

地表水中 BOD₅ 的快速预测

王 梅
(泰州市环境监测中心站, 江苏 泰州 225300)

中图分类号: X 832 文献标识码: C 文章编号: 1006- 2009(2005) 02- 0038- 01

应用日常监测地表水得到的大量 BOD₅、I_{Ln}和 DO 数值, 根据最小二乘法原理, 可寻求地表水中 BOD₅ 与 I_{Ln}、BOD₅ 与 DO 的一次线性函数关系, 并建立直线回归方程。由此通过短时间内测定地表水中 I_{Ln}或在现场使用溶解氧测定仪测定的 DO, 以及其已建立的直线回归方程, 可快速预测地表水中的 BOD₅。

1 地表水中 BOD₅ 与 I_{Ln}之间的关系

1. 1 直线回归方程

随机抽取地表水监测中 30 对 BOD₅ 与 I_{Ln}的测定数据, 利用最小二乘法建立两者之间的线性关系, 回归方程: $\rho(\text{BOD}_5) = 0. 506 7x + 3. 122$ 相关系数 $r = 0. 986 8$ 很接近 1, 由此可以看出两者之间的回归关系有意义。为确认回归方程的线性关系, 需对相关系数作进一步检验。当自由度 $f = n - 2 = 28$, 显著性水平为 0. 01 时, 查相关系数临界值表, 得 $r_{(0. 01, 28)} = 0. 463$ 由于 $r = 0. 986 8 \gg 0. 463$ 表明其相关系数 r 有非常显著性意义, BOD₅ 与 I_{Ln}之间存在着密切的直线函数关系。

1. 2 BOD₅ 实测值与计算值的比较

为了考察 BOD₅ 与 I_{Ln}回归方程的准确性, 将 9 个地表水样品中 BOD₅ 的实测值与通过 I_{Ln}值回归计算的 BOD₅ 值进行比较, 结果见表 1。

由表 1 可见, 地表水 BOD₅ 实测值与回归计算的数值极为接近, 相对误差均在 - 1. 5% ~ 7. 1% 之间, 相对标准差为 5. 3%, 表明计算值有较好的准确性和精密性。

1. 3 回归方程的预报区间

回归方程计算值的预报区间, 可以通过回归线性的精密度得出, 在不考虑回归方程和回归直线本身稳定性的影响时, 回归方程和回归直线的精密度, 可由剩余标准差 $S_{\text{剩}}$ 决定^[1]。即:

表 1 BOD₅ 实测值与用 I_{Ln} 值回归 BOD₅ 计算值比较

样品	实测值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	计算值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差 ^① /%
1	5. 6	6. 0	7. 1
2	6. 7	6. 6	- 1. 5
3	6. 8	7. 2	5. 9
4	7. 2	7. 1	- 1. 4
5	7. 8	7. 4	- 5. 1
6	8. 9	8. 7	- 2. 2
7	9. 5	9. 8	3. 2
8	10. 3	10. 7	3. 9
9	11. 4	11. 1	- 2. 6

① 以实测值为基准。

$$S_{\text{剩}} = \sqrt{\frac{(1 - r^2) S_{yy}}{n - 2}}$$

在回归方程 $\rho(\text{BOD}_5) = 0. 506 7x + 3. 122$ 中, $S_{\text{剩}} = 0. 329$, $y = bx + a \pm 2S_{\text{剩}}$ 为置信区间, 即约为 95. 4% 的点落在 $\rho(\text{BOD}_5) = 0. 506 7x + 2. 464$ 与 $\rho(\text{BOD}_5) = 0. 506 7x + 3. 780$ 之间, 以此区间的数值作为 I_{Ln}对地表水 BOD₅ 进行预报的范围。

2 地表水中 BOD₅ 与 DO 之间的关系

用 I_{Ln}估计 BOD₅ 值, 要先在实验室测出 I_{Ln}值, 并在现场用溶解氧测定仪测出 DO 结果, 然后再估算出 BOD₅ 数值。现随机抽取 30 对地表水测定中的 BOD₅ 与 DO 数据, 得出回归方程 $\rho(\text{BOD}_5) = - 1. 454x + 13. 91$, $r = 0. 994 1$, 此为负相关, 即水样的 DO 值愈高, 则 BOD₅ 值愈低。

通过对相关系数的检验, 查相关系数临界值表 $r_{(0. 01, 28)} = 0. 463$ 由于 $r = |0. 994 1| \gg 0. 463$ 表明相关系数有非常显著性意义, BOD₅ 与 DO 间有较密切的直线函数关系。

收稿日期: 2003- 07- 28; 修订日期: 2004- 11- 29

作者简介: 王 梅 (1966-), 女, 江苏泰州人, 工程师, 学士, 从事环境监测工作。

稀释介质对测定有机磷农药的影响

杨丽莉, 张平奇, 纪 英
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

中图分类号: O 657. 7 文献标识码: C 文章编号: 1006- 2009(2005) 02- 0039- 01

用 HP 6890 气相色谱仪氮磷检测器 (NPD) 测定有机磷农药时, 需购买高浓度标准贮备液, 使用时进行稀释, 实验中发现, 稀释的介质对有机磷检测敏感性有一定影响, 浓度越低, 影响越大。

现用农业部环境保护科研监测所 100. 0 mg/L 敌敌畏、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷标准贮备液 (介质丙酮) 和国家标准物质研究中心的浓度为 1 000 mg/L 敌敌畏、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷标准贮备液 (介质甲醇) 进行实验。

标准系列 1: 各取农业部 100. 0 mg/L 标准贮备液分别用丙酮和甲醇稀释成 0. 2 mg/L ~ 2. 0 mg/L 的标准混合液。

标准系列 2 各取国家标准物质研究中心 1 000 mg/L 标准贮备液分别用丙酮和甲醇稀释成 0. 2 mg/L ~ 2. 0 mg/L 相同的标准混合液。

在选定的色谱条件下, 两种标准系列各组分出

峰顺序均为敌敌畏、甲基对硫磷、马拉硫磷、对硫磷, 得到完全分离, 所用介质和试剂都不干扰测定。

在测试标准系列 1 的 1. 0 mg/L 标准溶液时, 发现用丙酮作稀释介质, 各组分响应值都较高。而测定用甲醇作稀释介质的标液时, 各组分响应值却明显地降低, 并且浓度越低, 降低幅度越大, 特别是敌敌畏和马拉硫磷在低浓度时几乎不能检出。

为验证上述结果, 另取分别用丙酮和甲醇作稀释介质的标准系列 2 (1. 0 mg/L) 的标准溶液做对照试验, 得到的结果与标准系列 1 的结果相似。由此可见, 在测定有机磷农药这类不太稳定的物质时, 选择稀释介质至关重要, 最好先试验, 筛选出合适的稀释介质后, 才能取得较理想的分析结果。

收稿日期: 2003- 05- 19; 修订日期: 2004- 11- 29
作者简介: 杨丽莉 (1968-), 女, 江苏沛县人, 高级工程师, 大学, 从事环境监测工作。

取 9 个样品的 DO 值计算 BOD₅ 值, 并与 BOD₅ 实测值作比较, 以检验回归方程实用性, 见表 2。

表 2 BOD₅ 实测值与用 DO 值回归的 BOD₅ 计算值比较

样品	实测值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	计算值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差 ^① /%
1	1. 8	1. 6	- 11. 1
2	2. 8	2. 7	- 3. 6
3	4. 0	3. 9	- 2. 5
4	5. 8	6. 3	8. 7
5	6. 6	7. 0	6. 1
6	7. 5	7. 9	5. 3
7	8. 3	8. 4	1. 2
8	9. 7	9. 5	- 2. 1
9	11. 1	10. 6	- 4. 5

① 以实测值为基准。

从表 2 可见, 地表水中 BOD₅ 实测值与其回归

计算值很相近, 相对误差在 1. 2 % ~ 11. 1 % 之间, 相对标准差为 22 %, 实测值与计算值之间的离散性稍大。在 95 % 的置信度下, 直线回归方程的 $S_{\text{剩}}$ 为 0. 362, 预报区间为 $\rho(\text{BOD}_5) = - 1. 454x + 13. 186$ 与 $\rho(\text{BOD}_5) = - 1. 454x + 14. 634$ 。

3 结论

应用 BOD₅ 与 I_{m} 或与 DO 的关系, 可以得出直线回归方程, 以此可较快地计算出 BOD₅ 值。由于原始数据中 I_{m} 的最大值 < 16 mg/L 和 DO < 9 mg/L, 所以, 当实际水样 I_{m} 或 DO 分别小于此最大值时, 均可采用测定 I_{m} 或 DO 来快速预测预报地表水中的 BOD₅。

[参考文献]

[1] 邓 勃. 数理统计方法在分析测试中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 163.