

NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的同时测定及其数据处理的 MATLAB 和 SAS 实现

傅金祥, 连雷, 刘军, 何爱玲 (沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 辽宁沈阳 110168)

摘要 采用紫外双波长一阶导数光谱法对水中的 NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 进行了同时测定, 借助 MATLAB 和 SAS 软件对其进行了数据分析。结果表明, 用紫外一阶导数光谱法测定硝酸根时, 测定波长为 209 nm; 用紫外一阶导数双波长等吸收法测定亚硝酸根时, 波长分别为 210.5 和 222.0 nm。借助 SAS, 得到硝酸根导数吸光度绝对值 y 与硝酸根含量 x 的对数呈线性关系, 其模型的 $R\text{-Square} = 0.9653$; 同时也得到亚硝酸根导数差值吸光度 y 与亚硝酸根含量 x 的对数呈线性关系, 其模型的 $R\text{-Square} = 0.9818$ 。通过 BP 算法对以上 2 种离子含量进行预测都得到精度很高的结果, 表明通过结合 MATLAB 和 SAS 提高了数据处理的准确性和可靠性。

关键词 紫外导数分光光度法; 紫外双波长等吸收法; MATLAB; BP 神经网络; SAS

中图分类号 O657.32 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)30-13020-02

Simultaneous Determination of NO₃⁻ and NO₂⁻ and the Implementation of MATLAB and SAS for Its Data Treatment

FU Jinxiang et al (College of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, Liaoning 110168)

Abstract The measurement of NO₃⁻ and NO₂⁻ were carried out simultaneously by means of the ultraviolet two-wavelength first derivative spectrophotometry and its data analysis was implemented by the MATLAB and SAS. The results showed that measurement wavelength for NO₃⁻ was 209 nm by means of the method of the ultraviolet derivative spectrophotometry. However, two-wavelength for NO₂⁻ were 210.5 and 222 nm, respectively, by means of the method of the ultraviolet two-wavelength isoabsorption spectrophotometry. Under the help of SAS, it was showed that the relation between the absolute value of derivative absorbency and the logarithms of the content x for NO₃⁻ were linear and its $R\text{-Square} = 0.9653$; Meanwhile it was also showed that the relation between the y of derivative difference value absorbency and the logarithms of the content x for NO₂⁻ were linear and its $R\text{-Square} = 0.9818$. The predicted result of the above two kinds of ion content through the analysis of BP algorithm illuminated that the precision was very high. It could be concluded that the combination of MATLAB and SAS could enhance the accuracy and the reliability for data treatment.

Key words Ultraviolet derivative spectrophotometry method; Ultraviolet two-wavelength isoabsorption spectrophotometry method; MATLAB; BP Neural network; SAS

亚硝酸盐、硝酸盐可与仲胺类化合物反应生成具有致癌性亚硝胺类化合物, 可使人体正常的血红蛋白氧化而失去运输氧的能力。当水中硝酸盐含量达数十毫克时, 可使婴儿中毒, 因此对水中硝酸盐和亚硝酸盐的测定具有重要的实际意义。目前同时测定 2 种离子的方法有多波长法^[1]、极谱法^[2]、荧光动力学光度法^[3]、紫外分光光度法等, 而侯德霞等采用紫外导数光谱法对污水中的硝酸根和亚硝酸根进行了同时测定, 取得了满意的结果^[4]。该试验对人工湖水中的 2 种离子进行了测定。此外, 借助功能强大的 MATLAB 和 SAS 分析软件对试验结果进行了数据处理。

1 硝酸根和亚硝酸根的测定

1.1 仪器 测量对象为人工湖水的硝酸根和亚硝酸根。测定主要仪器为 Agilent8453 紫外可见分光光度计和 HACH DRB200 数字式反应器。

1.2 硝酸根的测定原理 测定原理(紫外一阶导数光谱法): 作一系列硝酸根和亚硝酸根的一阶导数光谱, 通过试验发现在 209 nm 处亚硝酸根的一阶导数为零, 此时硝酸根不因亚硝酸根的存在而受干扰, 故用 209 nm 作为硝酸根的测量波长。此测定波长与罗建华等研究得出的结论一致^[5]。

1.3 亚硝酸根的测定原理 测定原理(紫外一阶导数双波长等吸收法): 当硝酸根和亚硝酸根两组分处于同一水样中时, 它们的吸收光谱或导数光谱因重叠而相互干扰, 故不能用单一波长测定亚硝酸根, 但若用双波长等吸收法就能消除硝酸根的干扰, 选波长时, 应满足在这 2 个波长处, 干扰组分硝酸根应具有相同的导数值; 在这 2 个波长处待测组分亚硝酸根的一阶导数差值应足够大。通过该试验波长分别确定

为 210.5 和 222.0 nm。

1.4 测定结果 硝酸根的测定结果见表 1, 亚硝酸根的测定结果见表 2。

表 1 不同稀释倍数时 NO₃⁻ 的含量及一阶导数值

Table 1 The NO₃⁻ content and the first derivative value of the different dilution multiples

稀释倍数 Dilution multiple	NO ₃ ⁻ 值 ng/L NO ₃ ⁻ value	209 nm 处导数吸光度值 Derivative absorbency at 209 nm
1 2.5	0.4	-0.007 279 6
1 1.5	0.5	-0.010 671 0
1 1.0	0.6	-0.012 427 0
1 0.5	0.7	-0.017 078 0
1 0.2	0.8	-0.021 430 0
原水 Original water	1.1	-0.024 655 0

表 2 不同稀释倍数 NO₂⁻ 的值及差值吸光度值

Table 2 The NO₂⁻ value under different dilution multiples and difference absorbency

稀释倍数 Dilution multiple	NO ₂ ⁻ 值 ng/L NO ₂ ⁻ value	差值吸光度 Difference absorbency
1 2.5	0.006	0.001 847 9
1 1.5	0.007	0.002 839 9
1 1	0.008	0.003 283 3
1 0.5	0.014	0.004 594 0
1 0.2	0.018	0.005 763 0
原水 Original water	0.021	0.006 374 0

2 试验结果处理的 SAS 实现

2.1 硝酸根测定值和其吸光度之间的数据分析 采用了 SAS 中通用的 REG 回归过程。它是采用最小二乘法拟合线性回归模型^[6]。先建立了数据集 reg1_1, 输入变量为 x 和 y ,

作者简介 傅金祥 (1955-), 男, 辽宁沈阳人, 博士后, 教授, 博士生导师, 从事水处理方面的研究。

收稿日期 2008-08-01

并且设置 $y1 = \log(y)$, $x1 = \log(x)$ 。选用了4种模型对其进行了拟合即直线、对数曲线、指数曲线和幂函数曲线拟合。其中 REG 回归过程命令清单如下:

```
proc reg data = reg1_1 ;
model y = x ; /* 该语句拟合直线方程 */
model y = x1 ; /* 该语句拟合对数曲线方程 */
model y1 = x ; /* 该语句拟合指数曲线方程 */
model y1 = x1 ; /* 该语句拟合幂函数曲线 */
run ; quit ;
```

得到的结果见表3。

表3 SAS 建模结果

Table 3 The modeling results of SAS

模型 Model	R-Square	Adj R Sq	F Value
直线 Straight line	0.936 8	0.921 0	59.26
对数曲线 Logarithmic curve	0.965 3	0.956 6	111.20
指数曲线 Exponential curve	0.877 5	0.846 9	28.65
幂函数曲线 Power function curve	0.954 3	0.942 8	83.47

从结果看出以上4个模型都很显著,但从统计角度来讲,由于模型2的F值最大,相对来说更好一些,即此试验数据采用对数曲线方程拟合的效果最好,其方程为: $y = 0.02355 + 0.1834 \ln(x)$, 模型的 $R-Square = 0.9653$, $Adj R-Sq = 0.9566$ 。此方程可以解释为硝酸根导数吸光度绝对值 y 与硝酸根含量 x 的对数呈线性关系。

2.2 亚硝酸根测定值和其吸光度之间的数据分析 亚硝酸根含量作为变量 x , 其差值吸光度作为变量 y 。同上选用了4种模型对其进行了拟合即直线、对数曲线、指数曲线和幂函数曲线拟合。从统计学的角度选择了1个最优模型。该模型方程为: $y = 0.01903 + 0.00331 \ln(x)$, 模型的 $R-Square = 0.9818$, $Adj R-Sq = 0.9772$ 。此方程可以解释为亚硝酸根导数差值吸光度 y 与亚硝酸根含量 x 的对数呈线性关系。

3 硝酸根和亚硝酸根含量预测的 MATLAB 实现

3.1 硝酸根含量的 BP 方法预测 调用 `nrtool` 命令而借助 MATLAB 中的 GUI 可以建立 BP 神经网络^[7]。建立了1个2-6-1的3层神经网络,如图1所示。以209 nm 处一阶导数吸光度值和稀释倍数为输入向量,硝酸根含量目标值为输出向量。输入向量个数为2个,输出向量个数为1个,隐含层神经元个数为6。第2层转移函数为 `tansig`,第3层转移函数为 `purelin`,训练函数为 `trainlm`。学习函数为 `learngdm`,性能函数为 `nse`(均方误差)且其值设为默认值0,训练次数为100次。

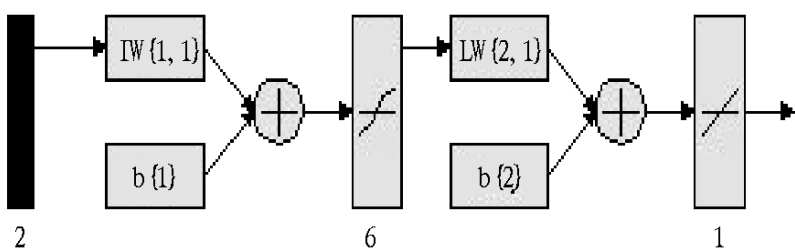


图1 BP 网络结构

Fig.1 The net construction of the BP

通过训练得到 MSE(均方误差)为 2.74756×10^{-23} ,训练了5次,如图2所示。借助网络得到硝酸根含量预测值为 $a = 0.3143, 0.4400, 0.5500, 0.7333, 0.9167, 1.1000$ 。硝酸根目标值为 $t = 0.3143, 0.4400, 0.5500, 0.7333, 0.9167, 1.1000$ 。

从结果可以看出预测精度相当高。

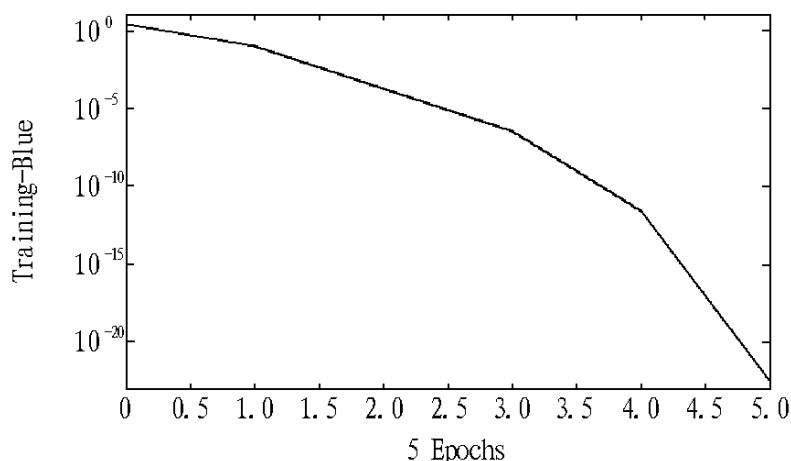


图2 硝酸根含量预测训练

Fig.2 Training chart of the predicted content of NO₃

3.2 亚硝酸根含量的 BP 方法预测 同上建立了1个2-6-1的3层神经网络,以一阶导数差值吸光度和稀释倍数为输入向量,亚硝酸根含量目标值为输出向量,其他设置同上。通过 `gensim` 命令得到亚硝酸根含量 BP 网络隐层的仿真结构如图3所示。

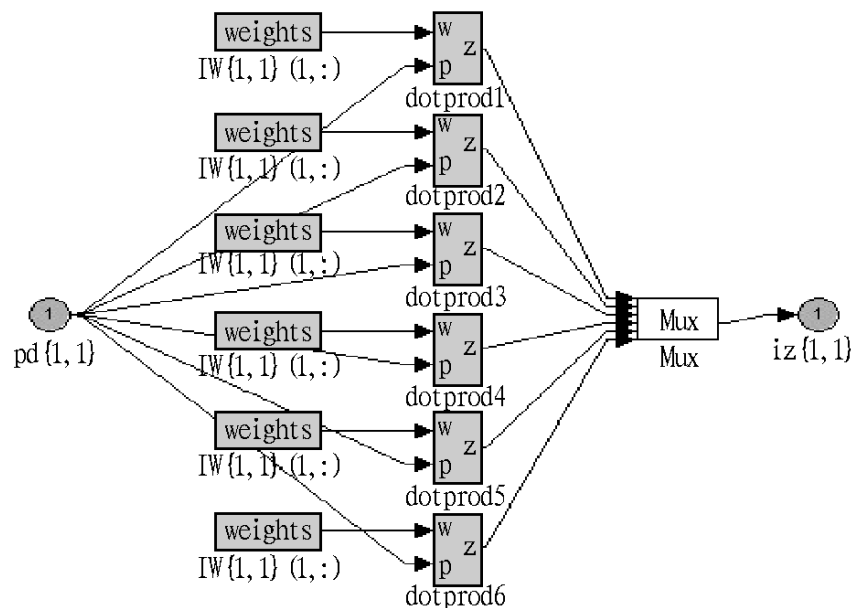


图3 BP 隐层结构

Fig.3 Hidden Layers of BP

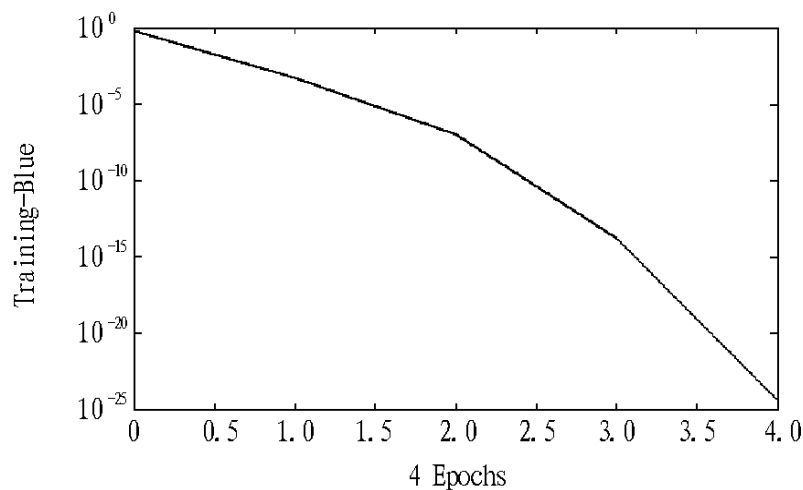


图4 亚硝酸根含量预测训练

Fig.4 Training chart of the predicted content of NO₂

通过训练得到 MSE(均方误差)为 3.74134×10^{-25} ,训练了4次,如图4所示。借助网络仿真得到亚硝酸根含量预测值为 $a = 0.0060, 0.0084, 0.0105, 0.0140, 0.0175, 0.0210$ 。亚硝酸根目标值为 $t = 0.0060, 0.0084, 0.0105, 0.0140, 0.0175, 0.0210$,从结果可以看出预测精度也相当高且训练次数很少。

4 结论

(1) 采用紫外导数光谱法可以同时测定水中的硝酸根和

22.0%,对总草的鲜重防效高于株防效,70%氟唑磺隆 WDG 52.5 g/hm² + 75%二甲四氯铵盐 AS 750 g/hm² 混用药后3次调查对总草的株防效分别为0.9.3%、0,对总草的鲜重防效为32.4%,对杂草的生长具有一定的抑制作用;对照药剂6.9%精恶唑禾草灵 SC 1 500 ml/hm² 施药后3次调查对总草的株防效分别为84.4%、86.2%和89.9%,对总草的鲜重防效为93.1%,远高于氟唑磺隆的防效。

3 结论

(1) 在整个试验期间,70%氟唑磺隆 WDG 单用或与苯磺隆、二甲四氯铵盐混用,未发现小麦有药害,表明氟唑磺隆对冬小麦安全。

(2) 70%氟唑磺隆 WDG 单用对冬小麦田阔叶杂草防效很差,对禾本科杂草有效,但在52.5 g/hm² 药量时也达不到理想的防治效果,所以它对田间总草的控制效果也较差。

(3) 70%氟唑磺隆 WDG 与苯磺隆或二甲四氯铵盐混用,可以在一定程度上提高氟唑磺隆对阔叶杂草生长的控制作

(上接第13021页)

亚硝酸根。其中,用紫外一阶导数光谱法测定水中的硝酸根时,测定波长为209 nm;用紫外一阶导数双波长等吸收法测定水中的亚硝酸根时,波长分别为210.5和222 nm。

(2) 借助SAS中通用的REG回归过程,得到硝酸根导数吸光度绝对值 y 与硝酸根含量 x 之间的方程为: $y = 0.023\ 550 + 0.018\ 34 \ln(x)$,模型的 $R\text{-Square} = 0.965\ 3$, $Adj\ R\text{-Sq} = 0.9566$ 。此方程可以解释为硝酸根导数吸光度绝对值 y 与硝酸根含量 x 的对数呈线性关系;同时也得到亚硝酸根导数差值吸光度 y 与亚硝酸根含量 x 之间的方程为: $y = 0.019\ 03 + 0.003\ 31 \ln(x)$,模型的 $R\text{-Square} = 0.981\ 8$, $Adj\ R\text{-Sq} = 0.977\ 2$ 。此方程可以解释为亚硝酸根导数差值吸光度 y 与亚硝酸根含量 x 的对数呈线性关系。

(3) 通过MATLAB中的BP神经网络技术对以上2种离子含量预测的结果表明:预测硝酸根含量时,训练次数为5

用,但不能使杂草有效致死,反而使氟唑磺隆对禾本科杂草的防效大大下降,至于原因还有待于进一步研究。

(4) 该试验中,田间禾本科杂草密度偏高,后期阔叶杂草密度偏低,对试验结果有一定影响。70%氟唑磺隆 WDG 52.5 g/hm² 的防效低于45.0 g/hm² 用量的防效。这主要有以下2个原因:用量45.0 g/hm² 为该药剂的使用高量,再提高用量的情况下不能有效提高药剂对杂草的防除效果;由于该试验没有设重复,所以试验本身可能存在误差。

(5) 该试验结果与以前报道的结论有所差异,具体原因还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 魏有海,邱学林,辛存岳,等.70%彪虎防除春小麦田杂草药效及安全性试验[J].农药,2003(9):37-38.
- [2] 王兆祥,李继东,相玲,等.70%彪虎防除冬小麦田禾本科杂草药效试验[J].武夷科学,2005(12):123-125.
- [3] 吴雪源,吴佩芳,陈坤.彪虎防除冬小麦田杂草试验报告[J].杂草科学,2007(4):50-52.

次,可得到MSE(均方误差)为 $2.747\ 56e - 023$;预测亚硝酸根含量时,训练次数为4次,可得到MSE(均方误差)为 $3.741\ 34e - 025$,从结果可以看出预测精度都相当高且训练次数非常少。

参考文献

- [1] 张有贤,潘丽英,赵敏.多波长法同时测定污水中硝酸根和亚硝酸根[J].高等学校化学学报,1987,8(1):33.
- [2] 蔡晓华,李培标,赵藻菩.极谱法同时测定污水硝酸根和亚硝酸根[J].分析化学,1999,17(7):616.
- [3] 张贵珠,张海清,何锡文.荧光动力学光度法[J].分析化学,1994,22(10):1006-1008.
- [4] 侯德霞,李正焯,王梅,等.同时测定污水中NO₃⁻和NO₂⁻的方法研究[J].石油化工腐蚀与防护,2004,21(4):12.
- [5] 罗建华,张培锋,郭长虹,等.一阶导数紫外分光光度法测定地下水中硝酸盐氮[J].河南化工,2000(4):35.
- [6] 黄燕,吴平.SAS统计分析及应用[M].北京:机械工业出版社,2006.
- [7] 飞思科技产品研发中心.MATLAB 6.5辅助神经网络分析与设计[M].北京:电子工业出版社,2003.