

紫外光谱法检测 COD 时波长和低温影响的探究

李鑫¹, 苏成志^{1,2*}, 于丹阳¹, 盛宇博¹, 常川¹, 石磊¹, 姜吉光¹

1. 长春理工大学机电工程学院, 吉林 长春 130022
2. 长春理工大学人工智能研究所, 吉林 长春 130022

摘要 COD代表了水体受还原性物质污染的程度。相对于采用传统方法检测 COD, 存在检测时间长且操作复杂等缺点, 紫外光谱法以其检测速度快, 无需使用化学试剂等特点成为了主流的检测方法。基于朗伯-比尔定律, 以邻苯二甲酸氢钾粉末配置的 COD 标准溶液为研究对象, 针对低温环境下利用紫外光谱法检测 COD 精度的问题, 分别对 COD 的最佳检测波长和温度对 COD 检测值的影响进行研究。同时选择长春市某地区地表水为研究对象, 验证 COD 最佳检测波长在实际水样中的适用性及温度补偿模型的准确度。在研究检测波长对 COD 检测值的影响时, 选用 256, 266, 276, 286 和 296 nm 共 5 个波长对样本进行回归分析, 它们的吸光度分别为 A_{256} , A_{266} , A_{276} , A_{286} , A_{296} , 将吸光度 A 与 COD 标准溶液浓度值进行线性回归, 通过拟合结果得出: 276, 286 和 296 nm 处模型具有代表性, 且在 286 nm 处拟合效果最好, 296 nm 次之, 最后为 276 nm, 其中 286 nm 处相关系数 r 为 0.994 6, 决定系数 R^2 为 0.989 4, 波长为 296 nm 处和方差 $SSE=0.011 4$, 预测均方根误差 $RMSE=0.037 7$, 但其决定系数 R^2 较低, 可见在 286 nm 处 COD 检测值与吸光度具有最高的相关性, 又探究了标准温度(20 °C)下 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 COD 实际水样和标准水样的光谱吸收情况, 得出 286 nm 同样适用于实际水样的检测, 可见 286 nm 处为最佳检测波长。在研究温度对 COD 检测值的影响时, 采集不同温度下 COD 实际水样与标准水样的紫外吸收光谱, 经过分析得出: COD 实际水样中紫外光谱吸收度会随温度升高而增大。为了减弱在 COD 测量中温度的影响, 根据最小二乘原则, 建立温度补偿模型。利用实际水样验证温度补偿模型的准确度, 同时进行误差分析, 分析结果表明: COD 的实际值与补偿后值的最大相对误差为 6.38%, 最小相对误差为 0.63%, 且多数相对误差集中在 4%, 由此可见, COD 温度补偿模型补偿精度高, 效果良好。结果表明: COD 检测选取的最佳波长及温度补偿模型可有效的提高 COD 低温检测精度。

关键词 化学需氧量; 低温补偿模型; 紫外光谱法; 吸光度

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2403-06

引言

化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)^[1-2]是指在一定条件下氧化水样中还原性有机物质所消耗的氧化剂的量。在水质检测中, 还原性物质对水体污染的程度是重要检测指标之一^[3]。目前国内外检测 COD 的常用方法有重铬酸钾氧化法、高锰酸盐指数法、超声消解法、微波消解法、化学发光法和电化学方法等^[4-5], 但这些方法都存在需要取样到实验室进行测量, 操作要求水平高, 成本高且对环境污染严重, 测量范围窄等问题^[6]。相对于以上检测方法存在的缺

点, 紫外光谱法以其操作快捷简便, 对环境无污染等优点实现了对水质原位的实时测量, 也因此成为了光谱法中最具代表性的方法^[7-8]。在利用紫外光谱法检测 COD 时, 大部分学者都是仅对 COD 标准水样进行探究, 例如杨虹等用邻苯二甲酸氢钾配置的标准水样中的 COD 进行探究^[9], 只针对 COD 标准水样进行探究往往不具有普遍应用价值。因此如何利用紫外光谱法更加精确的在标准水样的基础上探究实际水样中的 COD 值成为目前各国学者探索问题之一。

波长的选择是影响紫外光谱法检测 COD 精度的一个重要因素, 当前很多学者都是对某一波段进行研究, 徐熠刚^[10]等利用 254 nm 波长的单波长紫外光对水中 COD 检测进行探

收稿日期: 2019-07-19, 修订日期: 2019-12-06

基金项目: 国际科技合作基金项目(20160414030GH), 吉林省教育厅基金项目(JJKH20181124KJ)资助

作者简介: 李鑫, 1994 年生, 长春理工大学机电工程学院硕士研究生 e-mail: cust_xin_li@126.com

* 通讯联系人 e-mail: Chengzhi_su@126.com

究, 杨云开等^[1]为了消除水体浑浊度对紫外光吸收造成的影响在波长 546 nm 处检测 COD。但在实际水样中物质成分复杂, 部分无机物、金属离子在 254 nm 处同样有吸光特性, 使测量结果不准确, 因此本文对不同波段的紫外光进行研究并选出最佳波长。

温度也是影响 COD 检测的重要因素之一^[12], 大部分学者只是得到温度对 COD 检测存在影响的结论, 如周昆鹏等^[13]探究了温度对 COD 检测的影响, 但并未建立温度补偿模型, 很难应用到实际检测中。因此建立一种能将低温环境中 COD 检测值实时补偿到标准温度的温度补偿模型是很有必要的。

采用标准水样进行探究, 对不同浓度标准水样的吸光度进行回归分析, 通过拟合结果确定 COD 最佳检测波长, 并根据最小二乘原则, 在最佳检测波长下建立温度补偿模型, 并以实际水样为研究对象, 验证了最佳波长的适用性及温度补偿模型的准确性。

1 实验部分

1.1 仪器与样品

实验仪器是由厦门市奥谱天成科技有限公司生产的闪烁氙灯、可调光程式光纤传感探头和全光谱光纤光谱仪、中控台组成, 通过用光纤传感系统来测得溶液的吸收光谱, 该系统包括光源、可调光程式光纤传感探头、光谱仪、光纤、中控台、显示器组成, 测试总波长范围为 200~1 000 nm, 分辨率 2.3 nm, 信噪比 >500:1, 系统如图 1 所示。

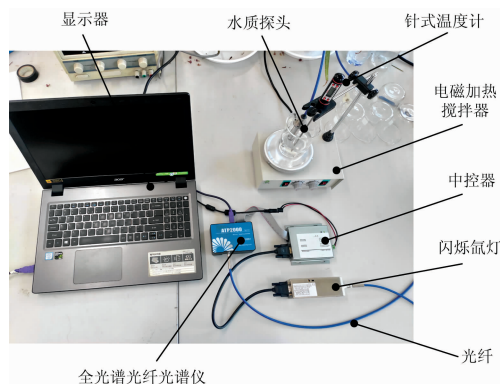


图 1 实验仪器实物图

Fig. 1 Physical diagram of experimental device

光谱扫描软件为系统自带软件。系统将闪烁氙灯的光源通过光纤发射到可调光程式光纤传感探头的反射镜上, 全光谱光谱仪将反射镜反射回来的光进行数据采集, 得到 COD 吸光度数据传输到显示平台中, 从而获得全波段的溶液光谱图。

实验样品为依据国标规定的重铬酸钾法所配比的 COD 标准溶液与采集长春市某地区地表水的实际水样, 该实际水样浓度经山东青岛某环境研究院采用重铬酸钾国标法检测, 检测结果显示: COD 的值为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 该方法检测上限 $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 检测下限 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对标准偏差为

$1.3\% \sim 11\%$ 。

1.2 光谱的采集

为确定在紫外光谱法下检测 COD 的最佳波长, 配制浓度为 20, 50, 125, 160, 250 和 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 COD 标准溶液, 并采集其在全波长下的吸收光谱图, 见图 2。

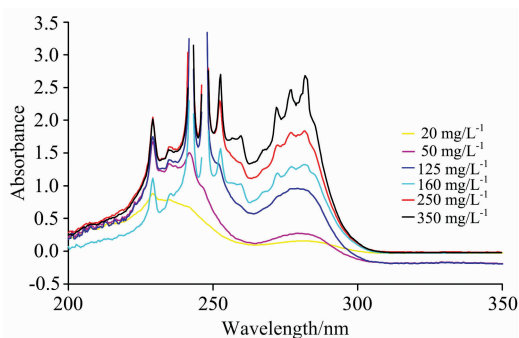


图 2 不同浓度 COD 标准水样光谱图

Fig. 2 COD spectrum of standard water sample with different concentration

为验证最佳波长在实际水样中的适用性, 分别对 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD 实际水样和 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD 标准水样进行光谱采集, 如图 3 所示。

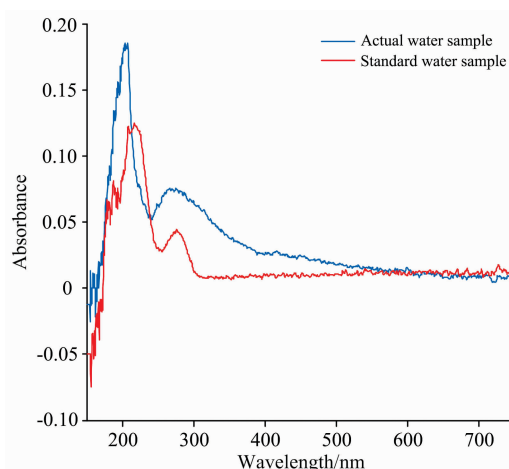


图 3 COD 实际水样与标准水样 (20 °C) 光谱图

Fig. 3 COD spectrum of actual water sample and standard water sample at 20 °C

为了研究温度对使用紫外光谱法测量水中 COD 时测量值是否受到影响, 分别选取浓度为 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 COD 标准水样, 在温度为 0, 5, 10, 15, 20, 25 和 30 °C 时的 COD 检测值, 见表 2, 以 COD 浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准水样随温度变化的光谱图为例, 见图 4。

研究实际水样中温度对 COD 测量的影响, 采集了 COD 实际水样在温度为 $0 \sim 30 \text{ °C}$ 不同温度下的紫外吸收光谱, 图 5 为实际水样 COD 随温度变化的光谱图。

2 结果与讨论

2.1 光谱最佳波长的选取

根据朗伯-比尔定律可知,使用全光谱光谱仪可以测出若干组已知浓度的溶液样品的吸光度。以此来计算得出 COD

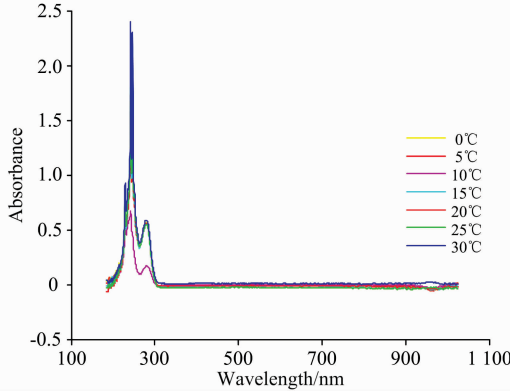


图 4 80 mg · L⁻¹ COD 标准水样随温度变化的光谱图

Fig. 4 80 mg · L⁻¹ COD spectrogram of standard water sample with different temperature

溶液浓度与吸光度的匹配曲线图,进而计算得出未知 COD 溶液的浓度。

采集不同浓度的 COD 标准水样的紫外吸收光谱,分别对波长为 256, 266, 276, 286 和 296 nm 处的吸光度值进行采集,依据所得数据建立一元线性回归模型,并进行线性拟合,建模结果见表 1。

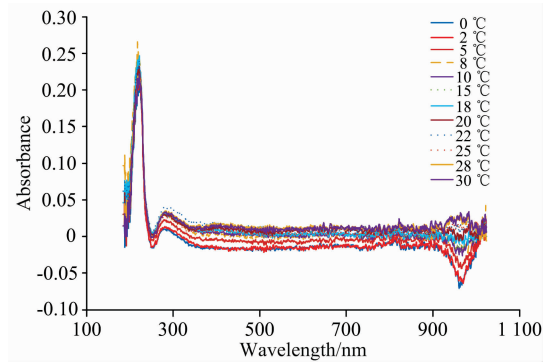


图 5 COD 实际水样随温度变化的光谱图

Fig. 5 COD spectrogram of actual water sample with different temperature

表 1 COD 标准水样在不同波长下统计结果

Table 1 Modeling results of COD standard water sample at different wavelengths

E_x/nm	拟合曲线	r	R^2	RMSE/(mg · L ⁻¹)	SSE/%
256	$y=0.00351x+0.4588$	0.9240	0.8538	0.2398	0.460
266	$y=0.00419x+0.1754$	0.9810	0.9624	0.1365	0.149
276	$y=0.00616x+0.2264$	0.9793	0.9592	0.2093	0.3505
286	$y=0.00659x+0.01071$	0.9946	0.9894	0.1121	0.1006
296	$y=0.00077x+0.08136$	0.9592	0.9201	0.0377	0.0114

表 2 不同浓度 COD 标准水样随温度变化的吸光度

Table 2 Absorbance of different concentration COD standard water sample with different temperature

浓度/(mg · L ⁻¹)	温度/°C						
	0	5	10	15	20	25	30
10	0.0328	0.0479	0.0486	0.0544	0.0588	0.0746	0.0753
20	0.1523	0.1589	0.1522	0.1545	0.1656	0.1732	0.1788
30	0.2032	0.2079	0.2131	0.2271	0.2245	0.2394	0.2441
40	0.2798	0.2818	0.3060	0.3071	0.3087	0.3184	0.3278
50	0.3278	0.3317	0.3345	0.3362	0.3420	0.3614	0.3717
60	0.3685	0.3713	0.3770	0.3810	0.4122	0.4550	0.4627
70	0.4429	0.4522	0.4554	0.4568	0.4852	0.5053	0.5163
80	0.5381	0.5594	0.5874	0.5903	0.5989	0.6063	0.6115
90	0.6332	0.6355	0.6436	0.6553	0.6811	0.7167	0.7307
100	0.7062	0.7366	0.7485	0.7513	0.7662	0.8261	0.8769

一般 $R^2 > 0.9$ 时,模型为优, $0.8 < R^2 \leq 0.9$ 为良, $0.6 < R^2 \leq 0.8$ 为一般,其余为差,由表 1 可知,286 nm 波长处拟合曲线的相关系数 r 为 0.9946,决定系数 R^2 为 0.9894,拟合效果最好,通过对比和方差(SSE)与均方根误差(RMSE)的情况来作为判断回归方程拟合优劣的另一依据,其中和方差(SSE)和均方根误差(RMSE)越接近于 0,说明模

型选择和拟合越好,数据预测也越成功,和方差(SSE)与均方根误差(RMSE)公式见式(1)和式(2),通过表 1 可以得出在波长为 286 和 296 nm 处的和方差与均方根误差最小,拟合效果好。可见 COD 浓度在 286 nm 处吸收的最好,有很强的参考价值,为最佳检测波长。

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (2)$$

式(1)和式(2)中 y_i 为模型的预测值, \hat{y}_i 为标准值, n 为采集样本数。

采集浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准温度下实际水样与标准水样的紫外吸收光谱, 如图 3 所示, COD 实际水样与标准水样光谱图整体趋势基本一致, 在大部分波段实际水样吸光度大于标准水样, 这是因为实际水样中存在的粘土、微生物和 Cl^- , NO_2^- 等离子在紫外区产生吸光度, 实际水样在 240 nm 处出现最大吸收峰, 次峰出现在 245 nm 处, 波谷出现在 253 nm 处, 在 275 nm 附近再次出现波峰, 接近于标准水样波峰的 280 nm, 可见, 在 286 nm 附近, 在实际水样与标准水样中均出现了吸光度的峰值, 综合上述分析, 故应选用为 286 nm 作为最佳波长进行实际光谱的探究。

2.2 温度对 COD 检测精度的影响

由 2.1 节可得 COD 最佳检测波长为 $\lambda=286 \text{ nm}$, 故对温度研究的实验应在 $\lambda=286 \text{ nm}$ 处进行, 考虑该方法适用于东北地区野外环境, 因此本文重点研究在低温 ($0 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$) 情况下, 温度对测量 COD 值的影响。实验以 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ COD 标准水样为研究对象, 根据图 4 显示, 在 COD 浓度一定时, 温度不同, COD 标准液的吸光度存在明显差异, 这种现象的原因是温度升高导致 COD 标准液中水分子动能增大, 原子外层的电子能量随之发生变化, 从而影响 COD 标准液对紫外光的吸收。

验证光谱法下温度对实际水样 COD 的影响, 采集 COD 实际水样在温度为 $0 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 不同温度下的紫外吸收光谱。见图 5, 从图 5 可以看出, 温度对其检测值的影响比较大, 随着温度的增加, COD 吸光度曲线整体上移, 与图 4 光谱图上升趋势一致, 故应建立 COD 温度补偿的模型, 校正温度对紫外光谱法检测 COD 的影响。采用实际水样对温度补偿模型进行误差分析。

由图 4 和图 5 可知, 在同一浓度中, 温度升高, 吸光度随之增长, 上升趋势一致。为此采用二元三次多项式表示吸光度值与温度值 x 、COD 浓度值 y 的函数关系, 故设

$$z(x, y) = a_0 + a_1 x + a_2 y + a_3 x^3 + a_4 xy + a_5 y^2 + a_6 x^3 + a_7 x^2 y + a_8 xy^2 + a_9 y^3 \quad (3)$$

设 $S(a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*)$ 是关于未知数 $a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*$ 的目标函数。具体见式(4)

$$S(a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*) = \sum_{i=1}^n [(a_0^* + a_1^* x_i + a_2^* y_i + a_3^* x_i^3 + a_4^* x_i y_i + a_5^* y_i^2 + a_6^* x_i^3 + a_7^* x_i^2 y_i + a_8^* x_i y_i^2 + a_9^* y_i^3) - z_i] \quad (4)$$

其中 $a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*$ 是式(3)中 a_0, a_1, \dots, a_9 的最优解。

分别对 $a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*$ 导数

$$\frac{\partial S}{\partial a_k^*} = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, 9) \quad (5)$$

解得式(5)为

$$(a_0^*, a_1^*, a_2^*, a_3^*, a_4^*, a_5^*, a_6^*,$$

$$a_7^*, a_8^*, a_9^*)^T = A^{-1} b \quad (6)$$

式(6)中

$$A = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n 1 & \dots & \sum_{i=1}^n y_i^3 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n y_i^3 & \dots & \sum_{i=1}^n y_i^9 \end{pmatrix}_{10 \times 10} \quad (7)$$

$$b = \sum_{i=1}^n [z_i x_i z_i y_i z_i x_i^2 z_i x_i y_i z_i y_i^2 z_i x_i^3 z_i x_i^2 y_i z_i x_i y_i^2 z_i y_i^3 z_i]^T \quad (8)$$

解得式(6)为

$$a_0^* = -0.6564, a_1^* = 0.002254, a_2^* = 0.01217, a_3^* = -6.63 \times 10^{-5}, a_4^* = -4.243 \times 10^{-5}, a_5^* = 1.284 \times 10^{-4}, a_6^* = 1.158 \times 10^{-6}, a_7^* = 1.091 \times 10^{-6}, a_8^* = 4.321 \times 10^{-7}, a_9^* = 8.566 \times 10^{-7}$$

将 $a_0^*, a_1^*, \dots, a_9^*$ 代入式(3), 得到所求拟合曲线方程为

$$z(x, y) = -0.6564 + 0.002254x + 0.01217y - 6.63 \times 10^{-5}x^3 - 4.243 \times 10^{-5}xy + 1.284 \times 10^{-4}y^2 + 1.158 \times 10^{-6}x^3 + 1.091 \times 10^{-6}x^2y + 4.321 \times 10^{-7}xy^2 + 8.566 \times 10^{-7}y^3 \quad (9)$$

经计算得方程(9)相关系数 r 为 0.9956, 决定系数 R^2 为 0.9949, 决定系数大于 0.9, 由此可见该模型拟合效果良好, 从整体上较好的反映了离散数据的变化规律。方程(9)经软件仿真后建立的 COD 温度补偿模型见图 6。

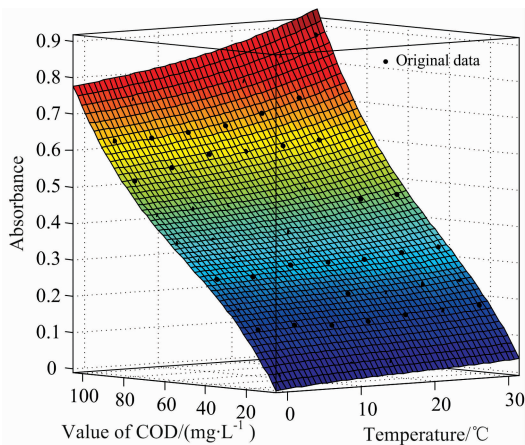


图 6 COD 温度补偿模型图

Fig. 6 COD temperature compensation model

为了验证 COD 补偿模型的准确度, 以 COD 实际水样为研究对象, 依次取水样在 $0 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的不同个温度值, 采集该实际水样的 COD 补偿前值, 将补偿前值经模型补偿后得到表 3, 将表 3 中的所得到的数据进行取点, 具体见图 7, 由图 7 可以看出实际值与补偿后 COD 值基本吻合, 拟合模型效果较好。

由于相对误差能反映补偿模型的可靠性, 因此对实际值与补偿后的 COD 值进行相对误差分析, 相对误差值越小, 模型的补偿效果越好, 表达式如式(10)

表 3 8 mg · L⁻¹ 实际水样吸光度随温度变化数据表
Table 3 Absorbance of 8 mg · L⁻¹ COD actual water sample with different temperature

温度 / °C	吸光度 (A)	实际值 / (mg · L ⁻¹)	补偿前 COD 值 / (mg · L ⁻¹)	补偿后 COD 值 / (mg · L ⁻¹)	相对误差 / %
0	0.005 3	8	7.12	7.93	0.88
2	0.005 5	8	7.24	8.05	0.63
3	0.005 8	8	7.25	8.06	0.75
4	0.006 9	8	7.70	8.32	4.00
5	0.008 0	8	7.73	8.41	5.13
8	0.008 6	8	8.11	8.51	6.38
10	0.013 1	8	8.19	8.39	4.88
13	0.030 2	8	8.20	8.33	4.13
15	0.038 7	8	8.26	8.37	4.62
16	0.040 1	8	8.45	8.43	5.38
18	0.040 3	8	8.48	7.71	3.63
20	0.043 7	8	8.60	8.27	3.37
25	0.045 3	8	8.80	8.15	1.88
28	0.048 6	8	9.67	8.14	1.75
30	0.049 4	8	9.68	7.82	2.25

$$R_e = \left| \frac{\hat{y}_i - y_i}{y_i} \right| \times 100\% \quad (10)$$

式(10)中, \hat{y}_i 为补偿后的 COD 值, y_i 为实际值, n 为采集样本数。表 3 列出了每组数据的相对误差, 从表中可以得出, 最大相对误差为 6.38%, 最小相对误差为 0.63%, 大部分均集中在 4% 以下, 说明 COD 温度补偿模型可以比较准确地拟合样本, 个别误差较大的原因可能是光谱测量时水样的微动以及 COD 测量时烧杯表面的清洁不均所致。

该模型的检测精度为 ±4%, 检测结果在误差允许范围之内, 这表示本文所建立的温度补偿模型能够在使用紫外光谱法检测水中 COD 时, 减弱温度对测量值的影响。

References

- [1] WANG Li-qun, ZHANG Ming, LIN Feng-mei, et al(王立群, 张明, 林丰妹, 等). Chemical Analysis and Meterage(化学分析计量), 2018, 27(3): 113.
- [2] SONG Jian-jun, ZHAO Ling(宋建军, 赵凌). Transducer and Microsystem Technologies(传感器与微系统), 2018, 37(5): 30.
- [3] Li J, Tong Y, Guan L, et al. Optik, 2018, 174: 591.
- [4] LIU Fei, DONG Da-ming, ZHAO Xian-de, et al(刘飞, 董大明, 赵贤德, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(9): 2724.
- [5] YANG Xiao-min, SU Wen-hong, HUANG Xu-bing, et al(杨晓敏, 苏文洪, 黄旭冰, 等). City and Town Water Supply(城镇供水), 2019, (1): 34.
- [6] Hadiyanto, Silviana, PAdetya N, et al. Journal of Physics: Conference Series, 2019, 1217: 012052.
- [7] YANG Xiao-rong, JIANG Tao, CHENG Ying, et al(杨孝容, 江滔, 成英, 等). Journal of Environment and Health(环境与健康杂志), 2018, 35(6): 551.
- [8] LI Meng-fei, YAO Meng(李萌飞, 姚梦). Journal of Yangtz University · Natural Science Edition(长江大学学报·自科版), 2018, 15(13).
- [9] YANG Hong, ZHAO Li(杨虹, 赵莉). Tianjin Science & Technology(天津科技), 2015, 42(6): 19.
- [10] XU Yi-gang, LI Qing, WU Yi, et al(徐熠刚, 李青, 吴轶, 等). Computer Measurement & Control(计算机测量与控制), 2017, 25(11): 311
- [11] YANG Yun-kai, HE Sheng-hui, YUAN De-fang, et al(杨云开, 何胜辉, 元德仿, 等). Intelligent City(智能城市), 2019, 5(16): 140.
- [12] LI Wen, JIN Xu, ZHANG Zhi-yong, et al(李文, 金旭, 张志永, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展),

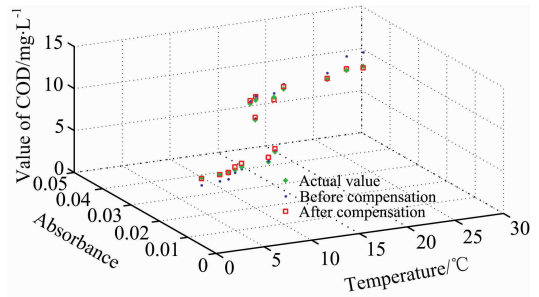


图 7 COD 补偿前、补偿后与实际值比较图

Fig. 7 Comparison of COD before and after compensation and actual COD

3 结论

针对利用紫外光谱法低温环境下检测 COD 精度的问题, 以邻苯二甲酸氢钾粉末配置的 COD 标准溶液和采集长春市某地区地表水的实际水样为研究对象, 对 COD 的最佳检测波长和温度对 COD 检测值的影响进行研究。

实验选取 286 nm 作为 COD 检测的最佳波长, 验证了最佳波长对检测野外实际水样中 COD 的值同样适用。根据最小二乘原则, 建立吸光度、温度、COD 浓度值三者之间的 COD 温度补偿模型。采用实际水样为研究对象, 同时进行温度补偿模型的误差分析, 结果表明: COD 的实际值与补偿后值基本吻合, 最大相对误差为 6.38%, 最小相对误差为 0.63%, 且多数相对误差集中在 4%。由此可见, COD 温度补偿模型补偿值在误差范围内, 补偿精度高, 效果良好。

本研究可对在野外低温环境下使用紫外光谱法检测 COD 提供有效依据。

2019, 56(13): 131201.

[13] Zhou Kunpeng, Bi Weihong, Zheng Qihang, et al. Optoelectronics Letters, 2016, 12(6): 461.

Study on the Influence of Wavelength and Low Temperature on COD Detection by Ultraviolet Spectroscopy

LI Xin¹, SU Cheng-zhi^{1,2*}, YU Dan-yang¹, SHENG Yu-bo¹, CHANG Chuan¹, SHI Lei¹, JIANG Ji-guang¹

1. College of Mechanical and Electric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. Institute of Artificial Intelligence, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

Abstract COD represents the degree of water pollution by reducing substances, compared with the traditional method to detect COD, the detection time is long and the operation is complicated. Ultraviolet spectroscopy has become a mainstream detection method due to its fast detection speed and no need for chemical reagents. Based on the Lambert Beer law, using potassium hydrogen phthalate powder to prepare standard solution as an experimental object, aiming at the detection accuracy of COD ultraviolet spectrum at low temperature, the optimal detection wavelength of COD and the influence of temperature on the detection value of COD were studied respectively. At the same time, the surface water in a certain area of Changchun City is selected as the research object to verify the applicability of the best COD detection wavelength in the actual water sample and the accuracy of the temperature compensation model. When studying the influence of detection wavelength on COD detection value, choose A_{256} , A_{266} , A_{276} , A_{286} , A_{296} five wavelengths to regression analysis samples, including A_{256} , A_{266} , A_{276} , A_{286} , A_{296} is A wavelength of 256, 266, 276, 286 and 296 nm absorbance, the absorbance of A linear regression with the COD standard solution, can be seen from the fitting data 276, 286 and 296 nm model representative, 286 nm in fitting out the best effect, 296 nm, Finally, it is 276 nm, of which the correlation coefficient r of 286 nm is 0.994 6 and the determination coefficient R^2 is 0.989 4, $SSE=0.011 4$ and $RMSE=0.037 7$ at 296 nm, but the determinant coefficient R^2 is low. It can be seen that 286 nm is the highest correlation and the smallest error. The results show that 286 nm is also suitable for the detection of actual water samples, and 286 nm is the best detection wavelength. When studying the influence of temperature on COD detection value, UV absorption spectra of COD water samples and standard water samples were collected at different temperatures. The results show that the UV absorption of COD solution increases with the increase of temperature. After thoroughly studying the spectral absorption of the actual and standard water samples with the same concentration of COD at the standard temperature (20 °C), in order to eliminate the influence of temperature on COD measurement, a temperature compensation model was established by the least square method. The accuracy of the temperature compensation model is verified by the actual water sample, and the error analysis is carried out at the same time. The results show that the maximum relative error between the actual value of COD and the compensated value is 6.38%, the minimum relative error is 0.63%, and most of the relative errors are concentrated in 4%, which shows that the fitting effect of the model is good. Thus, COD temperature compensation model has high compensation accuracy and good effect. Finally, the conclusion is drawn that the best wavelength and temperature compensation model selected for COD detection can effectively improve the accuracy of COD low temperature detection.

Keywords Chemical oxygen demand; Low temperature compensation model; Ultraviolet spectrometry; Absorbance

(Received Jul. 19, 2019; accepted Dec. 6, 2019)

* Corresponding author