

数码成像比色法测定空气中氮氧化物的日变化曲线

杨传孝, 孙向英*, 刘斌

华侨大学材料科学与工程学院, 福建泉州 362021

摘要 从亚硝酸根离子与对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺作用生成红色化合物的数码成像中, 可以明显看出随着亚硝酸根离子浓度的增加溶液的颜色加深。用 Origin 7.0 软件把数码成像的 JPEG 格式转换成灰度格式, 然后用 Scion Image 软件读数, 数码成像中不同颜色深度的灰度值亦随着亚硝酸根离子浓度的增加而增加。由此建立了数码成像比色(DIC)法测定大气中氮氧化物(NO_x)含量的新方法。根据红、绿、蓝(RGB)三基色原理探讨了数码成像比色法的原理, 考察了数码成像比色法的影响因素, 并成功用于合成样和大气中氮氧化物日变化曲线的测定, 其结果与分光光度法一致。用于合成样的测定, 回收率在 97.3%~104.0% 之间, 相对标准偏差(RSD)小于 5.0%。

关键词 数码成像比色法; 盐酸-1-萘乙二胺; 氮氧化物; 亚硝酸根离子; 分光光度法

中图分类号: O659.2, O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1643-04

引言

在人们的日常生活、纳米材料的表征及生物学研究等领域, 各种成像技术^[1-5]如直接数码成像、荧光显微成像、电子显微成像等起了非常重要的作用。数码相机以其出色的拍摄效果、操作便捷等优点不仅受到广大消费者的喜爱, 而且在药材显微鉴定^[6]、评价食物的颜色^[7]等领域中得到了大量的应用。基于红、绿、蓝(RGB)三基色原理, Maleki^[8]等利用数码成像建立人工神经网络, 并成功地用于 Al³⁺ 和 Fe³⁺ 的同时测定。Gaiao^[9]等在特制的塑料盒内用光源照射流通池把数码相机作为检测器, 用于酸碱滴定分析, 取得了较好的效果。近来, 我们^[10]提出数码成像比色法(digital imaging colorimetry, DIC)直接给标准试样和待测样品成像, 根据显色强度值测定水体中总磷的含量。该方法只需要一台普通的数码相机, 仪器简单、操作方便。氮氧化物含氮量的测定方法较多^[11-14], 大气中氮氧化物(NO_x)常用盐酸萘乙二胺分光光度法^[15]测定。大气中低价的 NO_x 被氧化成二氧化氮后被吸收在溶液中形成亚硝酸, 与对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺作用生成玫瑰红色化合物, 直接数码成像可以明显看出溶液颜色随着亚硝酸根离子浓度增加而加深。用 Origin 7.0 软件把数码成像转换成灰度格式后, 不同颜色深度的灰度值与亚硝

酸根离子的浓度亦成正比, 由此, 建立了一种简单、便捷、快速的数码成像比色法用以测定空气中氮氧化物的日变化曲线。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

μ -digital500 数码相机(5.0 megapixel, Olympus imaging corp.), KC-6120 大气综合采样器(中国营崂山电子仪器总厂), UV-2102 PC 型紫外-可见分光光度计(尤尼克仪器有限公司), MODEL858 型酸度计(奥立龙公司)。

吸收液^[15], 将 1.25 g 对氨基苯磺酸(中国医药集团上海化学试剂公司)、12.5 mL 乙酸(广东汕头市西垅化工厂)与 0.0125 g 盐酸萘乙二胺(中国医药集团上海化学试剂公司)溶于一定量去离子水中, 定容至 250 mL。称取适量亚硝酸钠(中国医药集团上海化学试剂公司)直接溶于去离子水配制储备液, 操作溶液浓度为 5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。用水为二次蒸馏水, 试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

在 10 mL 比色管中加入适量的亚硝酸钠标准液或样品溶液, 再加入 4.0 mL 吸收液并稀释至 5.0 mL 刻度, 静置 15 min 后, 利用数码相机直接成像。然后用 Origin 7.0 软件将

收稿日期: 2008-02-08, 修订日期: 2008-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(20575023, 20777021), 福建省自然科学基金计划项目(U0650017), 福建省国际合作重点项目(2006I0021)和华侨大学科研基金(06HZR15)资助

作者简介: 杨传孝, 1970 年生, 华侨大学材料科学与工程学院副教授 e-mail: cxyang@hqu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: liumy@hqu.edu.cn

数码成像的 JPEG 格式转换成灰度格式后,用 Scion Image 软件读数。

大气样品处理:根据文献[15]连接好三氧化铬石英砂氧化管、吸收管(内装 4.0 mL 吸收液,1.0 mL 蒸馏水)和采样器。采样高度为 1.5 m,流量为 $0.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,距离交通干线 1.5 m 处采样,至吸收液呈现浅玫瑰红色为止。然后将吸收液转入比色管中与标准系列一起直接数码成像。

2 结果与讨论

2.1 DIC 法理论

从数码成像[图 1(a)]中可明显看出, NO_2^- 与对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺发生了作用,溶液的颜色变成了红色,随着 NO_2^- 浓度的增加溶液的颜色加深且呈现一定的颜色梯度。基于任何一种颜色可分解成不同比例的红、绿和蓝三种颜色。由此,我们用 Matlab 7.0 软件把图 1(a)中各比色管的颜色沿同一截面分解成红、绿和蓝三种颜色,其强度的变化

趋势如图 1(b)所示。显然,随 NO_2^- 浓度的增加 RGB 三基色变化趋势明显不一致,其中红色组分基本不变,蓝色组分略有增加的趋势,绿色组分则成比例的迅速增加。但是各比色管间的 RGB 三基色强度相差不大,即同一张数码照片的背景基本一致。为了便于读数,进而比较不同的颜色深度,我们把数码成像的 JPEG 格式图 1(a)转化为灰度格式后,用 Scion Image 软件沿同一截面获得数码成像比色(DIC)曲线,如图 1(c)所示。可以明显看出比色管间的灰度值基本一致,但是随 NO_2^- 浓度的增加各比色管数码成像的灰度值也成比例的增加,与图 1(b)中 RGB 值变化趋势一致。说明在保持背景颜色一致的情况下,在同一张数码相片中,可以用数码成像的灰度值充分反映体系颜色深浅随样品浓度成比例变化的趋势。这种变化趋势与图 1(d)中用分光光度法在相同条件下获得的吸光度的变化趋势一致,说明数码成像可以便捷的反映亚硝酸钠与对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺之间的作用,由此可以建立一种简单快速的 DIC 法测定空气中氮氧化物的含量。

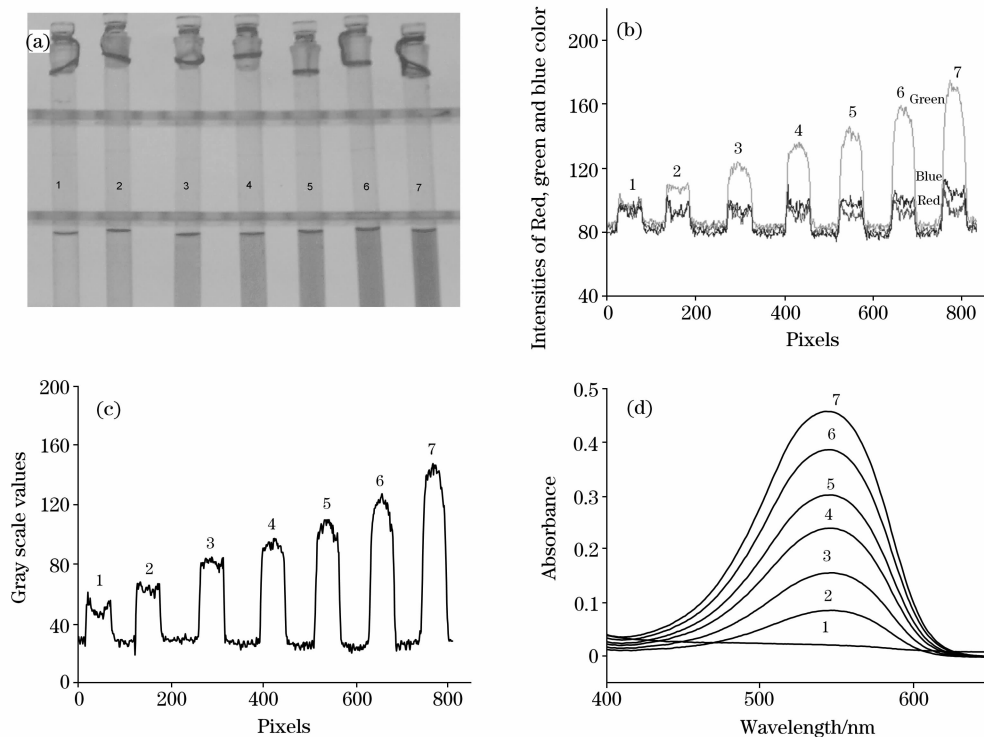


Fig. 1 Digital imaging colorimetry feature (a), (b), (c) and absorption spectra (d) of the interaction of nitrite with N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride and P-aminobenzene sulfonic acid anhydrous

NO_2^- Concentration ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$): 1, 0.0; 2, 0.1; 3, 0.2; 4, 0.3; 5, 0.4; 6, 0.5; 7, 0.6. absorption solution 4.0 mL

2.2 条件优化

2.2.1 成像条件优化

在对数码成像的处理过程中,须把数码成像的 JPEG 图像格式转化为灰度格式,因此凡能影响数码成像灰度的因素均会影响 DIC 法的读数。如图 1(c)所示,盛标准溶液或待测溶液的比色管数码成像的灰度曲线为顶部微凸的柱状曲线。但由于比色管对光的部分反射,会使得同一比色管数码成像的灰度值明显不均;由于光的斜射比色管产生的投影,会使

得同一比色管数码成像的灰度值出现左高右低或右高左低的现象,进而影响 DIC 法的读数。为此,在利用自然光直接进行数码成像试验时,须有效避免光的斜射及比色管对光的反射。为了保持背景的灰度值基本一致,我们分别试验了白纸和硫酸纸为衬底在对着窗户没阳光斜射的地方拍照,结果表明以硫酸纸为衬底拍摄的数码照片[图 1(a)]用 Matlab 7.0 得到的 RGB 背景值[图 1(b)]和用 Scion Image 软件获得的灰度背景值基本一致[图 1(c)],因此,本试验选用硫酸纸为

衬底进行数码拍照。

2.2.2 pH 的影响

亚硝酸钠与对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺的显色作用与溶液的酸度有关,在 pH 小于 2.5 时其数码成像法的灰度值 (I_{GS}) 较大且稳定,但在 pH 值大于 2.5 时,随溶液 pH 值的增大 IGS 则迅速降低。这种变化趋势与分光光度法测得的吸光度值随酸度的变化趋势基本一致。根据文献[15],在配制吸收液时加入乙酸控制溶液的 pH 在 2.0~2.5 范围内。

2.2.3 吸收液量的影响

在吸收液加入量小于 4.0 mL 时,随着吸收液量的增加数码成像法的 I_{GS} 值与分光光度法的吸光度值均逐渐增大;在加入量大于 4.0 mL 后,数码成像法的 I_{GS} 值与分光光度法的吸光度值均趋于平稳。因此,本实验取吸收液的量为 4.0 mL。

2.2.4 时间的影响

在 0~5 min 范围内 DIC 法测得 I_{GS} 值随着反应时间的增加而迅速增加,之后随着反应时间的增加 I_{GS} 值增加缓慢,反应 20 min 后 I_{GS} 值变化平稳。这与分光光度法测得的吸光度变化趋势基本一致,只是分光光度法在反应 15 min 后吸光度达到最大且稳定。为了和分光光度法对照^[15],本试验采用反应时间为 15 min,然后进行数码成像。

2.2.5 共存物质的影响

实验考察了常见阴离子,金属离子及表面活性剂等共存物质的 DIC 法测定 NO_2^- 的影响。测定结果表明常见的阳离子如 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , 阴离子如 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 等允许浓度较大,干扰较小。而 Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 允许浓度相对较小,对测定结果有干扰。但是与分光光度法相比,只要对分光光度法不产生干扰的物质对 DIC 法也不产生干扰。因此本方法用于大气中氮氧化物的测定具有较强的实用性。

2.3 标准曲线及样品测定

在以上实验确定的最佳反应条件下, DIC 法获得灰度值的增强信号 (ΔI_{GS}) 与不同浓度的 NO_2^- 间的关系如表 1 所示。可见,对不同量的吸收液, DIC 法的灵敏度(线性回归方程的斜率)不同,吸收液的量越大,灵敏度略有增加。和相同实验条件下的分光光度法比较,分光光度法的线性范围比 DIC 法的宽,但 DIC 法的灵敏度却有显著提高,且样品和标准系列的测定可在一张数码成像上进行,方法更为便捷。为了与分光光度法对照,根据文献[15],本实验选择吸收原液量为 4.0 mL。为了验证本方法的实用性,合成了 3 个含不同干扰组分的样品,测定结果如表 2。测定结果与分光光度法基本一致,回上率在 97.3%~104.0% 之间,表明本方法可靠。

Table 1 Analytical parameters of the determination

方法	吸收液/mL	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	线性回归方程/ $(c, \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	线性相关系数(r)
DIC 法	2.0	0~1.0	$\Delta I_{GS} = 1.11 + 98.95c$	0.996 7
	3.0	0~1.0	$\Delta I_{GS} = 10.9 + 100.9c$	0.995 6
	4.0	0~1.2	$\Delta I_{GS} = 12.9 + 104.21c$	0.991 1
分光光度法	4.0	0~2.0	$\Delta A = 0.054 + 0.87c$	0.999 2

$\lambda = 540 \text{ nm}$, 蒸馏水为参比

Table 2 Determination results of synthetic samples

样品	NO_2^- 加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	主要共存离子	DIC 法			分光光度法/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
			测得值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	回收率/%	RSD/%	
1	5.0	HCO_3^- , Sn^{2+} , Hg^{2+} , NH_4^+	4.87 ± 0.12	97.3 ± 2.5	1.5	4.95
2	5.0	Al^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}	5.19 ± 0.06	104.0 ± 1.3	0.8	4.98
3	5.0	Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	5.07 ± 0.09	101.5 ± 1.9	1.1	4.94

浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): HCO_3^- , 0.6×10^{-5} ; Sn^{2+} , 0.6×10^{-5} ; Hg^{2+} , 0.3×10^{-6} ; NH_4^+ , 0.18×10^{-4} ; Al^{3+} , 0.6×10^{-5} ; Co^{2+} , 1.2×10^{-6} ; Mn^{2+} , 0.6×10^{-4} ; Cd^{2+} , 0.6×10^{-5} ; Ca^{2+} , 0.6×10^{-4} ; PO_4^{3-} , 0.6×10^{-4} ; SO_4^{2-} , 0.6×10^{-5} 。 $\lambda = 540 \text{ nm}$, 吸收液为 4.0 mL

根据文献[15],我们用 KC-6120 大气综合采样器在一交通干线公路旁进行采样,然后依据实验方法用 DIC 法测定上午 10:24 到下午 17:30 氮氧化物的日变化曲线,如图 2 所示。可以明显的看出交通干线空气中氮氧化物含量与机动车流量(图 2-1)密切相关,空气中氮氧化物的含量的日变化曲线与车流量的日变化曲线基本一致。车流量大, NO_x 的浓度也较大,这充分说明机动车排放的尾气是城市空气中氮氧化物的主要来源。在相同条件下用分光光度法(图 2-3)测定的氮氧化物的日变化曲线与用 DIC 法(图 2-2)获得的日变化曲线基本一致,说明本方法实用可靠。

3 结论

(1) 基于溶液中 NO_2^- 与对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺

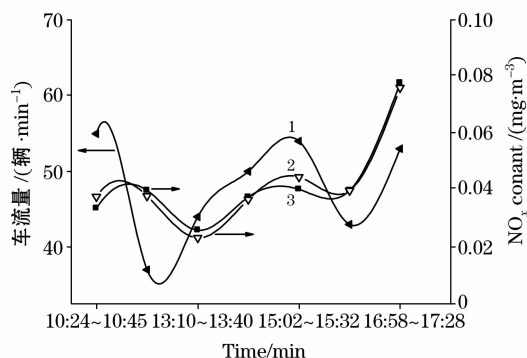


Fig. 2 Daily changes curve of nitrogen oxide content

1: 车流量; 2: DIC 法; 3: 分光光度法。

吸收液, 4.0 mL; $\lambda = 540 \text{ nm}$, 蒸馏水为参比

作用生成红色化合物,建立了数码成像比色法用于大气中 NO_x 浓度日变化曲线测定,其测定结果与分光光度法基本一致。

(2)该方法只需要一台普通的数码相机、仪器简单、便于携带。标准溶液和待测样品可以成像于同一张数码照片简化了实验步骤、操作方便、实用性强。

参 考 文 献

- [1] YANG Chuan-xiao, HUANG Cheng-zhi(杨传孝, 黄承志). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, 34(2): 183.
- [2] Fan M K, Huang C Z, Li Y F. Analytica Chimica Acta, 2002, 453: 97.
- [3] Liu Y, Huang C Z, Li Y F. Analytical Chemistry, 2002, 74: 5564.
- [4] Bagalkot V, Zhang L, Nissenbaum E L, et al. Nano Letters, 2007, 7(10): 3065.
- [5] Jiang Z J, Liu C Y. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107: 12411.
- [6] ZHANG Mian, XIE Fan, WANG Sheng-yong(张 勉, 谢 帆, 王胜勇). West China Journal of Pharmaceutical Sciences(华西药学期志), 2005, 20(6): 503.
- [7] Antonelli A, Cocchi M, Fava P, et al. Analytica Chimica Acta, 2004, 515: 3.
- [8] Maleki N, Safavi A, Sedaghatpour F. Talanta, 2004, 64: 830.
- [9] Gaião E N, Martins V L, Lyra W S, et al. Analytica Chimica Acta, 2006, 570: 283.
- [10] YANG Chuan-xiao, SUN Xiang-ying, LIU Bin, et al(杨传孝, 孙向英, 刘 斌, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2007, 35: 850.
- [11] Zhan X Q, Li D H, Zheng H, et al. Talanta, 2002, 58(5): 855.
- [12] PENG Hui-min, WU Ming-jian, REN Feng-lian, et al(彭慧敏, 吴名剑, 任凤莲, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2007, 35: 289.
- [13] REN Chun-yan, JIANG Hai-yan, YU Shu-guang(任春艳, 蒋海燕, 于曙光). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2006, 34(4): 514.
- [14] BAO Yi-dan, HE Yong, FANG Hui, et al(鲍一丹, 何 勇, 方 慧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 62.
- [15] DONG De-ming, ZHU Li-zhong(董得明, 朱立中). Environmental Chemistry Experimental(环境化学实验). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 2004. 1.

Determination of the Daily Changes Curve of Nitrogen Oxides in the Atmosphere by Digital Imaging Colorimetry Method

YANG Chuan-xiao, SUN Xiang-ying*, LIU Bin

College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China

Abstract From the digital images of the red complex which resulted in the interaction of nitrite with N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride and P-Aminobenzene sulfonic acid, it could be seen that the solution colors obviously increased with increasing the concentration of nitrite ion. The JPEG format of the digital images was transformed into gray-scale format by origin7.0 software, and the gray values were measured with scion image software. It could be seen that the gray values of the digital image obviously increased with increasing the concentration of nitrite ion, too. Thus a novel digital imaging colorimetric (DIC) method to determine nitrogen oxides (NO_x) contents in air was developed. Based on the red, green and blue (RGB) tricolor theory, the principle of the digital imaging colorimetric method and the influential factors on digital imaging were discussed. The present method was successfully applied to the determination of the daily changes curve of nitrogen oxides in the atmosphere and NO₂⁻ in synthetic samples with the recovery of 97.3%-104.0%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 5.0%. The results of the determination were consistent with those obtained by spectrophotometric method.

Keywords Digital imaging colorimetric method; N-(1-naphthyl)ethylenediamine dihydrochloride; Nitrogen oxides; Nitrite ion; Spectrophotometric method

* Corresponding author

(Received Feb. 8, 2008; accepted May 16, 2008)