

基于数字图像比色法测定水中氟化物

郭石磊, 陈京奥, 季福康, 胡晓春, 孙小方

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江 杭州 310032)

摘要:在酸性溶液中, 氟能破坏二甲酚橙-锆显色体系, 使溶液颜色从紫红色变为橙色或黄色, 通过采集图像颜色信息构建 3 个特征颜色分量的多元线性回归模型, 用以定量测定水中氟。该方法在 0 mg/L~1.5 mg/L 范围内线性良好, 方法检出限为 0.03 mg/L。两个质量浓度水平的氟化物标准溶液 6 次测定结果的 RSD 分别为 1.4% 和 1.3%, 相对误差分别为 0.3% 和 1.7%。

关键词: 氟化物; 数字图像比色法; 多元线性回归模型; 图像增强; 水质

中图分类号: O657.32 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2023)02-0043-04

Determination of Fluoride in Water by Digital Image Colorimetry

GUO Shi-lei, CHEN Jing-ao, JI Fu-kang, HU Xiao-chun, SUN Xiao-fang

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310032, China)

Abstract: In acidic solution, fluoride can destroy the color development system of Zr-xylene orange and change the color of the solution from purplish red to orange or yellow. A multiple linear regression model with three characteristic color components was established by collecting color information of images to quantitatively determine fluorine in water. The method had good linearity in the range of 0 mg/L to 1.5 mg/L. The detection limit was 0.03 mg/L. The RSDs of six measurements of fluoride standard solution at two mass concentration levels were 1.4% and 1.3%, and the relative errors were 0.3% and 1.7%, respectively.

Key words: Fluoride; Digital image colorimetry; Multiple linear regression model; Image enhancement; Water quality

人体所含的氟 65% 是通过饮水获得, 虽然氟是构成骨骼和牙齿的重要组成元素, 但吸收过量会给人体造成极大的伤害^[1-3]。目前, 水体中氟化物的常用测定方法主要有氟试剂分光光度法、离子选择电极法和离子色谱法。其中, 氟试剂分光光度法虽然测定准确度高、检测限低、稳定性好, 被普遍应用于地下水、工业和地表水的氟化物测定, 但存在显色时间长、操作繁杂和设备可移植性差等问题^[4]。离子选择电极法检测快速, 已被应用于氟化物自动在线监测^[5]。离子色谱法虽然准确度和精密度较高, 但仪器购置成本高昂^[6]。

数字图像比色法是一种依靠相机、扫描仪等摄像设备和颜色信息处理技术的新型比色方法, 具有检测快速、操作简单、设备成本低等优点, 在水质检测领域, 国内外学者已实现了该方法对汞离子、铁

离子和六价铬等水质指标的检测^[7-10]。今基于二甲酚橙-锆显色体系, 通过 CCD 工业相机进行图像采集, 并进行图像增强和颜色特征提取等图像处理技术的研究, 运用数字图像比色法进行水体中氟化物的定量检测, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

HT-U500C 型 CCD 工业相机, HT-FM0612 型镜头, YS-L100-100-18 型平面稳压光源, 图像采

收稿日期: 2022-04-26; 修订日期: 2023-03-02

基金项目: 2020 年浙江省教育厅研究生类一般科研项目(自然科学类)“基于机器视觉的水质氟化物在线检测关键技术研究”基金资助项目(Y202043151)

作者简介: 郭石磊(1994—), 男, 河北邯郸人, 在读研究生, 研究方向为水质在线检测。

集装置^[11] (内部尺寸为 250 mm × 100 mm × 120 mm), 10 mm 比色皿, TA8131 型数字照度计, Python 3.8 软件。

氯化锆 ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、氟化钠 (NaF), 优级纯, 上海易恩化学技术有限公司; 盐酸、二甲酚橙 ($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。称取 3.532 8 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 用少量体积分数为 50% 的盐酸溶液溶解, 并稀释至 1 000 mL, 配制成 1 g/L 的锆标准贮备溶液, 再稀释成 20 mg/L 的锆标准溶液; NaF 于 105 °C 下烘 2 h, 称取 0.221 0 g 用少量去离子水溶解, 再配制成 0.1 g/L 的氟标准贮备溶液, 稀释成 5 mg/L 的氟标准溶液; 称取 0.250 0 g $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$, 用少量去离子水溶解, 再用去离子水稀释至 250 mL, 配制成 1 g/L 的二甲酚橙溶液。

1.2 显色原理

在酸性溶液中, 锆盐能与二甲酚橙生成紫红色络合物。加入氟离子后, 氟离子能夺取络合物中的锆离子, 生成更稳定的无色氟化锆并释放出黄色的二甲酚橙, 随着氟离子增加, 溶液颜色从紫红色变为橙色最终变为黄色, 据此建立与颜色相关的定量分析模型测定水中氟化物的质量浓度。

1.3 试验方法

在 25 mL 容量瓶中依次加入 5 mL 的含氟水样、5 mL 的锆标准溶液和 0.4 mL 1 g/L 的二甲酚橙溶液, 用去离子水定容并摇匀。室温下静置显色 5 min 后, 将显色完成的溶液倒入图像采集装置的显色池中, 空白池中加入去离子水作为参比溶液。

先通过便携式笔记本的图像采集界面, 对已显色完成的样品溶液拍照, 采集氟化物显色溶液的图像, 每组试验做 3 次平行测定, 得到 3 张样品图像。再对样品图像进行 MSRCR 图像增强及 ROI 区域提取, 获取显色区和空白区, 尺寸均为 100 PPI × 340 PPI, 共计 34 000 个像素点。提取各个像素点的 R 、 G 、 B 值, 通过颜色空间转换成对应的 H 、 S 、 V

值和 L 、 a 、 b 值, 最后分别计算 9 个颜色分量的均值, 减去对应的空白值得到扣除空白的颜色特征值。图 1 为基于 CCD 工业相机的图像采集装置。

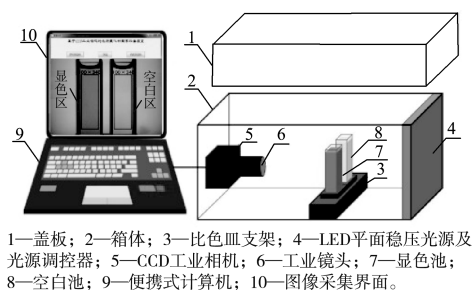


图 1 基于 CCD 工业相机的图像采集装置

Fig. 1 Image acquisition device based on CCD industrial camera

2 结果与讨论

2.1 照度选择

光源照度 (光强) 对所拍摄的图像影响较大。为进一步验证光源照度对采集图像质量的影响, 按照 1.3 所述在显色池中加入已显色完成的 1.0 mg/L 氟化物溶液, 空白池加入等量去离子水, 获得不同照度的显色图像, 结果见图 2(a)–(f)。其中, 照度由照度计的光检测头放置在比色皿支架上正对光源测得, 镜头和比色皿的距离为 85 mm。

由图 2(a)–(f) 可见, 随着照度不断增加, 图像亮度逐渐增加, 在 100 lx、500 lx 和 1 000 lx 下的图像效果最好, 颜色均匀, 亮度适中。50 lx 下虽然图像较暗, 但可以保持图像颜色均匀; 1 500 lx 下的图像轻微曝光, 图像中央出现白色亮斑; 当照度增至 2 500 lx 时, 图像曝光严重, 图像颜色泛白, 失真严重。在充分保留图像特征的前提下, 既要保证图像亮度又要确保颜色均匀, 同时做到节能环保, 综合考虑, 选用 100 lx 下的照度进行图像采集。

2.2 图像增强算法选择

100 lx 下的图像属于低照度图像, 低照度图像

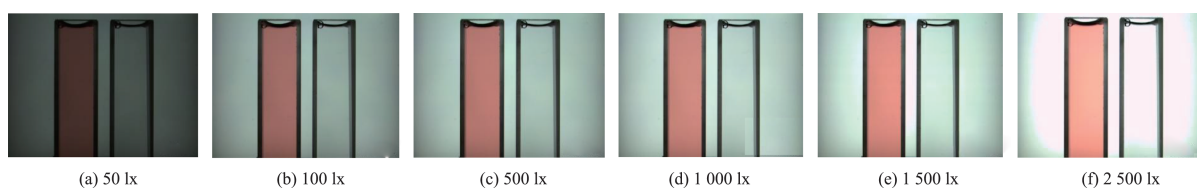


图 2 不同照度下的显色图像

Fig. 2 Color image under different illuminance

一般存在亮度低、细节模糊、对比度低、噪声大和自然视觉特征差等特点,不利于辨识和提取图像信息^[12-14]。目前,针对低照度图像主要有 4 种图像增强技术:直方图均衡化、小波变换、Retinex 理论和机器学习。其中,基于 Retinex 理论的低照度增强技术具有强大的增强本领,应用最为广泛,取得了显著的技术发展^[15-16]。因此,选用基于 Retinex 的图像增强技术处理采集的显色图像。

传统的 Retinex 的图像增强技术包括 SSR、MSR、MSRCR,按照 1.3 所述在 100 lx 照度下,对 1.0 mg/L 的氟显色溶液进行拍照,得到的样品图像分别经过上述 3 种算法进行图像增强。将增强后的图像与样品原图进行对比,发现 SSR 与 MSR 虽然提升了图像亮度,但颜色失真严重,极大破坏了图像颜色特征。而 MSRCR 不仅提升了图像亮度,颜色清晰度也增加,且色彩分布更加均匀。同时用图像信息熵(Entropy)、均方误差(MSE)、峰值信噪比(PSNR)和结构相似性(SSIM)进行客观评价,结果见表 1。由表 1 可知,相较于 SSR 和 MSR,经 MSRCR 算法处理的图像信息熵最接近原图信息熵,表明颜色信息丰富度与原图相差无几,颜色信息丢失较少。MSRCR 算法的均方误差最小,峰值信噪比最大,表明图像失真最小,噪声水平低,图像质量最高。同时 MSRCR 算法的结构相似性也优于 SSR 和 MSR 算法,图像信息保留程度好。综合考虑,MSRCR 算法性能优异,图像增强效果最佳,适用于上述研究的图像增强。

表 1 不同图像增强算法的客观评价指标数据

Table 1 Objective evaluation index data from different image enhancement algorithms

增强算法	信息熵	均方误差	峰值信噪比	结构相似性
原图	6.776 7			
SSR	5.951 0	8 840.919 2	10.463 5	0.829 6
MSR	5.801 8	8 675.911 5	10.269 7	0.825 7
MSRCR	6.796 1	4 146.541 5	15.437 0	0.899 4

2.3 颜色特征值选择

对 9 个颜色分量与样品溶液中氟化物质量浓度的关系进行研究,以各氟化物质量浓度为横坐标,各浓度的样品图像对应的 9 个颜色分量均值为纵坐标,绘制颜色分量与氟化物质量浓度的关系图,结果见图 3(a)~(c)。由图 3(a)~(c)可见,在 0 mg/L~1.5 mg/L 范围内, G 、 B 、 L 、 a 、 b 分量与

氟质量浓度具有良好的线性关系; H 分量在 0 mg/L~1.0 mg/L 范围内与氟质量浓度的线性关系较好,当质量浓度范围扩大后,变化趋势发生变化。综合考虑,在 0 mg/L~1.5 mg/L 范围内 L 、 a 、 b 各分量与氟质量浓度均有较好相关性,最终选用 L 、 a 、 b 颜色分量进行多元线性回归模型的建立。

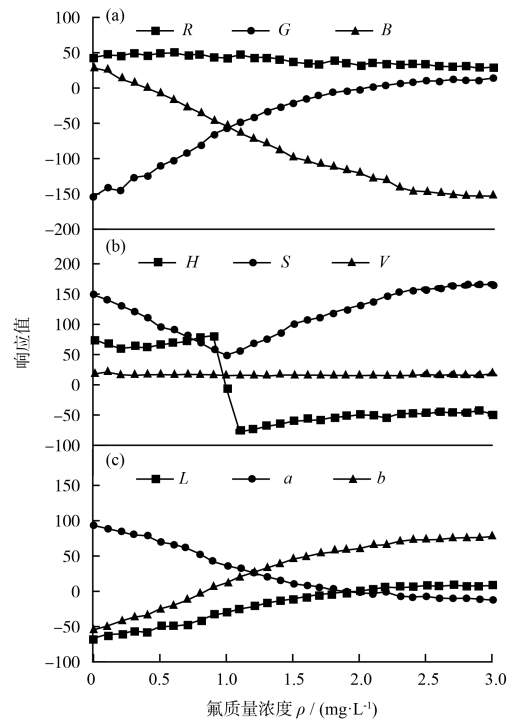


图 3 颜色分量与氟质量浓度的关系

Fig. 3 Relationship between color component and fluorine mass concentration

2.4 多元线性回归模型建立

将氟标准溶液配制成 0 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.400 mg/L、0.600 mg/L、0.800 mg/L、1.00 mg/L、1.20 mg/L、1.40 mg/L、1.50 mg/L 的标准系列,按 1.3 所述试验,得到各标准溶液图像的 L 、 a 、 b 值。以氟化物质量浓度 y 为因变量,以 L 、 a 、 b 分量值为自变量,构建一元线性回归模型和多元线性回归模型,拟合结果见表 2。

由表 2 可知,在 0 mg/L~1.5 mg/L 范围, L 、 a 、 b 一元线性回归模型中, b 分量与氟质量浓度模型的斜率和相关系数 R^2 最大,线性拟合效果最好。相较于一元线性回归模型, L 、 a 、 b 分量与已知氟质量浓度的多元线性回归模型的相关性更高,模型相关系数 R^2 达到 0.998 9,故以该模型作为水体氟化

物测定的工作曲线。

表 2 L, a, b 值与氟质量浓度的拟合结果
Table 2 Fitting result of L, a, b values to fluorine mass concentration

颜色分量	模型表达式	R^2
L	$y = 38.0L - 68.6$	0.983 4
a	$y = -57.1a + 96.7$	0.991 5
b	$y = 68.3b - 57.4$	0.996 5
L, a	$y = 1.60 - 1.68 \times 10^{-2}L - 2.84 \times 10^{-2}a$	0.991 0
L, b	$y = 0.255 - 1.58 \times 10^{-2}L + 2.33 \times 10^{-2}b$	0.998 1
a, b	$y = -0.250 + 2.24 \times 10^{-2}a + 3.34 \times 10^{-2}b$	0.998 5
L, a, b	$y = -0.201 - 8.00 \times 10^{-3}L + 1.54 \times 10^{-2}a + 3.19 \times 10^{-2}b$	0.998 9

2.5 方法效能验证

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020),在相同的分析条件下重复 8 次空白试验,计算 8 次平行测定的标准偏差 S 为 0.008 9 mg/L。按照公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限,其中: n 为样品的平行测定次数 8 次; t 为自由度 $n-1$ 、置信度为 99% 时的 t 分布(单侧),查表为 2.998。计算得到方法检出限为 0.03 mg/L。

配制量程 (0 mg/L ~ 1.5 mg/L) 的 20% (0.3 mg/L) 和 80% (1.2 mg/L) 质量浓度的氟化物标准溶液,按照 1.3 所述进行 6 次平行测定,测定均值分别为 0.301 mg/L 和 1.22 mg/L, RSD 分别为 1.4% 和 1.3%, 相对误差分别为 0.3% 和 1.7%, 表明该方法精密度和准确度良好。

2.6 干扰因素及消除方法

当测定含有悬浮物有一定浊度和色度的水样时,应先做过滤或吸附处理。上述方法是在 0.8 mol/L 盐酸条件下测定氟化物,常见的二价金属离子难以与氟进行络合,与二甲酚橙的络合能力也很低,对测定结果干扰很小。对于 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等共存离子,可采取蒸馏分离法分离;针对大量的 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属干扰离子,可通过加入氧化锌使金属干扰离子形成沉淀,经分离后再进行比色,可以极大地简化操作程序。对于本身虽有轻微色度但清洁的水体,可将水样直接加入空白池中作为空白溶液扣除溶液本身颜色的影响。

3 结语

基于数字图像比色法的原理和要求,设计并搭建基于 CCD 工业相机的图像采集装置,为图像采

集提供稳定统一的采样环境。为进一步提高图像质量,选择合适的照度和图像增强算法进行图像增强处理,可保证图像清晰度和颜色保真性。对颜色分量与氟质量浓度的线性相关性分析,构建多元线性回归模型定量测定水体中氟质量浓度。该方法检测上限达到 1.5 mg/L,同时具有操作简单、检测快捷和显色时间短(约 5 min)等优点,可为水质氟化物在线检测技术提供新思路。

[参考文献]

- [1] 王俊东. 氟中毒研究[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [2] 杨林锋, 彭明霞, 文琛, 等. 氟污染现状及其治理技术研究进展[J]. 江西科学, 2010, 28(5): 641-645.
- [3] 潘莎, 陈再琴, 汪钊宇, 等. 燃煤电厂周边河流中氟、砷和重金属污染健康风险评估[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(4): 33-37.
- [4] 林艺. 水质中氟化物的检测方法比较分析[J]. 资源节约与环保, 2019(8): 146.
- [5] 许亮. 高精度氟离子自动在线检测仪器的研制[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- [6] 赵春清, 李文睿, 李萧涵. 饮水中氟化物测定离子色谱法和氟试剂分光光度法的比较[J]. 铁路节能环保与安全卫生, 2017, 7(5): 256-258.
- [7] FAN Y J, LI J W, GUO Y P, et al. Digital image colorimetry on smartphone for chemical analysis: A review [J]. Measurement, 2021, 171: 108829.
- [8] POORNIMA V, ALEXANDAR V, ISWARIYA S, et al. Digital image based simple scanometric device for the express detection of aqueous contamination of Hg^{2+} [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 274: 472-480.
- [9] BALASUBRAMANIAN S, UDAYABHANU A, KUMAR P S, et al. Digital colorimetric analysis for estimation of iron in water with smartphone-assisted microfluidic paper-based analytical devices [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2021(4): 1-18.
- [10] 金超, 罗克菊, 杨显双, 等. 基于智能手机比色测定水环境中的六价铬[J]. 环境监测管理与技术, 2021, 33(1): 51-53.
- [11] 蔡荣耀, 徐昱阳, 刘腾, 等. 一种基于机器视觉的水体六价铬检测装置: 202021949875.3 [P]. 2021-06-01.
- [12] 陈汗青, 万艳玲, 王国刚. 数字图像处理技术研究进展[J]. 工业控制计算机, 2013, 26(1): 72-74.
- [13] 吴焱森. 低照度图像增强算法的研究与实现[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- [14] 李磊. 低照度环境下彩色图像增强算法研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2021.
- [15] 方明, 李洪娜, 雷立宏, 等. 低照度视频图像增强算法综述[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2016, 39(3): 56-64.
- [16] 杨微, 姚冰莹, 朱晓凤. 基于 Retinex 理论的低照度图像增强技术研究[J]. 现代计算机, 2020(29): 48-54.