

基于近红外光谱法的沼液中化学需氧量预测研究

邱嘉玲¹, 徐志宇², 孙元丰², 贺莉³, 茹成翔⁴, 张云红³, 魏欢欢¹, 代廷广⁵, 刘庆玉¹
(1.沈阳农业大学 工程学院, 辽宁 沈阳 110866; 2.农业农村部农业生态与资源保护总站, 北京 100125;
3.农业农村部成都沼气科学研究所, 四川 成都 610041; 4.四川大学 化学学院, 四川 成都 610064; 5.朝阳市
农业农村局, 辽宁 朝阳 122000)

摘要: 文章首先采集含 Cl⁻, Br⁻ 和 NO₂⁻ 标准水样的近红外光谱及其对应的 COD 质量浓度, 然后基于间隔随机蛙跳算法确定最优近红外特征波长组合, 并基于偏最小二乘回归算法建立高质量浓度无机阴离子沼液中 COD 质量浓度预测模型, 最后将该模型用于真实沼液的 COD 质量浓度预测。研究表明: 标准水样中 Cl⁻, Br⁻ 和 NO₂⁻ 预测模型对应的决定系数 (R^2) 分别为 0.98, 0.99 和 0.99, 相对分析误差 (RPD) 分别为 8.89, 8.95 和 11.75; 沼液中 COD 预测模型的 R^2 分别为 0.77, 0.95 和 0.76, RPD 分别为 2.23, 5.02 和 2.19。该模型可以实现对高质量浓度无机阴离子沼液的 COD 质量浓度近红外光谱数据的有效特征提取。

关键词: 近红外预测模型; 沼液; 化学需氧量; 无机还原性阴离子

中图分类号: TK6; S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2025)05-0585-08

0 引言

随着畜禽养殖业的飞速发展,我国城乡居民的肉、蛋、奶供应得到了有效保障,国民身体素质逐渐提高,但由此引发的环境问题日益凸显。据统计,我国畜禽养殖废弃物的年产量可达 30.5 亿 t, 未经处理的畜禽养殖废弃物会对土壤、水体和空气造成严重污染。《第二次全国污染源普查公报》显示, 畜禽养殖粪污的化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 排放占农业 COD 排放总量的 90% 以上^[1,2]。随着经济发展与生活水平提高, 公众对安全优质畜禽产品的需求持续增长, 而产业扩张对水土资源的刚性需求也日益增加。所以, 贯彻绿色发展理念, 推动种养结合与生态循环, 成为畜禽养殖业可持续发展的必然选择。为解决畜禽养殖与环境保护之间的矛盾, 推动绿色低碳发展, 亟需经济、高效、低成本的废弃物处理技术。厌氧发酵技术是高效处理畜禽养殖废弃物的重要手段, 但也存在排放沼液 COD 质量浓度高的问题。研究沼液中 COD 质量浓度在线检测技术, 可计算沼液还田时的土地承载力, 为“以地定畜, 以种定养, 种养结合”提供参考^[3]。

水质中 COD 质量浓度的检测主要依赖于实验室化学分析法, 如《水质化学需氧量的测定-重铬酸盐法》(HJ 828-2017) 和《水质化学需氧量的测定-快速消解分光光度法》(HJ/T 399-2007)^[4,5]。尽管这些方法具有普适性强、准确性高的优点, 但其操作繁琐、耗时较长, 且受限于监测场地和时间, 难以满足快速检测需求。相比之下, 近红外光谱法具有操作简便、快速、无污染等特点, 尤其适用于复杂背景混合物的定性定量分析, 为 COD 质量浓度的检测提供了新的技术路径^[6-8]。国内外已陆续开展了基于近红外光谱的污水在线检测研究。文献[9]基于近红外光谱法开展了厌氧发酵中挥发性脂肪酸含量预测模型的研究, 极大缩短了挥发性脂肪酸含量的检测时长。文献[10]利用近红外光谱技术对丁酸和异丁酸混合溶液进行了定量分离。文献[11]基于紫外-可见光波段与近红外光波段的检测数据建立了偏最小二乘废水 COD 质量浓度预测模型, 该模型结合了两个波段预测模型优点, 但未考虑实际水样中悬浮物对光谱的影响。文献[12-14]研究发现, COD 质量浓度检测的精确性受诸多因素影响, 其中还原性离子的干

收稿日期: 2023-10-30。

基金项目: 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系资助项目 (CARS-12); 国家自然科学基金项目 (31902208); 四川省科技支撑项目 (2012ZDZX0012); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (1610012022010_03102); 营口市“揭榜挂帅”关键技术攻关项目 (2021JH3/0200003)。

作者简介: 邱嘉玲 (1996-), 女, 博士研究生, 研究方向为新能源工程。E-mail: qjling96@163.com

通信作者: 刘庆玉 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向为可再生能源开发与利用。E-mail: liuqingyu@syau.edu.cn

扰尤为突出,如 Cl^- , Br^- , NO_2^- 。

沼气工程的发酵原料来源广泛,沼液中的 Cl^- , Br^- , NO_2^- 等还原性阴离子的质量浓度较高,会影响沼液 COD 质量浓度的检测结果^[5]。因此,本文提出了一种基于近红外光谱和化学计量学的沼液 COD 质量浓度快速检测方法,基于偏最小二乘回归算法(Partial Least Squares Regression, PLSR)建立高质量浓度无机阴离子沼液的 COD 质量浓度预测模型,研究结果为沼液 COD 质量浓度的在线检测提供了重要的科学依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:LH-3BA V12 型紫外可见智能型多参数水质测定仪、MPA II 型傅里叶近红外光谱仪、GenPure UV/UF 型超纯水系统。

试剂:邻苯二甲酸氢钾标准物质, NaCl , NaBr , NaNO_3 , 以上试剂均为分析纯。

1.2 实验溶液

1.2.1 标准水样

标准水样用邻苯二甲酸氢钾标准物质配制,质量浓度分别为 0, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600 mg/L, 分别记作 COD0, COD20, COD50, COD100, COD200, COD300, COD400, COD500, COD600。

向标准水样中分别添加 NaCl , NaBr , NaNO_3 , 使标准水样的 Cl^- 质量浓度分别为 0, 100, 400, 800 mg/L; Br^- 质量浓度分别为 0, 200, 300, 500, 1 000, 2 000, 5 000 mg/L; NO_2^- 质量浓度分别为 0, 50, 100, 300, 500 mg/L。

1.2.2 沼液

以成都市崇州区某养猪场的猪粪为原料进行厌氧发酵,发酵体系在 35 °C 的恒温条件下运行,产气周期为 30 d。自产气首日起连续收集沼液样本 30 份,本文选取第 1, 15, 30 天的样本(标记为沼液 1, 2, 3)经 100 倍稀释后备用。试验全程使用超纯水(电阻率为 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$),并通过外源添加法调节目标离子浓度,以 NaCl , NaBr , NaNO_3 溶液分别将沼液中 Cl^- , Br^- , NO_2^- 的质量浓度调节为 0, 50, 100, 300, 500 mg/L。

1.3 试验方法

1.3.1 近红外光谱采集

所有光谱数据均使用带积分球插件的 MPA II 型近红外光谱仪获得。测量间隔为 20 ms,扫描

波数为 4 000~12 500 cm^{-1} (800~2 500 nm),分辨率为 16 cm^{-1} ,扫描次数为 64 次。

1.3.2 近红外光谱预处理、特征波长筛选与建模

在本文中,为有效处理采集到的近红外光谱数据集,采用 K-S 算法与 SPXY 算法进行数据集划分,校正集和预测集划分比例为 3:1。由于沼液与标准水样的近红外原始光谱信号存在随机噪声、散射和基线漂移等干扰,须采用多种光谱预处理方法对其进行预处理。其中:标准正态变量变换(SNV)法能校正因散射引起的光谱误差;卷积平滑(SG)法能减弱光谱噪声干扰;一阶导数(FD)和二阶导数(SD)法分别可以扣除斜线和曲线背景,提高光谱分辨率;多元散射校正(MSC)法可以修正散射光和基线漂移^[6]。本文采用以上几种方法及其组合对采集到的光谱进行预处理。

经过光谱预处理消除干扰后,为进一步提升模型性能并减少无关及冗余信息的影响,本文采用间隔随机蛙跳算法(iRF)进行特征波段选择。该算法可通过多次迭代过程,精准地识别并筛选出最优的波长组合,有效剔除数据中的无关及冗余信息,显著降低数据的维度,增强模型的泛化能力和预测的准确性。最终,利用处理后的光谱数据,通过 PLSR 算法建立近红外 COD 质量浓度预测模型。

采用决定系数(R^2)和相对分析误差(RPD)两个指标对模型性能进行评价。具体评价标准如下:当 $R^2 > 0.90$ 且 $\text{RPD} > 3.00$ 时,表示模型性能优良;当 $0.82 < R^2 \leq 0.90$ 且 $2.00 < \text{RPD} \leq 3.00$ 时,表示模型性能良好可用于实际检测;当 $0.66 < R^2 \leq 0.82$ 且 $1.60 < \text{RPD} \leq 2.00$ 时,表示模型的性能足以进行近似定量预测;当 $R^2 \leq 0.66$ 且 $\text{RPD} \leq 1.60$ 时,表示模型不可用。构建完成的模型将用于预测添加不同质量浓度 Cl^- , Br^- , NO_2^- 的标准水样和沼液的 COD 质量浓度,通过对比预测值与实际测量值,验证模型在含高质量浓度无机阴离子的标准水样和沼液的 COD 质量浓度预测中的准确性和可靠性。

1.3.3 化学需氧量检测方法

使用紫外可见智能型多参数水质测定仪,按照《水质化学需氧量的测定-快速消解分光光度法》(HJ/T 399-2007)的标准方法测定标准水样和沼液的 COD 质量浓度^[5]。

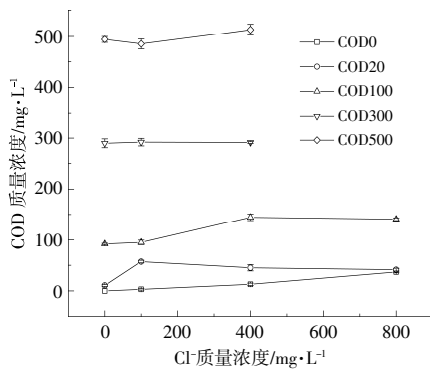
2 结果与讨论

2.1 无机还原性阴离子对 COD 标准水样检测结果的影响

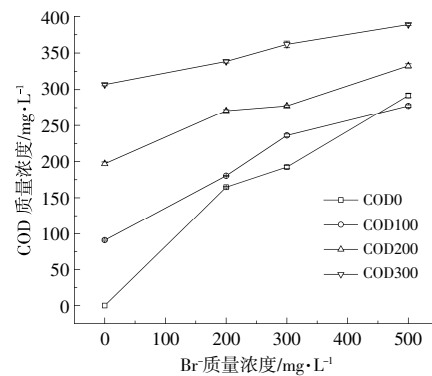
根据《畜禽养殖污水中七种阴离子的测定-离子色谱法》(GB/T 24876-2010)^[17]和文献[18],本文聚焦于常见无机阴离子,包括 Cl^- , F^- , Br^- , HCO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 。实验结果表明, Cl^- , Br^- 和 NO_2^- 对 COD 质量浓度测定结果的干扰最大,其余 4 种还原性阴离子的干扰较小。以 COD100 为例,质量浓度为 0~200 mg/L 的 F^- 对其测定结果的干扰相对误差为 1.43%~8.20%;质量浓度为 0~

500 mg/L 的 HCO_3^- 对其测定结果的干扰相对误差为 2.18%~6.69%;质量浓度为 0~500 mg/L 的 SO_4^{2-} 对其测定结果的干扰相对误差为 2.18%~5.94%;质量浓度为 0~400 mg/L 的 PO_4^{3-} 对其测定结果的干扰相对误差为 2.68%~6.69%。与 Cl^- , Br^- 和 NO_2^- 相比,上述 4 种阴离子对标准水样测定结果的影响较小,所以本文不深入探讨。向不同质量浓度的标准水样中添加 NaCl , NaBr , NaNO_3 溶液,并按照 HJ/T 399-2007 测定混合溶液的 COD 质量浓度,结果如图 1 所示。

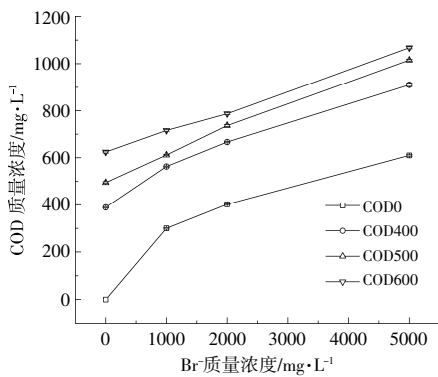
从图 1(a)可以看出:当 COD 质量浓度分别



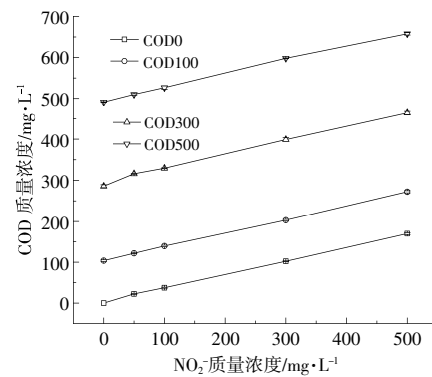
(a) Cl^- 对 COD 质量浓度测定结果的影响



(b) 低质量浓度 Br^- 对 COD 质量浓度测定结果的影响



(c) 高质量浓度 Br^- 对 COD 质量浓度测定结果的影响



(d) NO_2^- 对 COD 质量浓度测定结果的影响

图 1 Cl^- , Br^- , NO_2^- 对标准水样 COD 质量浓度测定结果的影响

Fig.1 Influence of Cl^- , Br^- , NO_2^- on the COD mass concentration measurement results of standard water samples

为 0, 20.00, 100 mg/L 时, 随着 Cl^- 质量浓度的增加, 标准水样的 COD 质量浓度测定结果呈上升趋势, 但两者之间并无非线性关系; 当 COD 质量浓度增加至 300, 500 mg/L 时, Cl^- 引入的测定误差在 5% 以内; 质量浓度为 400 mg/L 的 Cl^- 可使 COD100 的测定结果的相对误差最高达到 44.40%。然而, 在高 COD 质量浓度的标准水样中, 随着 Cl^- 质量浓度的增大, 消解管底部产生的白色沉淀增多, 导致测定结果无法被准确读取。此现象可能归因于

Cl^- 与 Ag_2SO_4 催化剂之间发生了化学反应, 生成了不溶性的 AgCl 沉淀, 此沉淀物随后被重铬酸盐氧化, 间接导致了 COD 质量浓度测定值的增加。此外, Cl^- 本身在反应体系中易被氧化成 Cl_2 , 加速了重铬酸盐的消耗, 进而推高了 COD 质量浓度的测定结果。为有效消除 Cl^- 的干扰, 可以向水样中添加适量的 HgSO_4 , HgSO_4 能与溶液中的 Cl^- 络合, 形成可溶性的 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 离子^[19], 从而显著减少或消除 Cl^- 对 COD 质量浓度测定过程的影响, 确保测

量结果的准确性和可靠性。

从图 1(b)可以看出:在低 COD 质量浓度的标准水样中,Br⁻对 COD 质量浓度的测定结果具有正干扰效应,且相对误差与 Br⁻质量浓度呈正相关;当 Br⁻质量浓度保持不变时,标准水样的 COD 质量浓度越高,Br⁻造成的检测偏差越小;质量浓度为 500 mg/L 的 Br⁻可使 COD100 测定结果的相对误差最高达到 177.43%。鉴于此,在实际水样的 COD 质量浓度测定工作中,尤其是在低 COD 质量浓度的检测场景下,若水样中存在 Br⁻,应充分考量 Br⁻对测定结果的干扰,可通过建立校正曲线、空白扣除等方法进行数据修正,以确保测定结果的准确性和可靠性。

高质量浓度 Br⁻(>1 000 mg/L)对高 COD 质量浓度(>400 mg/L)标准水样的 COD 质量浓度测定结果的影响如图 1(c)所示。结合图 1(b),(c)可以看出,高 COD 质量浓度标准水样的 COD 质量浓度测定结果的变化趋势与图 1(b)中一致。这是因为 Br⁻质量浓度增加时,会与 Ag₂SO₄ 催化剂发生反应生成更多的 AgBr 沉淀,AgBr 增多会覆盖部分催化剂表面,减少催化剂与反应物的接触面积,进而导致反应速率减慢,使得氧化反应不完全。为了减轻 Br⁻的干扰,可以采取稀释法降低其质量浓度。

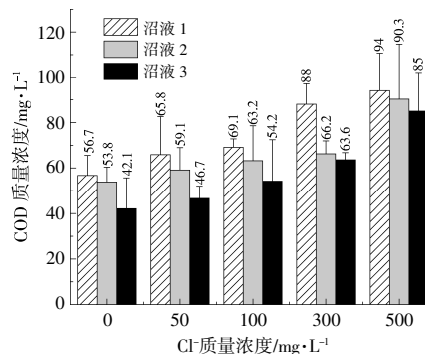
从图 1(d)可以看出:在使用快速消解法测定 COD 质量浓度时,测定偏差与 NO₂⁻质量浓度呈正相关,标准水样的 COD 质量浓度越低,相对误差越大;质量浓度为 500 mg/L 的 NO₂⁻可使 COD100 测定结果的相对误差最高达到 172.40%。NO₂⁻对快速消解法测定结果的干扰主要来自 NO₂⁻会消耗重铬酸钾,导致测定结果偏高。可通过添加氨基磺酸消除这一干扰,但氨基磺酸本身易潮解且不易保存,可以选择一种更为稳定且不易潮解的氨基磺酸铵作为掩蔽剂,在保持测定效率的同时,显著提升测定结果的准确性和可靠性。

综上可知,3 种离子对快速消解法测定的 COD 质量浓度影响显著,须采取添加掩蔽剂或稀释等手段降低影响,而近红外光谱法可以通过在预测模型中引入修正因子或离子溶液背景修正等方式,降低离子对 COD 质量浓度预测模型的干扰,以确保其精确度^[20]。

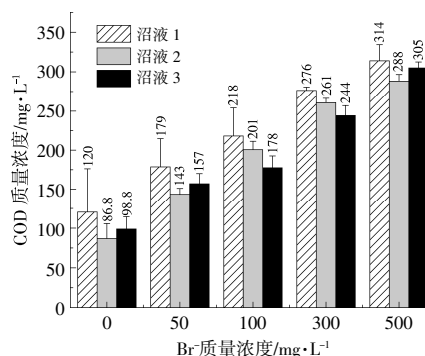
2.2 无机还原性阴离子对沼液检测结果的影响

为了进一步验证 3 种离子对沼液 COD 质量

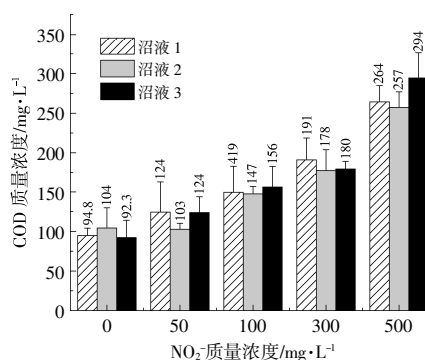
浓度测定结果的干扰,向沼液中添加无机盐溶液,使得沼液中的无机还原性阴离子(Cl⁻,Br⁻和 NO₂⁻)质量浓度分别为 0,50,100,300,500 mg/L。沼液 COD 质量浓度的测定结果如图 2 所示。



(a) Cl⁻对沼液 COD 质量浓度测定结果的影响



(b) Br⁻对沼液 COD 质量浓度测定结果的影响



(c) NO₂⁻对沼液 COD 质量浓度测定结果的影响

图 2 Cl⁻,Br⁻,NO₂⁻对沼液 COD 质量浓度测定结果的影响

Fig.2 Influence of Cl⁻,Br⁻,NO₂⁻ on the COD mass concentration measurement results of biogas slurry

从图 2 可以看出,随着 Cl⁻,Br⁻,NO₂⁻质量浓度的增加,沼液的 COD 质量浓度测定值升高,而且这些干扰离子对沼液和标准水样的 COD 质量浓度测定结果的影响规律是相同的。

2.3 近红外光谱预处理

使用 SNV, MSC, FD, SD 和 SG 等预处理方法

可以消除固体颗粒和表面散射对光谱的影响。本研究通过比较多种光谱预处理方法对模型构建评价指标的影响,确定出最优预处理策略。本文仅根据预处理后的建模效果展示前5个结果,评价结果见表1。

表1 标准水样与沼液近红外光谱预处理结果
Table 1 Near-infrared spectrum pre-processing results of standard water samples and biogas slurry

样品	添加离子	划分方式	预处理方法	R^2	RPD
标准水样	Cl ⁻	SPXY	*SG+MSC	0.79	2.42
			SG	0.76	2.28
			无	0.76	2.28
			SG+SNV	0.76	2.26
			MSC	0.75	2.25
	Br ⁻	KS	*SG+SNV	0.91	3.56
			SG+MSC	0.91	3.48
			MSC	0.85	2.76
			SNV	0.85	2.75
			SG	0.81	2.46
	NO ₂ ⁻	SPXY	*SNV	0.97	6.19
			MSC	0.97	6.17
			SG+SNV	0.96	5.92
			SG+MSC	0.96	5.89
			无	0.93	4.14
沼液	Cl ⁻	SPXY	*无	0.12	1.14
			SG	0.11	1.14
			SG+SD	0.09	1.12
			SG+SNV	0.07	1.11
			SG+MSC	0.07	1.11
	Br ⁻	KS	*SG+SD	0.63	1.90
			SD+SNV	0.62	1.88
			SD+MSC	0.61	1.86
			FD+SNV	0.54	1.70
			FD+MSC	0.54	1.69
NO ₂ ⁻	SPXY	*SNV	0.61	1.70	
		MSC	0.61	1.70	
		SG	0.39	1.37	
		SG+SNV	0.52	1.54	
		SG+MSC	0.52	1.54	

注:*代表该种预处理方法效果最优。

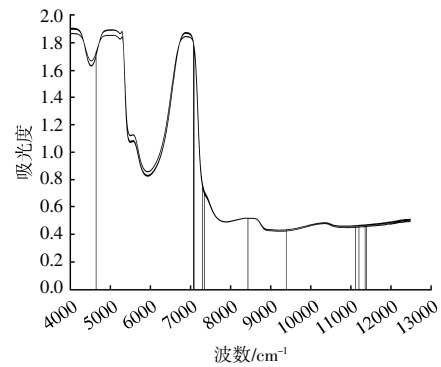
由表1可知:添加Cl⁻,Br⁻,NO₂⁻标准水样的近红外光谱最佳预处理方式分别为SG+MSC,SG+SNV和SNV, R^2 分别为0.79,0.91和0.97;添加Cl⁻,Br⁻,NO₂⁻沼液近红外光谱最佳预处理方式分别为无预处理,SG+SD和SNV, R^2 分别为0.12,0.63和0.61。本文根据最优预处理方法进行下一步的特征波段选取。

2.4 特征波长选取和模型建立

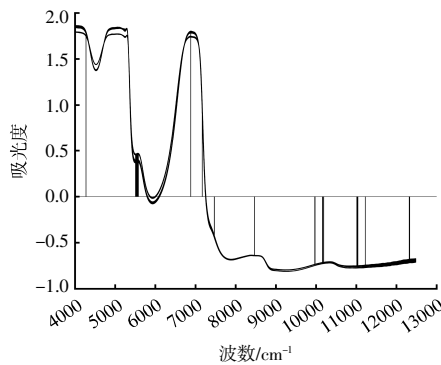
除了有效光谱外,近红外光谱中有一部分无效的冗余光谱信息。因此,特征波段提取方法对于在去除不相关信息的同时保留有效信息至关重要。本文采用iRF特征波段选取方法对上述经预处理后的光谱进行特征波段筛选并建立基于PLSR的COD质量浓度预测模型。近红外光谱特征波段筛选结果见图3。构建的近红外COD质量浓度预测模型的评价结果见表2。

图3展示了使用iRF特征波段筛选方法提取出的与COD质量浓度关系最密切的光谱信息。

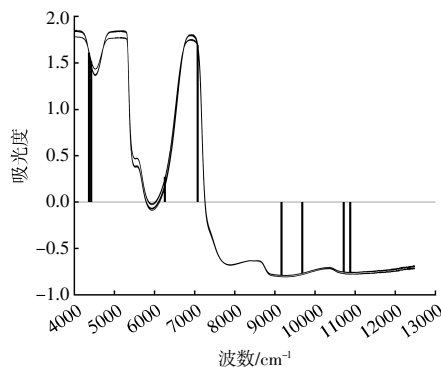
由表2可知:添加Cl⁻,Br⁻,NO₂⁻的标准水样的近红外光谱特征数分别为12,28和8,预测模型



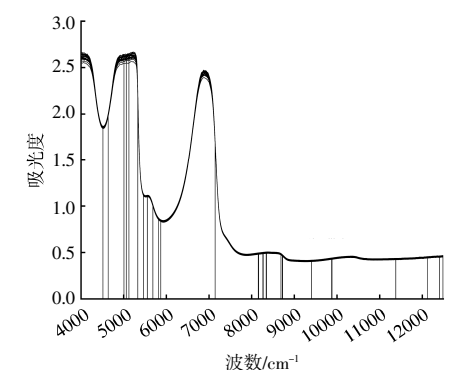
(a)添加Cl⁻的标准水样光谱特征波段筛选



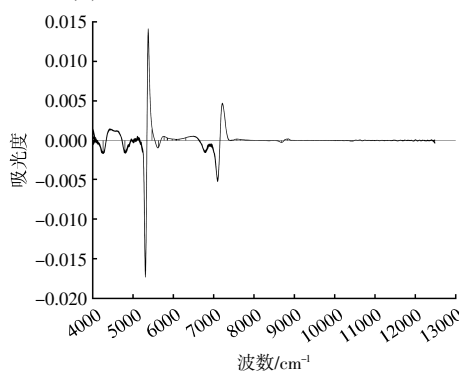
(b)添加Br⁻的标准水样光谱特征波段筛选



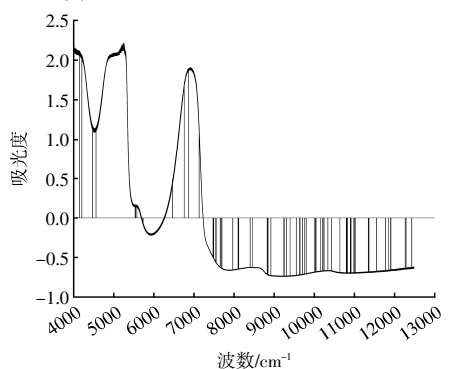
(c)添加NO₂⁻的标准水样光谱特征波段筛选



(d)添加 Cl⁻的沼液光谱特征波段筛选



(e)添加 Br⁻的沼液光谱特征波段筛选



(f)添加 NO₂⁻的沼液光谱特征波段筛选

图3 近红外光谱特征波段筛选示意图

Fig.3 Schematic diagram of near-infrared spectra characteristic band screening

表2 标准水样和沼液近红外COD质量浓度预测模型的评价结果

Table 2 Evaluation results of near-infrared COD mass concentration prediction modeling for standard water samples and biogas slurry

样品	添加离子	预处理方法	特征波段选取	特征数	R ²	RPD
标准水样	Cl ⁻	SG+MSC	iRF	12	0.98	8.89
	Br ⁻	SG+SNV	iRF	28	0.99	8.95
	NO ₂ ⁻	SNV	iRF	8	0.99	11.75
沼液	Cl ⁻	无	iRF	28	0.77	2.23
	Br ⁻	SG+SD	iRF	48	0.95	5.02
	NO ₂ ⁻	SNV	iRF	68	0.76	2.19

的 R² 值分别为 0.98, 0.99 和 0.99, RPD 值分别为 8.89, 8.95 和 11.75; 添加 Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻ 的沼液近红外光谱特征数分别为 28, 48, 68, 预测模型的 R² 值分别为 0.77, 0.95, 0.76, RPD 值分别为 2.23, 5.02, 2.19。预测模型的 R² 值均大于 0.90, 且 RPD 值大于 3。表明 iRF 方法可以有效消除不相关光谱信息的干扰, 提高预测模型的预测性能。通过不同的光谱预处理和特征波段筛选等方式能够建立性能优良、鲁棒性强的近红外 COD 质量浓度预测模型。

添加 Cl⁻ 和 NO₂⁻ 的沼液预测模型的 RPD 值介于 2.00~3.00, 表示其预测效果良好, 适用于实际检测。另外, 添加 Br⁻ 的沼液预测模型的 RPD 值超过 3, 表明其预测精度高, 非常适用于含 Br⁻ 沼液 COD 质量浓度的定量分析。然而, 添加 Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻ 沼液近红外预测模型的 R² 值低于添加 Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻ 标准水样的近红外预测模型, 且特征数明显多于标准水样。这主要是因为沼液成分比标准水样更为复杂, 单一的特征波段筛选方式可能难以全面提取沼液中复杂的光谱信息。因此, 相对于标准水样的近红外 COD 质量浓度预测模型, 沼液近红外 COD 质量浓度预测模型性能较差。

3 结论

为实现含 Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻ 沼液 COD 质量浓度的快速定量预测, 本文创建了基于 PLSR 的近红外 COD 质量浓度预测模型, 得出以下结论。

① Cl⁻, Br⁻ 和 NO₂⁻ 对快速消解分光光度法测定的 COD 质量浓度有显著影响, 且干扰强度随着离子质量浓度的增加而加剧。质量浓度为 400 mg/L 的 Cl⁻ 可使 COD₁₀₀ 测定结果的相对误差达 44.40%; 质量浓度为 500 mg/L 的 Br⁻ 和 NO₂⁻ 分别使 COD₁₀₀ 测定结果的相对误差达 177.43% 和 172.40%。这可归因于重铬酸盐在 COD 质量浓度测定过程中的强氧化特性, 使得这 3 种还原性离子易被氧化。

② 利用光谱预处理和选取特征波段等方法减少了冗余信息的干扰, 提高了模型精度。在含 Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻ 的标准水样中, 所构建的近红外 COD 质量浓度预测模型展现出了优异的预测性能, 其 R² 值分别达到 0.98, 0.99 和 0.99, RPD 值分别为 8.89, 8.95 和 11.75。

③ 在沼液中添加 Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻ 后, 近红外

COD 质量浓度预测模型表现良好, R^2 值分别为 0.77, 0.95 和 0.76, RPD 值分别为 2.23, 5.02 和 2.19。这些离子对快速消解分光光度法的 COD 质量浓度测定结果有一定干扰, 但近红外光谱法通过引入包含不同质量浓度 Cl^- , Br^- , NO_2^- 的校正集数据, 并优化模型构建过程, 有效降低了离子对模型预测结果的影响, 从而获得了具有强鲁棒性的沼液 COD 质量浓度预测模型。

参考文献:

- [1] 戴馨仪,熊悦伶,沈留红,等. 畜禽粪便量概算及污染状况分析[J]. 山东畜牧兽医, 2024, 45(1): 23-29.
- [2] Qiu J, Guo H, Xue Y, et al. Rapid detection of chemical oxygen demand, pH value, total nitrogen, total phosphorus, and ammonia nitrogen in biogas slurry by near infrared spectroscopy [J]. Analytical methods: Advancing methods and applications, 2023, 15: 3902-3914.
- [3] 胡钰,林煜,金书秦. 农业面源污染形势和“十四五”政策取向——基于两次全国污染源普查公报的比较分析[J]. 环境保护, 2021, 49(1): 31-36.
- [4] HJ 828-2017, 水质化学需氧量的测定-重铬酸盐法[S].
- [5] HJ/T 399-2007, 水质化学需氧量的测定-快速消解分光光度法[S].
- [6] 赵瑞凡. 基于近红外光谱技术的水质污染物含量检测方法研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2023.
- [7] Guo H, Awasthi M K, Xue Z, et al. Innovative carbon emission estimation strategy for biomass materials using near-infrared(NIR) spectrum [J]. Fuel, 2023, 332: 1-10.
- [8] 姚燕,张建强,蔡晋辉等. 利用近红外光谱技术测定生物质的水分含量[J]. 可再生能源, 2011, 29(3): 46-49.
- [9] Bao Z, Guo H, Li J, et al. Detection of volatile fatty acids in anaerobic digestion system by near infrared spectroscopy [J]. Biomass & Bioenergy, 2023, 175: 106842.
- [10] 贺莉,冉毅,李冰峰. 基于近红外技术的沼液丁酸和异丁酸定量分离研究[J]. 中国沼气, 2020, 38(4): 9-12.
- [11] 仲洋,夏凤毅,廉继尧. 紫外-近红外光谱法测定废水 COD 含量[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 1300-1304.
- [12] 李兆冉,盛彦清,孙启耀,等. 溴离子对水体化学需氧量测定的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 5125-5132.
- [13] 谢文玉,陈少华,邝美玉. 在 COD_{Cr} 测定中消除亚硝酸根干扰的研究[J]. 环境工程, 2002(5): 62-64.
- [14] 杨念. 探究化学需氧量测定中氯离子的干扰及消除方法[J]. 清洗世界, 2023, 39(5): 33-35.
- [15] 于子千. 高氯低 COD 废水中 COD 测定的研究及标准方法对比分析[J]. 石油化工自动化, 2022, 58(5): 64-67.
- [16] 章海亮,聂训,廖少敏,等. 基于 PLS-DA 和 LS-SVM 的可见/短波近红外光谱鉴定港种四九, 十月红和九月鲜菜心种子的可行性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(6): 1718-1723.
- [17] GB/T 24876-2010, 畜禽养殖污水中七种阴离子的测定-离子色谱法[S].
- [18] 毕婷婷,杨本芹,罗闹,等. 无机阴离子及溶解性有机质对程海化学需氧量测定值的影响 [J]. 湖泊科学, 2017, 29(6): 1372-1378.
- [19] 刘招椿. 化学需氧量测定中氯离子的干扰及消除方法 [J]. 化学工程与装备, 2021(1): 241-242.
- [20] 于旭耀,白志亮,刘蓉,等. 氯化钠对葡萄糖水溶液近红外光谱的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(6): 1706-1711.

Prediction of chemical oxygen demand in biogas slurry based on near infrared spectroscopy

Qiu Jialing¹, Xu Zhiyu², Sun Yuanfeng², He Li³, Ru Chengxiang⁴, Zhang Yunhong³, Wei Huanhuan¹, Dai Tingguang⁵, Liu Qingyu¹

(1.College of Engineering, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2.Rural Energy and Environment Agency, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100125, China; 3.Biogas Institute of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chengdu 610041, China; 4.College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 5.Chaoyang Bureau of Agriculture and Rural Affairs, Chaoyang 122000, China)

Abstract: The article first collects near -infrared spectra and corresponding COD mass concentrations of standard water samples containing Cl^- , Br^- , and NO_2^- . Subsequently, the optimal combination of near -infrared characteristic wavelengths is determined using the interval random frog algorithm, and a COD mass concentration prediction model for high -concentration inorganic anion digestate is established via partial least squares regression. Finally, the model is applied to predict COD mass concentrations in actual biogas slurry. The results show that the determination coefficients (R^2) of the COD prediction models for standard water samples with added Cl^- , Br^- , and NO_2^- are 0.98, 0.99, and 0.99, respectively, with relative prediction deviations (RPD) of 8.89, 8.95, and 11.75, respectively. For the COD prediction models in biogas slurry, the R^2 values are 0.77, 0.95, and 0.76, respectively, and the RPD values are 2.23, 5.02, and 2.19, respectively. The model effectively extracts spectral features from near -infrared data of COD in high -concentration inorganic anion biogas slurry.

Keywords: near infrared prediction model; biogas slurry; chemical oxygen demand; inorganic reducing anion