优化设计,以期能够降低光度计的测量波长误差,最大程度保证光度计的测量质量。

1 FIS 测量波长误差校正方法设计

FIS 检测废水时测量波长误差校正的核心在于从全波长数据中筛选出最具代表性的特征波长组合,根据特征波长与基线测量波长之间的偏差,确定波长误差的具体取值,通过波长误差的补偿与校正,以消除光路热漂移、杂散光干扰及仪器噪声等误差源对波长测量的干扰。根据上述光度计测量波长误差校正原理可以看出,特征波长的筛选结果直接决定光度计测量波长误差的计算精度,进而影响波长误差的校正效果。因此,在本文中,通过 SPA 的应用,实现去光度计全波长数据中特征波长数据的精准筛选,进而保证测量波长误差的检测与校正效果。

1.1 求解 FIS 测量波长理论值

在 FIS 计中通入空白液体,确定光度计的初始工作参数,并以此作为后续样品测量的零点基准。在此基础上,在已知注入 FIS 中废水成分的情况下,根据朗伯比尔定律求解当前 FIS 检测废水时的测量波长的理论值。朗伯比尔定律反映了有色溶液对单色光的吸收程度与溶液的浓度及液层厚度间的定量关系。将废水样本注射到 FIS 中,得出溶液吸光度如式(1)。

$$\gamma = -\lg \frac{Q_t}{Q_i} \times v = \kappa_A h c_w v \quad (1)$$

其中: Q_t ——分光光度计的入射光;

Q_i ——透射光的强度值;

v ——吸收池光程长度,cm;

κ_A ——摩尔吸光系数, $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$;

h ——吸收层厚度,cm;

c_w 通入废水中的吸光物质浓度, mol/L;

γ ——溶液吸光度。

根据废水成分,可确定变量 κ_A 、 h 和 c_w 的具体取值,并根据空白液体的通入情况确定变量 v 的具体取值,进而计算得出溶液吸光度 γ 的具体取值。根据测量波长与光度计溶液吸光度之间的关系,可以得出当前废水 FIS 测量波长的理论值如式(2)。

$$\lambda_t = \arg \min_{\lambda} | \gamma - \kappa_A \lambda \times c_w \times L \times y(\lambda) | \quad (2)$$

其中: L ——废水在 FIS 中的光程长度,cm;

λ_t ——废水 FIS 测量波长的理论值,nm;

$y(\lambda)$ ——分光光度计波长响应函数。

由此确定 FIS 检测废水时的测量波长理论值求解结果,以此作为 FIS 测量波长误差的校正目标。

1.2 获取 FIS 全波长测量数据

将测定废水以流动注射方式注入分光光度计中,通过测量光路的模拟,得出分光光度计的实际测量数据。FIS 的测量工作原理如图 1 所示。

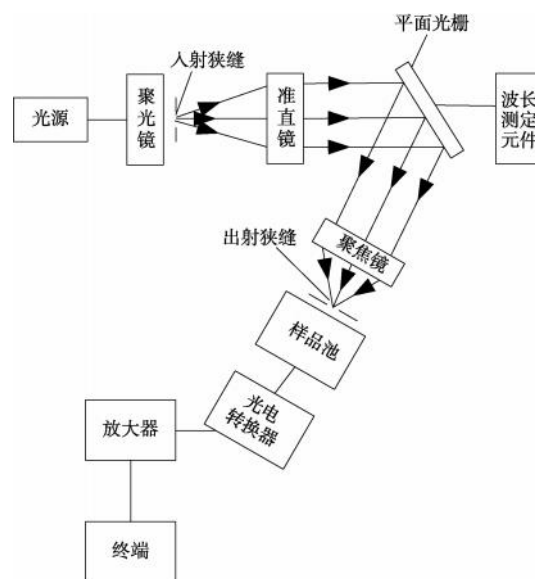


图 1 FIS 工作原理

Fig. 1 Working Principle of FIS

按照图 1 表示的原理,从光源发出的光线被聚光镜聚集,然后照射到入射狭缝;准直镜是将狭缝中射出的光线汇聚成平行的光线,然后照射到平面光栅上,使复合光发生色散;波长测定元件把经过平面光栅的色散后的光线集中到一个波长上,形成一个光谱波段^[5]。波长扫描装置带动平面光栅旋转,使得出射狭缝发出的单色光的波长发生线性改变。单色光通过样品池,被样本所吸收,最终抵达光电转换器,通过放大器进行信号放大,将电信号输出,通过控制电路和信号处理电路,获得数字值,再通过串行通信将数字值发送给终端,再由终端进行处理,获得全波长处的测试数据^[6]。综合考虑分光光度计发射全波段测量信号以及朗伯比尔定律、光栅衍射理论,得出任意光谱波段平面反射光栅方程如式(3)。

$$m = \frac{\sum_{i=1}^m \kappa_i [\sin \theta_i(i) - \sin \theta_d(i)]}{\lambda} \quad (3)$$

其中: m ——分光光度计的光谱波段数量;

κ_r ——光栅常数, nm;

$\theta_i(i)$ 和 $\theta_d(i)$ ——第 i 个波段的入射光和衍射光与光栅法线之间的夹角^[7], (°)。

综合多个光谱数据, 得出 FIS 复色光的吸光度如式(4)。

$$\gamma_{mul} = \kappa_{A1} \times h \times c + \lg 2 - \lg [1 + 10^{(\kappa_{A1} - \kappa_{A2}) \times h \times c}] \quad (4)$$

其中: κ_{A1} 和 κ_{A2} ——任意 2 个波段对应的吸光系数, L/(mol·cm);

γ_{mul} ——多组分废水溶液的吸光度;

c ——溶液中第 1 种组分的浓度, mol/L。

由此得出 FIS 检测废水时实际输出的全波长测量数据。

1.3 利用 SPA 筛选光度计测量特征波长

将 FIS 检测废水时的全波长测量数据构建成矩阵形式, 构建结果如式(5)。

$$R = \gamma_{mul} \begin{pmatrix} \hat{e} \gamma_1(\lambda_1) & \gamma_1(\lambda_2) & \cdots & \gamma_1(\lambda_p) \\ \hat{e} \gamma_2(\lambda_1) & \gamma_2(\lambda_2) & \cdots & \gamma_2(\lambda_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{e} \gamma_N(\lambda_1) & \gamma_N(\lambda_2) & \cdots & \gamma_N(\lambda_p) \end{pmatrix} \hat{u} \quad (5)$$

其中: $\gamma_N(\lambda_p)$ ——第 p 个波段下的第 N 个波长吸光度测量数据;

R ——吸光度数据矩阵。

以构建的光度计全波长测量数据矩阵为处理对象, 将其输入到 SPA 中, 选择 FIS 检测废水时的测量特征波长作为波长误差校正对象。SPA 的工作原理如图 2 所示。

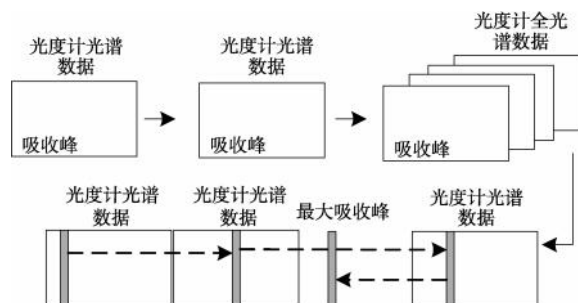


图 2 SPA 工作原理

Fig. 2 Working Principle of SPA

图 2 中的 SPA 能够从光谱信息中充分寻找含有最低限度的冗余信息的变量组, 使得变量之间的

共线性达到最小^[8]。在算法运行过程中, 将式(5)表示的测量光谱数据输入到 SPA 中, 随机选定一个波长作为开始, 以此构造正交投影算子, 构造结果如式(6)。

$$P = E \times \frac{x_\lambda (x_\lambda)^T}{(x_\lambda)^T x_\lambda}, x_\lambda \in R \quad (6)$$

其中: x_λ ——随机选择的某一波长点光谱数据;

x_λ^T —— x_λ 的转置矩阵值;

E ——单位矩阵^[9];

P ——投影矩阵。

在此基础上, 计算各波长点相对于其他各波长的投影矢量如式(7)。

$$Y_{x_\lambda} = P [x_\lambda - (x_\lambda^T - x_{j-1}) x_{j-1} (x_{j-1}^T - x_{j-1})^{-1}] \quad (7)$$

其中: Y_{x_λ} ——投影结果;

x_{j-1} ——第 $j-1$ 次迭代结果。

其中最大的相应波长被选入波长组合, 然后以新选择的波长为新的投射矢量, 直到达到预设的结束状态^[10]。如果当前迭代次数低于最大迭代次数, 则循环投影过程, 直至达到最大迭代次数, 循环终止。最终得出的光度计测量特征波长的筛选结果如式(8)。

$$\lambda_{measure} = \arg \max_{\lambda} \| Y_{x_\lambda} \|^2 \quad (8)$$

其中: $\lambda_{measure}$ ——筛选结果。

由此即可得出, 当前 FIS 检测废水时测量光谱数据中的特征波长筛选结果, 以此作为误差检测与校正处理对象。

1.4 实现 FIS 测量波长误差校正

波长校正通过建立基于标准灯的参考基准系统实现的。该系统以内置标准灯提供的已知特征谱线作为绝对波长参考, 通过测量这些谱线在仪器中的实际表现位置, 计算实测值与标准值之间的波长偏差, 并据此驱动步进电机微调光栅的旋转角度。这一过程同步更新仪器内部波长与光栅角度的对应关系表单, 从而实现波长标尺的软硬件协同校准。该操作通常依据预设周期或系统漂移超限信号自动触发, 其核心在于建立可溯源的基准参照。

在此基础上, 系统根据光度计测量波长理论值

与特征波长之间的差异,判断当前是否存在测量波长误差,并确定具体的误差量。通过实施标准灯基准校准、杂散光滤除与光源强度自动调整等步骤,可有效降低用于检测废水 FIS 的测量波长误差。

根据光度计测量波长理论值与特征波长之间的偏差,得出 FIS 检测废水时测量波长误差的计算结果如式(9)。

$$e = \lambda_t - \lambda_m \quad (9)$$

其中: λ_m ——废水 FIS 测量波长理论值与特征波长之间的偏差;

e ——波长测量误差。

若光度计测量波长与筛选特征波长一致,则式(8)计算得出测量波长误差为 0,否则证明当前分光光度计存在测量波长误差^[11]。将求解得出的理论波长和筛选出的特征波长数据代入到式(9)中,即可得出测量波长误差的具体取值。

针对存在测量波长误差的 FIS,在分光光度计内部安装标准灯和滤光片,通过标准灯的安装实现分光计内部波长位置的调整,选择特征谱线作为参考波长。光度计中滤光片的安装与作用机理如图 3 所示。

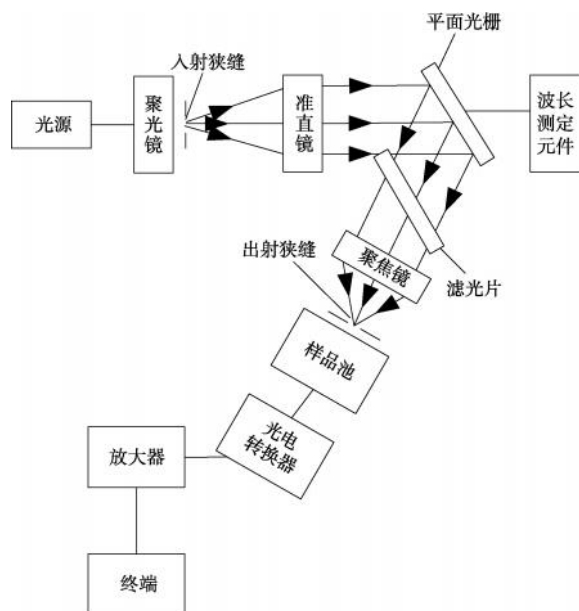


图 3 FIS 中滤光片安装机理

Fig. 3 Mechanism of Optical Filter Installation in FIS

在可见光区选用锗钨滤光片,将滤光片固定于分光光度计的光路中,在降低分光光度计内杂散光的情况下,减少光程变化引起的波长误差^[12]。在光

学调整方面,光源强度的自动调整通过优化测量条件间接提升了波长读数的稳定性。该机制优化了光电探测器的响应状态,使其工作于信噪比最佳的光强区间,从而令特征波长的识别更为清晰。适当的光强能够使目标波长在光栅处的衍射效率趋于最大,有效增强了该波长信号的相对强度。稳定的光强输出有助于抑制由光源发热引起的温度波动,进而减少了随之产生的波长热漂移误差。为实现上述目标,系统通过光源强度自动调整进行测量波长误差校正,光强的有效调整区间如式(10)。

$$B_{up-y} < Q < B_{d-z} - B_{d-up} \quad (10)$$

其中: B_{up-y} ——光源光强变化范围上限, $\mu W/cm^2$;

Q ——光强输出值;

B_{d-up} 和 B_{d-z} ——外界杂散光的光强变化上限和下限, $\mu W/cm^2$ 。

综合考虑 FIS 内部的光路流通情况,得出光源光强的调整结果如式(11)。

$$Q_a = Q_0 - e \times \left(\frac{Q_h - Q_l}{Q_l} \right) \quad (11)$$

其中: Q_0 ——光源的初始光强值, $\mu W/cm^2$;

Q_a ——调整后光源的实际输出光强值, $\mu W/cm^2$;

Q_h 和 Q_l ——高电平和低电平下的标准光强, $\mu W/cm^2$ 。

并保证式(10)表示的光强调节结果满足公式 9 表示的调整区间约束条件。按照上述方式,在软硬件结合作用下,实现对 FIS 检测废水时测量波长误差的校正工作。

2 试验

试验选择 FIA-T1-721 型 FIS 作为试验对象,该光度计由流动注射模块和分光光度检测模块 2 个部分组成,流动注射模块用来实现试样与试剂的精准注入,并保证初始输入试剂中无气泡干扰。分光光度检测模块包含 721 型分光光度计和流通池等元件,支持动态光谱的生成以及比色测定。试验对象的检测波长为 360~800 nm,吸光度为-0.3~3.0。在试验开始之前,为保证 FIS 工作结果的可视化输出,根据试验对象的组成情况对各个元件进行连接,并与显示器连接。FIS 试验对象的具体布置情况如图 4 所示。

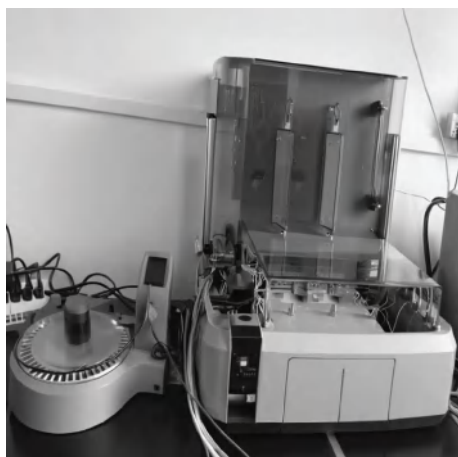


图 4 FIS 布设实景

Fig. 4 Actual Installation of FIS

设定 FIS 的载流流速为 1.8 mL/min, 注射阀切换时间为 0.05 s。通过光度计内部光源强度、光源分布均匀程度、光栅分布以及工作环境等参数的调整, 在光度计内引入测量波长误差, 保证校正方法运行的可行性。

从电镀厂、食品加工厂、社区排水、农田排水等区域, 采集 2 kg 废水样本作为 FIS 的处理对象, 采集的废水样本经过预处理, 以去除悬浮物和减少光散射干扰。在试验开始之前, 对废水样本的组成成分进行测定。部分废水样本组成成分的测定结果, 如表 1 所示。

表 1 废水成分组成测定

Tab. 1 Determination of Wastewater Component Composition

废水样本编号	氨氮质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总磷质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	重金属质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	悬浮物质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
W001	25.4	3.5	0.07	4.2
W002	36.8	6.8	0.21	3.8
W003	45.2	9.7	0.06	4.5
W004	28.1	4.2	0.14	3.6
W005	33.9	8.5	0.18	4.0

氨氮浓度依据纳氏试剂分光光度法进行测定, 样品经絮凝沉淀预处理后, 加入酒石酸钾钠以消除钙、镁离子干扰, 随后与纳氏试剂反应生成特征络合物, 使用 UV-1800 型紫外可见分光光度计于 420 nm 波长处测定吸光度, 并根据当日绘制的标准曲线进行定量。按照上述方式可以得出所有废水样本成分组成的测定结果。此外, 还需准备部分标准溶液, 用

来获取光度计的初始测定波长数据。试验选用氨氮标准溶液进行校准。使用去离子水逐级稀释, 配制质量浓度梯度为 0、5、10、20、30、40、50 mg/L 的氨氮系列标准溶液。将准备的所有废水样本注入 FIS 的存储区域中, 将光度计输出的光谱数据作为试验数据样本如图 5 所示。

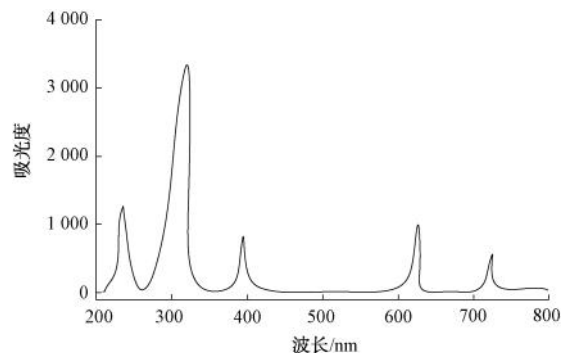


图 5 FIS 光谱样本示意图

Fig. 5 Schematic Diagram of Spectral Sample for FIS

为保证 SPA 能够在 FIS 检测废水时的测量波长误差校正方法中正常运行, 需要对 SPA 的运行参数进行设定。设定初始波长的选择方式为最大吸收峰, 投影向量数量为 4, 最大迭代次数为 50 次, 波长选择数量为 8。

选择 ArgylCMS 软件作为基于 SPA 的 FIS 测量波长误差校正方法的开发工具, 该软件支持分光光度计数据的采集与校准, 支持生成色靶、扫描及校色文件生成与可视化输出。将 FIS 检测废水时的测量光谱数据以及 SPA 运行参数等部分, 输入到误差校正方法对应的运行程序中, 得出光度计测量波长误差的校正结果如图 6 所示。

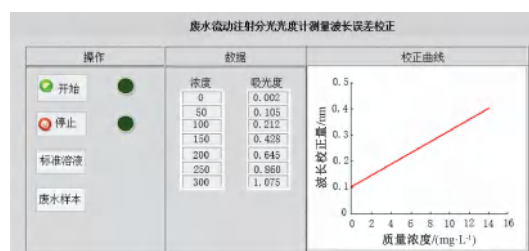


图 6 FIS 测量波长误差校正结果

Fig. 6 Calibration Results of Wavelength Indication Error for FIS Measurements

按照上述方式, 可以得出不同运行工况下多组用于检测废水的 FIS 测量波长的误差校正结果。该过程旨在消除仪器运行中产生的系统性波长漂移。

校正能够确保波长标尺的长期准确与稳定,这对于吸收峰尖锐物质的定量及复杂样品的多组分分析至关重要,是保障测量结果可靠性与可比性的基础。试验设置传统的基于反射光谱的测量波长校正方法和基于 Lasso-Huber 的特征波长校正方法作为试验对比项,分别记为对比方法 1 和对比方法 2,将其作用到同一光度计试验对象上,得出相应的测量波长误差校正结果。

试验设置波长示值误差和吸光度波动系数作为测量波长误差校正效果的测试指标,并引入不确定度 u ,波长示值误差的测试结果如式(12)。

$$u(\varepsilon) = \sqrt{u^2(\lambda_1) + u^2(\lambda_c)} \quad (12)$$

其中: λ_c ——误差校正后分光光度计的实际测量波长,nm;

$u(\varepsilon)$ ——波长测量合成标准不确定度。

吸光度波动系数指的是同一波长下多次测量同一目标时吸光度的相对标准偏差,该指标能够反映分光光度计的稳定程度,为定量评估波动系数 ψ 的可靠性,根据误差传播定律,计算其标准不确定度 $u(\psi)$ 如式(13)。

$$u(\psi) = \psi \times \sqrt{\frac{1}{n-1} + \frac{u^2(\bar{\gamma})}{\bar{\gamma}^2}} \quad (13)$$

其中: $\gamma(k)$ ——误差校正完成后第 k 次测量的吸收度;

$\bar{\gamma}$ ——吸收度平均值;

n ——试验组别数量。

最终计算得出波长示值误差和吸光度波动系数取值越低,证明对应方法的校正效果越优。另外,校正方法应用性能的测试指标为废水成分测定偏差,该指标的标准不确定度如式(14)。

$$u(\mu) = \sqrt{u^2[c(j)] + u^2[c_a(j)]} \quad (14)$$

其中: $c(j)$ 和 $c_a(j)$ ——废水中成分 j 的测定值和实际值,mg/L;

$u(\mu)$ ——废水中成分 j 测定的合成标准不确定度。

测试得出废水成分测定偏差取值越大,证明对应校正方法的应用性能越差。

通过 FIS 检测废水时的测量波长数据以及吸光度数据的统计,得出波长示值误差和吸光度波动系数的测试结果如图 7 所示。

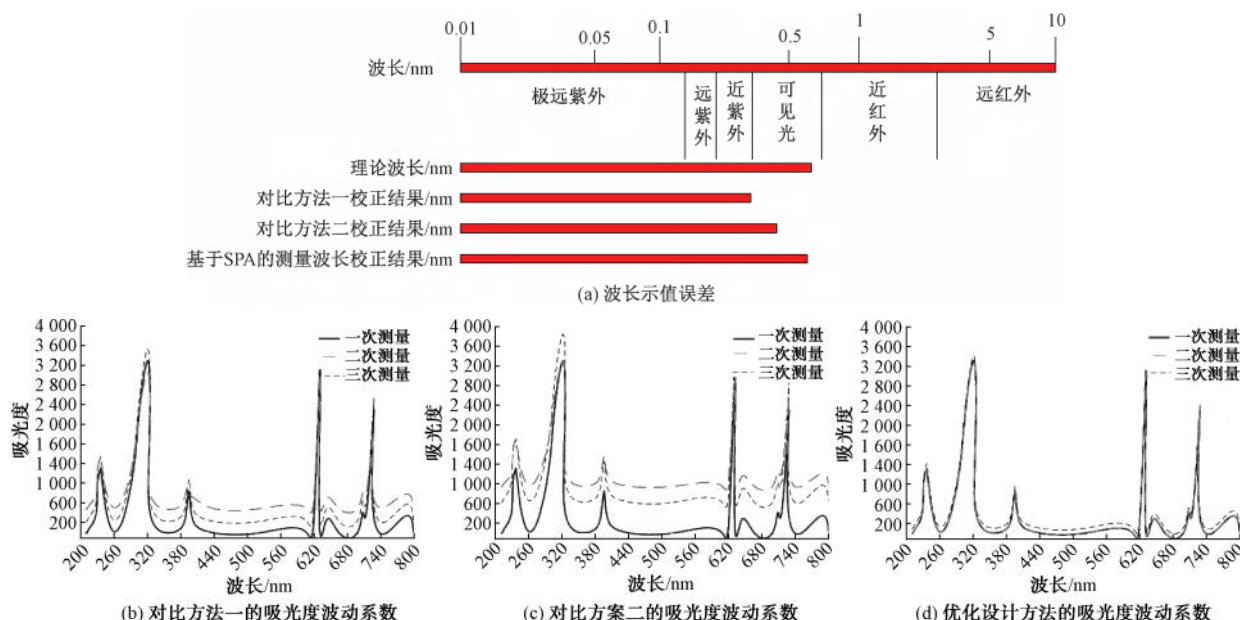


图 7 分光光度计测量波长误差校正效果测试结果

Fig. 7 Test Results for Wavelength Indication Error Calibration Effect in Spectrophotometer Measurements

由图 7(a)可知,通过优化设计方法的误差校正,能够将 FIS 检测废水时的测量波长调整到可见光范围内,且与 2 个传统方法相比,在优化设计校正

方法作用下光度计的实际测量波长更接近其理论值,通过式(12)的计算,对比方法 1、对比方法 2 及基于 SPA 法的优化设计方法的波长示值误差分别

为 0.1、0.05 nm 与 0.01 nm, 证明优化设计方法的波长示值误差取值更小。由图 7(b) 可知, 经过多次对同一废水样本的测量, 优化设计方法校正下光度计输出的吸光度光谱数量偏差更小, 通过式 (13) 的计算, 证明优化设计方法的吸光度波动系数取值更小, 综合上述 2 个指标, 证明优化设计方法具有更优

的校正效果。

为验证方法在全浓度区间的适用性, 将未校正的仪器以及 3 种方法校正完成的 FIS 应用到废水成分的测定工作中, 并将光度计输出数据与表 1 中的实际数据进行比对, 得出反映校正方法应用效果的测试结果如图 8 所示。

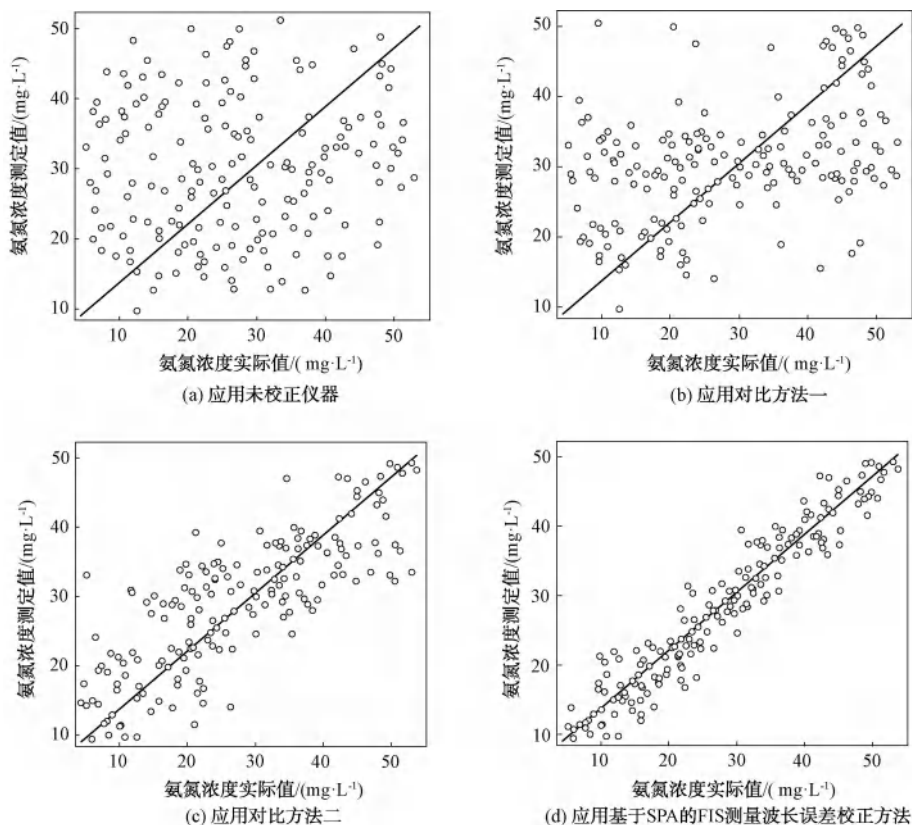


图 8 光度计测量波长误差校正方法应用性能测试结果

Fig. 8 Application Performance Test Results of the Photometer Wavelength Indication Error Calibration Method

由图 8 可知, 经 3 种方法校正后, 光度计测得的废水成分结果与实际值之间的拟合程度均有提高, 且基于 SPA 的优化设计校正方法对应的成分测定偏差最小。其拟合优度达 0.992, 显著优于未校正状态的 0.872 及对比方法 1 的 0.935、方法 2 的 0.958。尽管图中存在个别偏离较大的数据点, 其原因可能与废水样本基质复杂性、动态测量中瞬时干扰或极端样品中残留的非线性响应有关, 但这些偶发现象并不影响整体趋势的一致性。SPA 通过筛选特征波长与硬件补偿, 能有效消除系统性波长漂移, 将测量准确性恢复并稳定至仪器最佳性能区间, 从根本上缓解了波长基准失准引入的系统性误差。

3 结论

本文设计并应用了 FIS 测量波长误差校正方法, 得到主要结论如下。

(1) 通过引入 SPA 对全波长光谱数据进行特征筛选, 计算误差值, 实现硬件补偿。

(2) 实现了波长示值误差降低至 0.01 nm、吸光度波动系数显著下降、废水成分测定拟合优度达 0.992 的校正效果, 为环境水质高频监测与工业流程精准控制提供了可靠的技术支撑。

(3) 然而, 该方法硬件补偿方式在微型化设备中移植性受限、试验对复杂基质适用性有待拓展。未来可结合自适应参数优化与数字孪生技术降低硬件依赖, 并通过拓展检测对象推动方法向智能化与

普适化发展。

参考文献

- [1] 郭晓春, 曹萍萍. 基于非线性函数多项式拟合的激光侦听器波长偏移校正[J]. 应用激光, 2024, 44(9): 147-153.
Guo X C, Cao P P. Wavelength offset correction of laser interceptor based on non-linear function polynomial fitting[J]. Applied Laser, 2024, 44(9): 147-153.
- [2] 刘强, 龚中良, 李大鹏, 等. 基于反射光谱的油茶籽油掺伪量快速测定及特征波长特性研究[J]. 中国油脂, 2024, 49(3): 132-139.
Liu Q, Gong Z L, Li D P, et al. Rapid prediction of oil-tea camellia seed oil adulteration amount based on reflection spectroscopy and characteristic wavelength characteristics[J]. China Oils and Fats, 2024, 49(3): 132-139.
- [3] 郭拓, 徐凤捷, 马晋芳, 等. 基于 Lasso-Huber 的近红外光谱特征波长选择方法及应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(3): 737-743.
Guo T, Xu F J, Ma J F, et al. Characteristic wavelength selection method and application of near infrared spectrum based on Lasso Huber[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2024, 44(3): 737-743.
- [4] 陶威, 潘忠泉, 杨欣欣, 等. 基于多项式拟合的分光光度计透射比较校正方法[J]. 化学分析计量, 2025, 34(6): 122-125.
Tao W, Pan Z Q, Yang X X, et al. Transmission correction method of spectrophotometer based on polynomial fitting[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2025, 34(6): 122-125.
- [5] 焦婷, 邓昊, 许振宇, 等. 基于新息自适应扩展卡尔曼滤波的双光梳光谱校正算法研究[J]. 中国激光, 2025, 52(10): 244-255.
Jiao T, Deng H, Xu Z Y, et al. Research on dual comb spectroscopy correction algorithm for innovation-based adaptive extended Kalman filtering[J]. Chinese Journal of Lasers, 2025, 52(10): 244-255.
- [6] 何丹, 吴玲玲, 陈靖, 等. 宽光谱高分辨率的分光光度计光学系统设计[J]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(13): 377-384.
He D, Wu L L, Chen J, et al. Design of spectrophotometer optical systems with broad spectrum and high resolution[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2024, 61(13): 377-384.
- [7] 张恒, 梁太波, 冯文强, 等. 基于连续投影算法的土壤全氮和碱解氮含量高光谱估测[J]. 中国烟草科学, 2023, 44(5): 103-113.
Zhang H, Liang T B, Feng W Q, et al. Hyperspectral estimation of total nitrogen and alkali hydrolysable nitrogen contents in tobacco growing soil based on successive projection algorithm[J]. Chinese Tobacco Science, 2023, 44(5): 103-113.
- [8] 李登珊, 李丽娜, 张认成. 基于 SPA 和 PSO-LSSVM 的可见-近红外光谱水质 pH 值检测[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(1): 390-395.
Li D S, Li L N, Zhang R C. Water quality pH value determination for visible-near infrared spectroscopy based on SPA and PSO-LSSVM[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(1): 390-395.
- [9] 王燕. 基于多目标优化的便携式食品安全检测仪参数自动校准方法[J]. 电子设计工程, 2024, 32(18): 92-96.
Wang Y. Automatic parameter calibration method of portable food safety detector based on multi-objective optimization[J]. Electronic Design Engineering, 2024, 32(18): 92-96.
- [10] 母雯竹, 张贵宇, 张维, 等. 基于 CARS-SPA 特征提取的黃水淀粉近红外光谱定量模型优化[J]. 食品科学, 2024, 45(19): 8-14.
Mu W Z, Zhang G Y, Zhang W, et al. Optimization of quantitative modeling of starch in Huangshui based on near-infrared spectral feature extraction using competitive adaptive reweighted sampling combined with successive projections algorithm[J]. Food Science, 2024, 45(19): 8-14.
- [11] 郑培超, 尹义同, 王金梅, 等. 紫外吸收光谱结合 SPA-ELM 算法的水体磷酸根离子检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(1): 82-87.
Zheng P C, Yin Y T, Wang J M, et al. Study on the method of detecting phosphate ions in water based on ultraviolet absorption spectrum combined with SPA-ELM algorithm[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2024, 44(1): 82-87.
- [12] 白葵卓. 10 kV 中压配电网局部放电紫外检测系统设计[J]. 电子设计工程, 2023, 31(6): 119-123.
Bai Y Z. Design of UV detection system for partial discharge in 10 kV medium voltage distribution network[J]. Electronic Design Engineering, 2023, 31(6): 119-123.