

# 基于安卓手机的手持漫透射水质检测管比色系统的研究与应用

曾显聪<sup>1</sup>, 李大伟<sup>2\*</sup>

(1. 珠海市西部生态环境监测中心, 广东 珠海 519000; 2. 珠海市生态环境技术中心, 广东 珠海 519000)

**摘要:** 为满足现场快速监测需要, 研发了基于安卓手机的手持式漫透射水质检测管比色系统, 采用了可靠的光源和光路设计, 利用 3D 打印技术制作了与手机适配的附件, 实现了塑封挤压吸入式水质检测管测定结果的机器准确快速直读。系统可自动对不同检测项目筛选响应值计算数学模型以获取最佳线性关系的工作曲线。采用氨氮标准物质和环境样品进行验证实验, 工作曲线线性相关系数为 0.9991, 对  $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  标样进行 7 次重复测定, 相对标准偏差为 2.68%, 检出限为  $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对工业污水进行加标回收实验, 回收率为 99% ~ 100%。采用相同的方法同时对 COD、 $\text{Cr}^{6+}$ 、Cu、Fe、Mn、 $\text{F}^{-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等 7 个项目进行了实验, 7 个项目的工作曲线线性相关系数分别为 0.9968、0.9998、0.9992、0.9995、0.9974、0.9993、0.9992。该研究在环境水质快速检测中具有较高实用价值。

**关键词:** 水质检测; 漫透射; 比色分析; 智能手机; 应用软件

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2024)01-0075-06

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2024010075

**Research and Application of Handheld Colorimetric System for Diffuse Transmission Water Quality Detection Tube Based on Android Phone / ZENG Xiancong<sup>1</sup>, LI Dawei<sup>2\*</sup> / (1. West Zhuhai Ecological Environment Monitoring Center, Zhuhai 519000, China; 2. Zhuhai Eco-Environmental Technology Center, Zhuhai 519000, China)**

**Abstract:** In order to meet the needs of on-site rapid monitoring, this article has developed a handheld colorimetric system for diffuse transmission water quality detection tube based on Android mobile phones. It adopts a reliable light source and optical path design, and uses 3D printing technology to create accessories that are compatible with the mobile phone, achieving accurate and fast machine reading of the measurement results of the plastic sealed extrusion suction water quality detection tube. The system can automatically select the response value calculation mathematics mathematical model for different test items to obtain the working curve of the best linear relationship. Validation experiments were conducted using ammonia nitrogen standard substances and environmental samples. The linear correlation coefficient of the work curve was 0.9991. Seven repeated measurements were performed on a  $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  standard sample, with a relative standard deviation of 2.68% and a detection limit of  $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The recovery rate of industrial wastewater was 99% ~ 100%. Using the same method, experiments were conducted on 7 items including COD,  $\text{Cr}^{6+}$ , Cu, Fe, Mn,  $\text{F}^{-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  simultaneously. The linear correlation coefficients of the work curves of the 7 items were 0.996, 0.9998, 0.9992, 0.9995, 0.9974, 0.9993, and 0.9992, respectively. This research has high practical value in rapid detection of environmental water quality.

**Key words:** water quality testing; diffuse transmission; colorimetric analysis; intelligent mobile phone; application software

突发环境事件是指由于污染物排放或自然灾害、生产安全事故等因素, 导致污染物或放射性物质等进入大气、水体、土壤等环境介质, 突然造成或可能造成环境质量下降, 危及公众身体健康和财产安全, 或造成生态环境破坏、重大社会影响, 需要采取紧急措施予以应对的事件<sup>[1]</sup>。《突发环境事件应急

预案管理暂行办法》的颁布<sup>[2]</sup>, 对促进环境风险排查和监管工作, 提升突发环境事件应对速度和处置能力都起到了很大的作用。

应急监测是整个突发环境事件应对工作不可或缺的重要环节, 采用应急的速度获取突发事件造成威胁的污染物时空分布的动态变化数据, 指导事故

收稿日期: 2023-04-12 修回日期: 2023-05-12

项目来源: 2020 年度广东省重点领域研发计划项目(2020B1111360001)

作者简介: 曾显聪(1973-), 男, 汉族, 广东珠海人, 工程师, 主要从事环境监测等方面的工作, E-mail: 13702645149@139.com

通信作者: 李大伟, E-mail: 153940040@qq.com

周边人员疏散,及时控制风险源,遏制事态扩大,堵住污染物向环境扩散的势头,充分保障人民生命和国家财产的安全,进而将损失降到最低点。生态环境部于2021年出台了《突发环境事件应急监测技术规范》(HJ589—2021)<sup>[3]</sup>,规定了突发环境事件应急监测启动及工作原则、污染态势初步判别、应急监测方案、跟踪监测、应急监测报告、质量保证和质量控制、应急监测终止等技术要求。更要求利用现场快速监测手段在污染态势初步判别阶段第一时间确定污染物种类、大致污染范围,在跟踪监测阶段快速获取污染物浓度及其变化信息,现场应急监测仪器设备的选用宜以便携式、直读式、多参数的现场监测仪器为主,要求能够通过定性半定量的监测结果,对污染物进行快速鉴别、筛查及监测。目前已出现了低功耗便携式多组分气体检测仪<sup>[4]</sup>、便携式GC-MS<sup>[5]</sup>、便携式分光光度计<sup>[6]</sup>、便携式傅里叶红外测定仪<sup>[7]</sup>等仪器。对于一些存在重大风险或较大风险的企业,可以适当配备一些常用的现场监测设备,如检测试纸、快速检测管等。

在水质现场快速监测方法中,快速检测管具有成本低廉、简便灵活、选择性好、检测周期短等优点。常见的水质快速检测管主要有真空吸入式和挤压负压吸入式两种,真空吸入式采用真空玻璃管封装化学试剂,使用时在水中折断毛细管,利用管内真空吸入水样反应,采用配套的三基色(RGB)电子比色计定量检测<sup>[8]</sup>;挤压负压吸入式采用半透明塑料管封装化学试剂,使用时拔出毛细管堵头,通过挤压管体以负压吸入水样反应,对照标准色卡目视比色。从检测操作上比较,采用塑料管封装的挤压吸入式检测管更为安全和简便,但由于采用目视比色,其结果准确度和精密度受环境光照条件和人员视力影响较大,甚至无法在夜间使用,制约了其在现场快速监测中的使用。

随着安卓智能手机的普及,基于智能手机的数码成像比色法受到有关领域专家的关注与研究,取得一定的实验成果。手机数码成像比色法本质上属于三基色(RGB)检测方法,基本思路是利用手机获取样品图像的RGB数据,进行数学模型处理后关联待测成分浓度进行数值化表示<sup>[9]</sup>。例如,章安良<sup>[10]</sup>采用带有镂空口和吸光布的简易拍摄台,验证了将铜离子检测试纸图像RGB值转换到CIE1931颜色空间中,再利用与标准点的空间投影位置计算样品浓度的可行性;金超<sup>[11]</sup>等采用木箱和LED面光源

搭建的简易装置,对显色的六价铬标准液进行图像采集分析,获得了在RGB颜色空间中用于六价铬检测的最佳数学模型等。

本文以RGB比色法原理为理论基础,研发了基于安卓智能手机的手持漫透射水质检测管比色系统,实现了对前述塑封挤压吸入式水质检测管结果的仪器直读,使安卓智能手机变身通用的手持式现场快速水质检测仪。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器耗材

市售日本共立WAK系列水质简易分析试剂盒,市售COD、Cr<sup>6+</sup>、Cu、Fe、Mn、NH<sub>3</sub>-N、F<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>标准溶液,安卓智能手机,彩虹i3-3D打印机及PLA材质打印线材。

### 1.2 自研检测系统的构成

检测系统由安卓智能手机和自行开发的漫透射比色附件及自行设计手机应用软件(APP)组成。其中,漫透射比色附件是一个可固定在手机上与摄像头吻合,内置电池、光源及控制电路和样品检测管固定插位,具有活动翻盖的暗盒,为样品检测提供持续稳定的内部光照环境;手机摄像头提供实时的样品图像RGB数据;手机APP为用户提供操作界面和数据处理功能。实物如图1所示。



图1 比色检测系统实物

### 1.3 手机性能要求

选用安卓5.0或以上版本系统的智能手机可以获得较佳的性能体验。为保证测定条件的一致性和可重复性,要求摄像头必须具备手动白平衡和手动曝光补偿调整功能。

### 1.4 检测用光源的选择与控制

LED体积小、功耗低、亮度高,是手持光学检测仪器的理想光源,手机摄像头内置拜尔滤镜中心波

长分别约为 650 nm、540 nm、450 nm, 经试验, 采用 6000 K 色温的 LED 可获得与手机摄像头较为匹配的 RGB 混合光。光源稳定性是保证比色检测重复性的关键因素, 为获得持续稳定的检测光源, LED 须采用适当的恒压恒流电路供电, 并采用适当的散热措施使其工作温度保持稳定。

### 1.5 比色光路的选择与漫透射比色附件设计

由于测定采用的是半透明塑料检测管, 光线穿过管壁后以漫透射形式传播。为确定最佳光照方案, 采用同组显色后的标准系列检测管分别进行径向和轴光照实验。结果表明, 径向照射因管体受挤压发生变形, 不同检测管难以在相同观测位置获取亮度均匀的图像, 见图 2, 而轴向照射则避免了径向变形的影响, 可以在固定观测位置上获取不同检测管的理想光照图像, 见图 3。

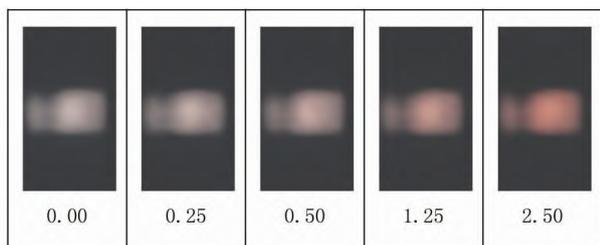


图 2 径向光照实验图像( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

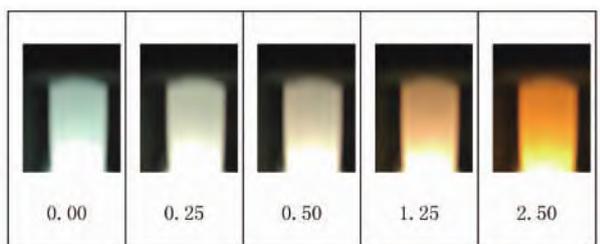


图 3 轴向光照实验图像( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

比色附件塑料壳体采用 3D 打印成型, 可安装在适配不同尺寸手机的手机固定架上与手机配合使用, 见图 4。

### 1.6 样品图像数据的获取与处理

为获取实时的样品 RGB 数据, 利用 APP 直接读取手机摄像头的实时预览图像数据, 从中截取预设的矩形视口中的像素数据, 分别统计所有像素的 RGB 均值, 再进行时间积分统计和响应值数学模型计算。经测试, 采用  $640 \times 480$  预览分辨率时, 安卓 5.0 系统手机可达每秒 15 帧的数据采集和处理速率。

### 1.7 响应值计算数学模型

由于手机摄像头内置的拜尔滤镜决定了每个像素的 RGB 值分别为一定波长范围内可见光的加和亮度值, 加上采用了漫透射光路, 单纯利用单一 RGB 通道数值按朗伯-比尔定律计算的吸光度与样品浓度的相关性可能较差。因此, 通过实验建立了一系列 RGB 响应值计算数学模型, 利用手机应用对不同分析项目的标准溶液系列 RGB 数据进行自动计算, 筛选出最优 RGB 响应值计算数学模型。所采用的响应值(A)计算数学模型有 32 个, 包括: 单通道吸光度, 如  $A = \log(R_0/R)$  等; 多通道吸光度, 如  $A = \log[(R_0 + G_0)/(R + G)]$  等; 非相关通道参比的吸光度, 如  $A = \log(R/B) - \log(R_0/B_0)$  等; 单通道强度比例, 如  $A = R/(R + G + B)$  等; 通道加和强度比例, 如  $A = (R + G)/(R + G + B)$  等。



图 4 比色附件实物

### 1.8 手机应用功能及上机检测流程

考虑现场快速检测的需要, 在用户界面、功能设计、检测流程上尽量简单化。应用界面见图 5, 主要包括样品实时图像与实时 RGB 数据显示区、方法信息与结果显示区、用户交互按钮区、样品数据列表区、下拉式功能菜单等。主要功能包括: 检测方法的建立、保存与调用、检测结果的保存与调阅、检测结果的输出等。其中样品数据列表中保存了所有原始数据, 可随时更换数学模型对样品数据进行再处理。由于采用了稳定可靠的光源和光路设计, 用户可先建立并存储检测方法和工作曲线供随时调用。样品检测管上机检测流程如图 5。

### 1.9 检测方法的建立与工作曲线的绘制实验

采用市售标准溶液配制工作曲线系列溶液, 使用 WAK 系列水质简易分析试剂盒检测管吸液显

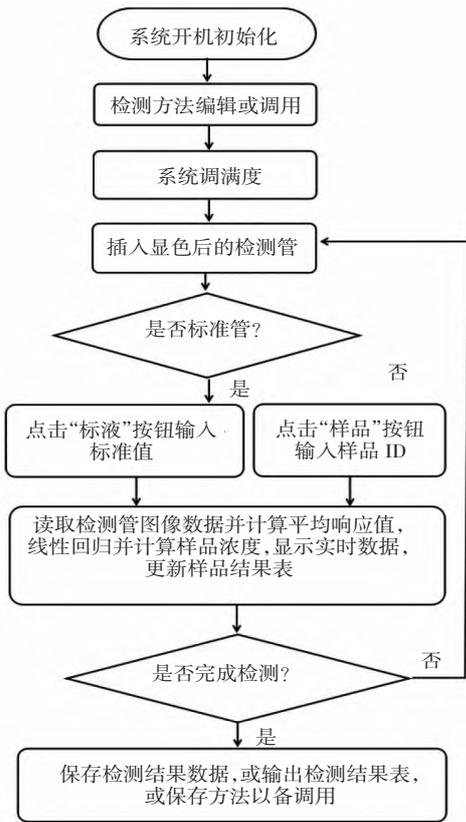


图5 样品检测管上机检测流程

色,在选定的图像采集条件下(包括相机白平衡模式和曝光补偿值),对显色后的工作曲线系列样品检测管上机测定,由系统自动筛选最佳数学模型计算响应值,建立“响应值—浓度”工作曲线,将图像采集条件、数学模型和工作曲线保存到检测方法文件方便调用。

1.10 精密度和准确度实验

对浓度为  $0.50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氨氮标准样品进行 7 次重复测定以考察检测方法的精密度。取企业外排污水样品进行 2 次加标回收实验以考察检测方法的准确度。

2 结果与分析

2.1 数学模型、标准曲线及测定范围

从 RGB 数据计算响应值所采用的数学模型需进行计算筛选。以氨氮系列标准溶液检测为例,首先用检测管吸液显色后上机检测获取样品的漫透射图像,系统对颜色均匀区域采样计算出 RGB 均值,然后采用预置的数学模型对样品 RGB 数据进行自动计算筛选,最终选用线性相关系数最大且曲线截距最小的工作曲线所对应数学模型  $A = \log(G_0/G)$  进行样品响应值计算,见表 1 和表 2。

表 1 氨氮系列标准样品漫透射 RGB 数据

( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

浓度 C	R0	G0	B0	R	G	B
0	199	229	220	207	202	82
0.5	199	229	220	176	194	86
1	199	229	220	149	181	58
2	199	229	220	55	165	106
3	199	229	220	30	145	86
5	199	229	220	0	116	85

注: R0、G0、B0 为满度数据; R、G、B 为样品数据。

表 2 不同数学模型处理所得工作曲线比较

数学模型	工作曲线方程	线性相关系数 r
$A = \log(R_0/R)$	$A = 0.29826C - 0.07934$	0.9862
$A = \log(G_0/G)$	$A = 0.04863C + 0.05062$	0.9991
$A = \log((R_0 + G_0)/(R + G))$	$A = 0.11399C + 0.02153$	0.9922
$A = \log((R_0 + G_0 + B_0)/(R + G + B))$	$A = 0.07949C + 0.13047$	0.9921
$A = \log(G/R) - \log(G_0/R_0)$	$A = 0.25033C - 0.13103$	0.9801
$A = \log(B/R) - \log(B_0/R_0)$	$A = 0.32279C - 0.53943$	0.9373
$A = \log(G/(R + B)) - \log(G_0/(R_0 + B_0))$	$A = 0.0614C + 0.12764$	0.9601
$A = G/(R + G + B)$	$A = 0.03525C + 0.42261$	0.9595
$A = (G + B)/(R + G + B)$	$A = 0.09118C + 0.57942$	0.9662

注: R0、G0、B0 为满度数据, R、G、B 为样品数据。

2.2 精密度和准确度

对浓度为 0.50 mg·L<sup>-1</sup> 的氨氮标准样品进行 7 次重复测定,结果见表 3,满足相关环境标准室内相对标准偏差的要求,表明所采用的方法具有良好精密度和重复性。按照 HJ 168—2020《环境监测分析

方法标准制定技术导则》的要求,采用空白加标样品,按照样品分析步骤,重复测定 7 次,计算测定结果的标准偏差 s,置信度为 99% 时的 t 值为 3.143,计算检出限。由表 3 数据可知,检出限为 0.08 mg·L<sup>-1</sup>,可以满足现场应急监测样本初步筛查的需求。

表 3 标准样品测定精密度实验结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	均值 (mg·L <sup>-1</sup> )	RSD %	检出限 (mg·L <sup>-1</sup> )
结果	0.49	0.54	0.49	0.49	0.44	0.49	0.49	0.49	2.68	0.08

取企业外排污水样品,加入 1.00 mL 50 mg·L<sup>-1</sup> 氨氮标准溶液,用污水样品定容至 50.00 mL,制得加标浓度为 1.00 mg·L<sup>-1</sup> 的加标样,按前述方法进行 2

次测定,回收率在 99% ~ 100%,见表 4,满足相关环境标准基体加标回收率在 95% ~ 105% 的要求,表明所采用的方法具有可靠的准确性。

表 4 实际样品实验结果

序号	测定值 (mg·L <sup>-1</sup> )	加标量 (mg·L <sup>-1</sup> )	加标样测定值 (mg·L <sup>-1</sup> )	加标回收率 %
1	1.07	1.00	2.06	99
2	1.17	1.00	2.17	100

项目组以相同方法对 Cu、Fe、Cr<sup>6+</sup>、Mn、F<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、COD 等系列标准溶液进行检测,得到各检测

项目的最佳响应值计算数学模型、工作曲线,见表 5。

表 5 不同项目最佳响应值计算数学模型下的工作曲线

检测项目	最佳数学模型	A-C 关系工作曲线方程	相关系数 r
COD	$A = (R + G) / (R + G + B)$	$A = 0.00201C + 0.54711$	0.9968
Cr <sup>6+</sup>	$A = \log((G0 + B0) / (G + B))$	$A = 0.27983C - 0.00105$	0.9998
Cu	$A = R / (R + G + B)$	$A = 0.10691 + 0.30820$	0.9992
Fe	$A = \log((G0 + B0) / (G + B))$	$A = 0.15580C + 0.00758$	0.9995
Mn	$A = \log(B/G) - \log(B0/G0)$	$A = 0.99741C - 0.00886$	0.9974
F <sup>-</sup>	$A = \log((R0 + G0) / (R + G))$	$A = 0.40576C + 0.30456$	0.9993
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$A = \log(B/G) - \log(B0/G0)$	$A = 0.58549C - 0.02717$	0.9992

结果表明,不同检测项目的最佳数学模型差别很大,其中氨氮(NH<sub>3</sub>-N)项目在 G 通道亮度值符合朗伯—比尔定律,其吸光度与浓度成线性关系;对于 Fe 和 Cr<sup>6+</sup> 项目而言,G 和 B 通道的加和亮度值符合朗伯—比尔定律,其吸光度与浓度成线性关系,而 F<sup>-</sup> 项目与之类似,R 和 G 通道的加和亮度值符合朗伯—比尔定律;Mn 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 项目则以 B 通道为参照的 G 通道亮度值符合朗伯—比尔定律;Cu 项目的 R 通道亮度占比与浓度成线性关系,COD 项目的 R、G 通道亮度占比加和与浓度成线性关系。以上项目除 COD 和 Mn 外,线性相关系数均大于 0.999,而 COD

和 Mn 项目的线性相关系数亦大于 0.995,表明采用的漫透射比色法和相关数学模型能较好地配合塑封挤压吸入式水质检测管进行定量检测。

3 结论

根据 RGB 比色法原理,研发了基于安卓智能手机的手持漫透射水质检测管比色系统,使安卓智能手机成为通用的手持式水质检测仪,配合塑封挤压吸入式水质检测管,实现了现场水质快速准确检测。建立了 COD、Cr<sup>6+</sup>、Cu、Fe、Mn、NH<sub>3</sub>-N、F<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 等 8 个检测项目检测方法和工作曲线,对标准样品和

实际水样的实验结果表明,研发的手持检测系统和检测方法在精密度和准确度方面均满足相关环境监测标准的要求,在突发环境应急事件处置、环境执法检查、污染源筛查等应用场景具有较高的实用价值。

#### 参考文献:

- [1] 莫家乐,叶脉,等.突发环境事件应急演练场景设计探索[J].四川环境,2020,39(4):161-162.
- [2] 环境保护部.突发环境事件应急预案管理暂行办法[EB/OL].[https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201010/t20101009\\_195330.htm](https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201010/t20101009_195330.htm),2010-09-28.
- [3] 突发环境事件应急监测技术规范[S].北京:生态环境部环境标准研究所,2021.
- [4] 胡涵旭,许云帆,李益明等.基于STM32L151的低功耗便携式多组分气体检测仪设计[J].测试技术学报,2022,36(1):80-85.
- [5] 吴学峰.车载GC-MS应急监测水中挥发性有机物效果研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [6] 闫韫,陶雪,宗栋良.3种现场快速水质检测仪的性价对比[J].分析测试技术与仪器,2018,24(3):159-162.
- [7] 黄振荣,陈渊.便携式傅里叶变换红外多组分气体分析仪在环境应急监测中的应用研究[J].环境科学与管理,2015,40(12):133-135.
- [8] HJ659-2013,水质氰化物等的测定真空检测管-电子比色法[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [9] 刘国宏,于竞翔,任丽君.RGB检测方法研究进展[J].分析科学学报,2020,36(04):591-596.
- [10] 章安良.基于比色法和智能手机的铜离子浓度检测[J].传感技术学报,2021,34(04):484-488.
- [11] 金超,罗克菊,杨显双.智能手机光学检测技术用于检测水体中污染物的研究[J].中国无机分析化学,2020,10(01):25-31.