



测定 COD 的环境行业标准方法的偏最小二乘回归改进

黎国梁¹, 宋光均²

1. 广西大学 化学化工学院, 广西 南宁, 530004; 2. 华南理工大学 后勤产业集团, 广东 广州, 510640

摘要: 快速消解分光光度法测定水质化学需氧量是新颁布的环保行业标准, 其校正模型采用单波长点测定数据的直线拟合回归分析, 存在某些测定波长点计算 COD 值的不确定性和与国标重铬酸盐法的相对偏差较大等问题。本文应用偏最小二乘法改进校正模型, 在高量程和低量程范围内分别建立 PLS 模型, 预测结果与 GB 法测定 COD 值的相对误差为 4.47% 和 4.09%, 具有较好的一致性, 解决了直线拟合回归不确定性的问题。

关键词: 偏最小二乘法, 环境行业标准, 化学需氧量, 校正模型的改进

The Improvement on the COD Determination of Chinese Environmental Standard Based on Partial Least Squares Regression

Abstract: Fast digestion spectrophotometric method for detecting water quality is the latest environmental standard for chemical oxygen demand determination. Its calibration model adopted the linear regression analysis that used data measured on a wavelength point. It resulted the uncertainty of calculating the COD and its relative error was larger, comparing to the GB dichromate method. The partial least squares regression was applied to improve the calibration model in this paper. The PLS model was built for the high span and low span of determination respectively. The relative errors of predicted results were 4.47% and 4.09%, which were apparently accord with that of GB dichromate method. The PLS regression solved the uncertainty that resulted from the linear fitting regression.

Key words: Partial least squares, Environmental standard, Chemical oxygen demand, Improvement on calibration model

引言

化学需氧量 (COD) 是环境水质监测的重要指标之一。我国测定 COD 的标准方法是重铬酸钾回流-滴定法[1], 此方法重现性好, 准确度和精密度高, 但分析周期长, 试剂消耗大, 因回流限制, 批量分析受限, 在大批量样品测定和应急监测中局限性较大。

为提高分析速度, 缩短回流过程, 对 COD 测定法的改进方向主要集中在样品消化方法[2-3]和测定手段[4-6]方面。近年来, 不断出现各种新方法[7]。但与水质有关的各种法令中仍采用国标的测定结果作为控制项目, 而其它非标准方法作为研究参考。

2008年3月1日, 经国家环境保护总局批准, 《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》开始实施[8], COD 分光光度法测量进入行业标准。该方法比国标法的消解时间大为缩短, 从 120min 降低至 15min, 试剂用量少, 适合大批量样品的测定分析。在此之前, 国内外许多研究工



作者运用过分光光度法测定废水COD值[9-11], 基本原理相同, 但测定消解液的吸光度所选的波长点各不相同。在新颁布的行业标准中, 规定了测定点所处的波长范围, 采用单测量点的直线拟合回归分析, 测量结果在波长范围内会产生不确定性。本文对波长范围内测量点的不确定性导致的与GB法的偏差进行对比实验, 对偏差的程度和应用偏最小二乘法实现偏差校正, 采用测量波段内的吸光度全谱响应信息, 对校正模型进行了改进。

1. 实验部分

1.1 主要试剂

重铬酸钾标准溶液: $1/6K_2Cr_2O_7$ 浓度为0.500mol/L和0.160mol/L, 硫酸银-硫酸溶液 ($\rho=10g/L$), 氯离子掩蔽剂: 硫酸汞溶液 ($\rho=24g/L$), COD标准溶液为邻苯二甲酸氢钾溶液 (高量程系列浓度为100mg/L、200mg/L、400mg/L、600mg/L、800mg/L、1000mg/L; 低量程系列浓度为25mg/L、50mg/L、75mg/L、100mg/L、125mg/L、250mg/L)。

以上试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

待测水样为实地采集的炼钢厂排放废水和糖蜜发酵酒精废水。

1.2 主要仪器

美国海洋光学 USB2000+光纤光谱仪 (扫描波长范围: 350~850nm),
螺纹口密封消解管及恒温加热器。

1.3 实验方法

按照 HJ/T 399-2007 环境行业保护标准进行实验:

(1) 绘制标准工作曲线

取 1.00ml 重铬酸钾溶液, 6.00ml 硫酸银-硫酸溶液加入消解管中, 再将上述系列浓度的标准 COD 溶液 3.00ml, 分别加入各消解管, 拧紧管盖并摇匀溶液, 恒温 $165 \pm 2^\circ C$, 计时加热 15min。取出冷却至室温, 以蒸馏水为参比, 高量程在 $600 \pm 20nm$ 波长处, 低量程在 $440 \pm 20nm$ 波长处测定吸光度。用蒸馏水做空白实验, 由 COD 标准系列溶液的 COD 理论值对吸光度差值, 绘制标准工作曲线。

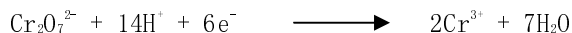
(2) 水样的测定

准确吸取 3.00ml 水样代替 COD 标准溶液按照上述同样的方法操作, 若水样中含有氯离子, 在加热消解前应加入 0.50ml 硫酸汞溶液掩蔽剂。测定的 COD 值由相应量程段的标准工作曲线算出。

2. 结果与讨论

2.1 环境行业标准分光光度法的测量原理

待测水样加入已知量的重铬酸钾溶液, 在硫酸介质中, 以硫酸银作为催化剂, 经高温消解后, 用分光光度法测定 COD 值。



COD 值为 100~1000mg/L (高量程范围), 在 $600 \pm 20nm$ 处测定重铬酸钾被还原产生 Cr^{3+} 的吸光度, 试样中的 COD 值与 Cr^{3+} 的吸光度的增加成正比; COD 值为 25~250mg/L (低量程范围), 在 $440 \pm 20nm$ 处测定重铬酸钾未被还原的 Cr^{6+} 和被还原产生的 Cr^{3+} 两种铬离子的总吸光度, 试样



中的 COD 值与 Cr^{6+} 的吸光度的减少值成正比, 与 Cr^{3+} 的吸光度增加值成正比, 与总的吸光度的减少值成正比, 再将吸光度换算成 COD 值。

2.2 单波长点校正模型存在的问题

炼钢厂排放废水 COD 处在低量程范围, 糖蜜发酵废液 COD 处在高量程范围。依据行业标准实验步骤处理后, 用 CCD 阵列光谱仪在标准规定的测定波段内, 分别在高低量程波段进行了扫描, 结果如图 1 和图 2 所示:

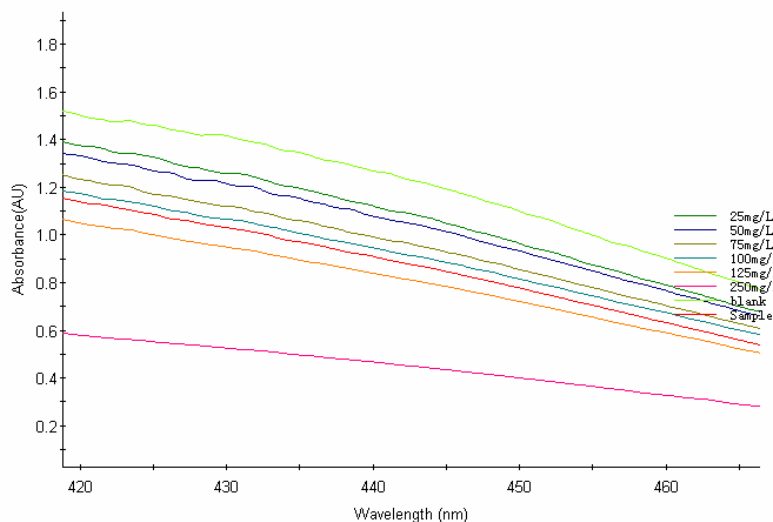


图 1 低量程范围 ($440 \pm 20\text{nm}$) 光谱图

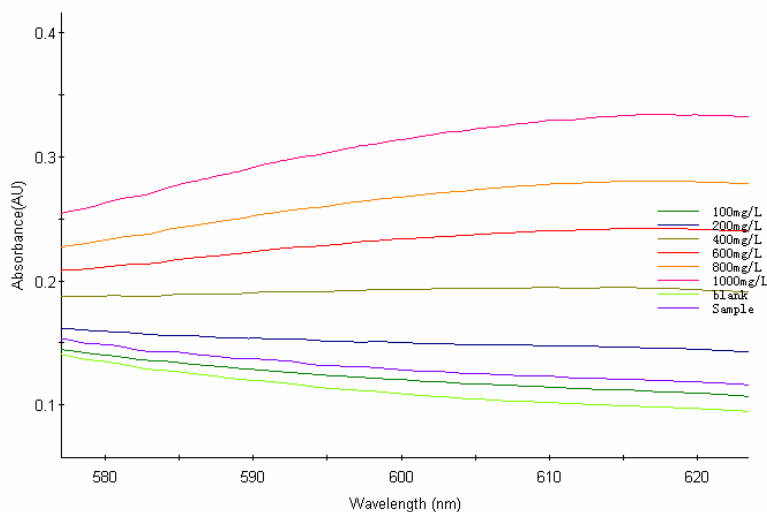


图 2 高量程范围 ($600 \pm 20\text{nm}$) 光谱图

从光谱图中看出, 不同浓度的 COD 标准溶液系列各光谱曲线呈明显的规律排列。在测定波长范围内任取一些波长点进行直线拟合回归, 并用该校正模型对实际水样的测定吸光度计算



COD 值（表 1 和表 2 所示），其中的相对误差是指与 GB 法测定结果相比较的偏差。

表 1 低量程范围内不同波长点测定的 COD 值

测定波长 (nm)	工作曲线	x 和 y 相关系数 r	COD 值 (mg/L)	相对误差%
420	$y=300.11x+8.4076$	0.9950	64.45	16.06
424	$y=305.72x+3.3104$	0.9950	62.09	11.81
430	$y=321.31x-3.1765$	0.9948	61.66	11.04
436	$y=341.22x-3.3665$	0.9949	57.25	3.09
440	$y=358.96x-6.1182$	0.9948	54.40	2.03
444	$y=373.03x-5.8664$	0.9946	51.47	7.31
450	$y=413.18x-7.8293$	0.9941	47.10	15.18
456	$y=464.44x-7.9331$	0.9948	42.36	23.72
460	$y=502.44x-7.895$	0.9946	37.93	31.69

处于低量程的钢厂废水，GB 法测定 COD=55.53mg/L。由表 1 看出，拟合直线的 x 和 y 的相关系数 r 在 0.9941~0.9950 范围，表明吸光度和 COD 标准溶液的理论值有良好的线性相关关系。但拟合直线方程并不相同，导致 COD 计算值出现差异，并且在某些波长点测定的 COD 值与国标法的相对偏差甚大（如：COD _{$\lambda=456nm$} =64.45mg/L 和 COD _{$\lambda=460nm$} =37.93mg/L）。将这组数据用 Grubbs 判据[12]检验是否存在异常值，取置信度 P=95%（显著性水平 $\alpha=0.05$ ）对偏离平均值最大的点 COD _{$\lambda=460nm$} =37.93mg/L 计算 G 值为 1.648，小于临界值 G_c=2.215，说明该组数据不存在异常值，实验结果可信。但若将该点与实验平均值比较，采用 t 检验： $t=4.94>t_8(\alpha=0.05)=2.31$ ，表明该点存在显著性差异。

表 2 高量程范围内不同波长点测定的 COD 值

测定波长 (nm)	工作曲线	x 和 y 相关系数 r	COD 值 (mg/L)	相对误差%
580	$y=7254.8x+23.763$	0.9935	471.75	3.03
584	$y=6474.6x+17.203$	0.9953	462.98	4.83
590	$y=5528.4x+16.757$	0.9958	463.18	4.79
596	$y=4932x+14.345$	0.9964	471.29	3.13
600	$y=4640.4x+13.69$	0.9963	477.96	1.75
604	$y=4431.6x+13.166$	0.9967	471.61	3.06
610	$y=4199.1x+15.124$	0.9919	475.34	2.29
616	$y=4067.3x+14.666$	0.9969	477.12	1.93
620	$y=4027.1x+15.967$	0.9969	472.84	2.81

高量程范围的糖蜜发酵废液 GB 法测定 COD=486.50mg/L。在标准规定测量波段内，吸光度和 COD 值也有较好的线性相关性，而根据拟合的直线方程计算的 COD 值并不一致，但偏差相对较小。类似地，取显著性水平 $\alpha=0.05$ ，对此组数据作 Grubbs 检验和 t 检验，结果表明组内部



不存在奇异值，但一些测量点的计算值 $COD_{\lambda=584nm}=462.98mg/L$ 和 $COD_{\lambda=590nm}=463.18mg/L$ 相对实验平均值有显著差异。

从测定的原理看，在低量程范围内， $440\pm 20nm$ 波段测定反应产生的 Cr^{3+} 和未被还原的 Cr^{6+} 的吸光度，体系较为复杂，影响因素多，导致偏差较大；而在高量程范围内， $600\pm 20nm$ 波段仅测定反应产生的 Cr^{3+} 的吸光度响应，影响因素较前者单一，使所得结果偏差较小。

由此可见，采用单波长测量点拟合直线的校正模型计算 COD 值，在规定的测量波长范围内，可能因所选波长点的不同而结果出现显著性差异。如果严格定义测量波长，将会对测量的精密度提出过高要求，增加测试难度和成本。

实验还考察了环境行业标准所规定的测定波段以外的其他波段，并取其中的一些波长点下测定的吸光度，以同样的方法建立直线拟合回归模型进行校正。当选用环保标准规定测量波段以外的波长点建模，也有明显直线相关关系，但校正结果对 GB 法的相对误差均较大，仅环保标准确定的波段范围具有最小误差。

2.3 偏最小二乘法及其校正结果

偏最小二乘法 (PLS) 是化学计量学中常用的多变量校正方法[13]，可改善校正模型的可靠性和准确度[14]。

把 COD 标准溶液系列作为 PLS 模型的校正集，对待测水样的 COD 值进行预测。将样品密闭加热消解后，在规定范围波长内扫描吸光度曲线，取步长 $\Delta \lambda = 1nm$ 把各光谱曲线离散化为矢量数组，组成校正吸光度矩阵 $\mathbf{X}$ ，COD 标准溶液系列的理论值作为校正集 COD 值矩阵 $\mathbf{Y}$ 。 $\mathbf{X}$ 矩阵和 $\mathbf{Y}$ 矩阵分别采用中心化 (Meancentering) 和标准化 (Autoscaling) 数据预处理，PLS 模型的精度用校正均方根差 (RMSEC) 来评价。

PLS 法建模中，不直接使用因变量与自变量集合进行回归分析，而是把光谱数据作为隐藏变量的函数，从中提取若干对系统有最佳解释能力的主成份建模。根据校正集样本的协方差矩阵特征值及其方差积累贡献率确定主成份数，低量程和高量程方法的 PLS 模型主成份数都取 1，预测结果最好。随主成份数取值的增加，模型会包含噪声影响因素，出现过拟合现象。此外，PLS 校正模型测定系数 R^2 均在 0.99 以上，表明预测值和 COD 标准溶液的理论值相关度高，校正结果可靠。

表 3 PLS 模型校正结果及比较

波段 (nm)	PLS 主因子数	校正均方根 误差 RMSEC	校正集测定 系数 R^2	待测水样预测 COD 值 (mg/L)	相对 误差%
440±20	1	7.1503	0.9903	53.05	4.47
600±20	1	7.0798	0.9929	506.42	4.09

PLS 回归分析不同于直线拟合回归分析使用的是单波长点处的系列数据，而是有效利用了整体光谱响应信息，预测结果是唯一确定的。将预测结果与国标法测定的 COD 值作对比，取显著性水平 $\alpha = 0.05$ ，作 t 检验。分别计算高量程段和低量程段的检验统计量得 $t_1 = 0.714$ 和 $t_2 = 1.36$ ，结果均小于临界值 $t(\alpha = 0.05) = 4.30$ ，表明预测 COD 值和国标法的测定结果之间无显



著性差异。

研究选用固定光栅 CCD 阵列光度计进行测量,与普通机械调节光栅分光光度计相比,可一次完成 350~850nm 全波段吸光度响应测量,避免了逐个波长点读数,方便快捷,仪器成本没有显著增加,但测量准确度和精密度得以改善。

3. 结论

环境行业标准分光光度法快速测定 COD 采用规定波段内的某一波长点,测定吸光度与 COD 值进行直线拟合回归校正,波长范围内的不同波长点测量值之间存在显著性差异。采用波长范围内多点测量值的 PLS 回归,在低量程范围($440 \pm 20\text{nm}$)和高量程范围($600 \pm 20\text{nm}$)内,建模校正集测定系数 R^2 分别为 0.9903 和 0.9929,相对误差分别为 4.47%和 4.09%,COD 测定值与 GB 法测定结果一致,不存在显著性差异,可以消除单点测定 COD 值可能出现的显著误差,采用阵列型光度计测量不会增加实验工作量和仪器成本投入。

参考文献

- [1] GB11914-89 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法[S]. 中国, 1989. 12.
- [2] 翁棣.快速无汞开管测定废水中化学需氧量的研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2003, 29(2): 215-21.
- [3] 韦小玲,龚琦,吕恒毅.微波消解法快速测定废水COD[J]. 工业水处理, 2007, 27(9): 66-69.
- [4] 范娟,阮复昌.分光光度法测定溶液的化学需氧量[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2001, 29(7): 95-98.
- [5] 谢天,但德忠,王斌. Ti/ PbO₂电极在测定COD中的应用[J]. 四川大学学报(工程科学版), 2004, 36(1): 37-40.
- [6] 萨仁图雅.库仑法快速测定工业污水化学耗氧量[J]. 内蒙古石油化工, 2003, 29: 159- 160.
- [7] 孙文,张明旭,杨青.化学需氧量测定方法综述及问题改进[J]. 云南环境科学, 2005, 24 (增刊1): 184-185.
- [8] HJ/T399-2007 水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法[S]. 中国, 2007. 12.
- [9] 李彦锋.硫酸消解一可见光谱法快速测定化学需氧量[J]. 甘肃科学学报, 2004, 16 (1): 39-44.
- [10] 韦连喜,何艳,李朝晖.分光光度法测COD的应用研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(5): 33-34.
- [11] Czae Myung. Chemical oxygen demand based on spectrophotometric measurement of permanganate[J]. Korean Chem. Soc., 1994, 38(2): 880-884.
- [12] 倪永年.化学计量学在分析化学中的应用[M]. 北京, 科学出版社, 2004: 31-32.
- [13] 许禄.化学计量学方法[M]. 北京, 科学出版社, 1997: 179-185.
- [14] Juan A., Tanler R., Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures revisiting latest trends in multivariate resolution[J], Analytica Chimica Acta. 2003, 500: 195-210.