第 11 卷第 5 期
2021 年 10 月
中国无机分析化学
Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry
Vol. 11，No. 5
50～54

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.05.008

利用智能手机快速测定水环境中的六价铬含量

金 超　罗克菊　杨显双
（重庆市北碚区生态环境监测站，重庆 400700）

摘　要　利用智能手机和小木盒构建的数字图像比色法（DIC）完成了水中六价铬浓度的快速检测。利用智能手机能够同时对显色溶液进行照明、图像采集和数据处理，可以快速定量检测六价铬。在六价铬 0.05～0.80 mg/L 浓度内有良好的线性范围，线性方程为 $y=127.939x+73.181$，相关系数为 0.994；考察了方法的重现性，对 2 种质量浓度样品进行检测，其相对标准偏差（*RSD*）为 1.5%～5.5%，测定结果和分光光度法对水样进行测定的结果基本一致，证明了方法的可靠性及准确性。

关键词　智能手机；快速检测；六价铬
中图分类号：O657.32；TH744.12　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2021)05-0050-05

Rapid Deterction of Hexavalent Chromium by Smartphone in Water Environment

JIN Chao，LUO Keju，YANG Xianshuang
（*Chongqing Beibei District Ecological Environment Monitoring Station*，*Chongqing 400700*，*China*）

Abstract　Digital Image Colorimetry(DIC) using a smartphone and a small wooden box was constructed to complete the rapid detection of hexavalent chromium concentration in water environment. A smartphone is utilized to simultaneously perform illumination，image acquisition and data processing on chromogenic solution to detect rapidly and quantitatively hexavalent chromium. The method had a good linear in the range of hexavalent chromium concentration of 0.05—0.80 mg/L，the linear equation was $y=127.939x+73.181$，and the correlation coefficient was 0.994. The reproducibility of the method was investigated，the relative standard deviation(*RSD*) was 1.5%—5.5% by testing two kinds of different mass concentration samples. The samples were detected by this method and spectrophotometry separately，and the results were basically consistent ultimately，which proved the reliability and accuracy of the method was good.

Keywords　smartphone；rapid detection；hexavalent chromium

前言

在水体中铬主要有三价和六价两种状态，铬的毒性与其价态有关，一般认为六价铬的毒性约是三价铬 100 倍[1]。六价铬具有毒性大、流动性强、来源广等特点，在水和土壤环境中不会自然分解，易在人

收稿日期：2021-03-25　　**修回日期**：2021-05-12
基金项目：重庆市北碚区科研计划项目(2018-22)
作者简介：金超，男，工程师，主要从事环境监测研究。E-mail:jc793883169@163.com

引用格式：金超，罗克菊，杨显双. 利用智能手机快速测定水环境中的六价铬含量[J]. 中国无机分析化学，2021，11(5)：50-54.
JIN Chao，LUO Keju，YANG Xianshuang. Rapid Deterction of Hexavalent Chromium by Smartphone in Water Environment[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2021，11(5)：50-54.

体和动植物体内富集，是具有致癌作用的物质。目前，测定六价铬离子的方法主要包括硫酸亚铁铵滴定法[2]、分光光度法[3-4]、催化动力学光度法[5]、荧光光度法[6]、原子吸收光谱法[7]、离子色谱法[8]、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)[9-10]等。其中国家标准方法 GB/T 7467—1987 中的二苯碳酰二肼分光光度法由于其适用范围广、操作简单而被广泛使用。但是即使是二苯碳酰二肼分光光度法，也需要昂贵的仪器以及专业性操作，同时从采样、运输、实验室分析得到最终的测定结果比较耗时，因此在现场以及缺乏专业设备的地区很难开展快速检测。

随着智能手机及手机应用的快速发展，其具有强大的图像采集和分析处理功能，大大提高了图像比色检测系统的操作性和便携性[11]。数字成像比色法(Digital Image Colorimetry，简称 DIC)是一种简便的比色方法，它是使用数码设备(手机、扫描仪、数码相机等)对显色溶液进行图像采集，然后通过合适的颜色模型将待测物图像转化为颜色值，从而对待测物质进行定量检测[12-13]。本文采用数字成像比色法通过手机应用软件 PhotoMetrix 对六价铬和二苯碳酰二肼反应形成的紫红色溶液同时进行照明、图像采集和数据处理来快速定量六价铬。

1　实验部分

1.1　主要仪器和试剂

iPhone7 手机，测试小木箱(内部尺寸：10 cm×10 cm×8 cm，内铺有 A4 白纸，手机摄像头与比色皿的位置距离为 5 cm，光源为手机背面闪光灯)，TU-1901 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)，PhotoMetrix 软件(可以在手机软件商店中免费下载)。

5.0 mg/L 的六价铬标准中间溶液：对 500 mg/L 六价铬标准溶液(水利部水环境检测评价研究中心)稀释 100 倍所得。

磷酸溶液：将浓磷酸(分析纯)与水按体积比 1∶1 混合均匀。

硫酸溶液：将浓硫酸(分析纯)与水按体积比 1∶1 混合均匀。

2.0 g/L 的显色剂溶液：称取 0.2 g 二苯碳酰二肼(DPCI，分析纯)溶于 50 mL 丙酮中，加水定容至 100 mL 容量瓶中，用棕色瓶冷藏保存。

实验用水为超纯水。

1.2　实验步骤

取 50 mL 六价铬标准溶液或实际样品于比色管中，再依次加入 0.5 mL 硫酸溶液和 0.5 mL 磷酸溶液，摇匀。接着加入 2.0 mL 显色剂溶液，摇匀，5～10 min 后，将显色溶液倒入 1 cm 比色皿中，并将其置于数字成像比色采集装置或分光光度计中进行测定。

2　结果与讨论

2.1　数字成像比色装置

数字成像比色装置如图 1 所示，智能手机固定于测试木箱外部，PhotoMetrix 软件主要功能是利用手机摄像头实时获取显色溶液颜色值(RGB 值)，并进行浓度计算和显示。该软件有单组分分析和多组分分析两个模块，本实验使用单组分分析模块。进入单组分分析模块，点击“Calibration”按钮进行标准曲线的绘制，实际样品测试点击“Sample”按钮，进行实时读取颜色值，软件可以快速读出样品浓度大小。操作过程如图 2 所示。

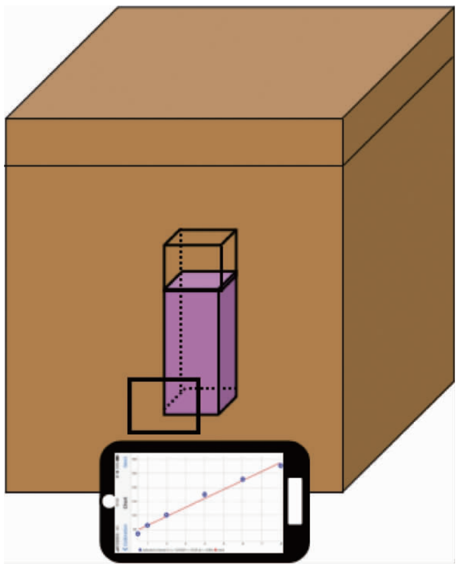
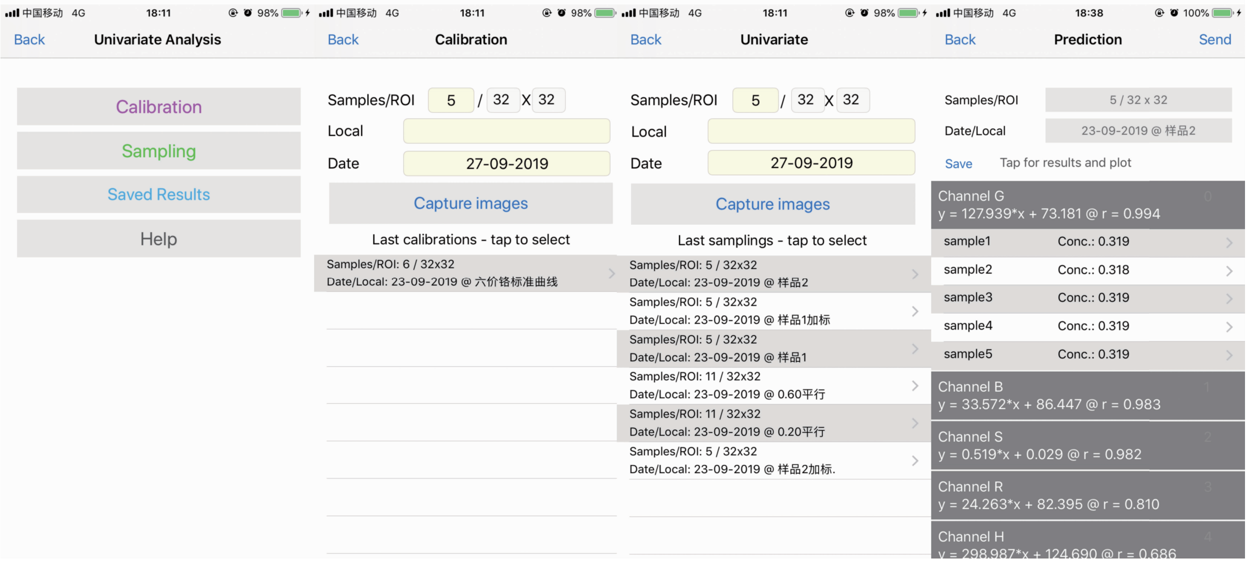


图 1　数字成像比色采集装置示意图

Figure 1　Schematic diagram of acquisition device using digital image colorimetry.



(a)　　(b)　　(c)　　(d)

图 2　PhotoMetrix 软件操作界面

Figure 2　Operation interface of PhotoMetrix App.

2.2　光源和分析信号

图像采集过程中需要使用光源进行照明，这是由于颜色对光的依赖性，大多数用于比色测定的系统通常会在恒定照明条件下重现拍摄环境，以获取稳定颜色值信息并将其与分析物浓度相关联。光源一般为外部光源，比如荧光灯和 LED 灯，其中 LED 灯应用最为广泛。这是由于 LED 灯是低成本的小型组件，可提供广泛的可见光波长，是一种稳定且低功耗的光源。而智能手机的 LED 相机闪光灯作为图像采集的内部光源可以代替外部光源消除图像采集过程中的许多可变性，并能提供可重现和均匀的照明，增加了图像采集系统的稳定性和便携性。

图像的颜色模型可分为 RGB、HSV、LAB、CMYK、灰度等。其中 RGB 颜色模型应用最广泛，R(红)、G(绿)、B(蓝)值从白色(0,0,0)可最终变为黑色(255,255,255)，每个 RGB 取值可以有 256 种，最终的颜色是由 RGB 得到的数据加和所组成的。显色溶液的深浅变化，能够引起 R、G、B 某一通道或者三通道的颜色值同时变化。如图 2(d)所示，PhotoMetrix 软件绘制的标准曲线中 G 通道(软件选取 255-G 作为响应信号值)的线性相关系数最高，其线性相关性最好，因此选取 G 通道信号值为分析信号值(255-G)。

2.3　影响因素的考察

选取华为 M5、iPhone7 和魅族 NOTE6 等不同品牌的智能手机进行测试，由于其内置镜头模块和闪光灯不同，导致成像亮度、像素和色彩都存在差异，最终导致分析信号值(255-G)有明显区别。因此，为了保证测定结果的准确，选取同一部手机进行实验。

比色皿到手机摄像头的拍摄距离会影响成像，考察了拍摄距离在 0～10 cm 时对成像效果的影响。拍摄距离在 0～3 cm 时，成像比较模糊；拍摄距离大于 5 cm 时，成像清晰，但是当拍摄距离逐渐增大时，手机软件 PhotoMetrix 的比色方框不足以覆盖比色皿中的显色溶液，因此拍摄距离选为 5 cm。

为了获取稳定的分析信号值，木盒内部全部铺有 A4 白纸，以免拍摄时光线反射的干扰。

2.4　标准曲线和检出限

用移液管分别吸取 0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 mL 六价铬标准中间溶液置于 6 个 50 mL 比色管中，用水稀释定容，混匀，此标准系列溶液的浓度分别为 0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80 mg/L。使用 PhotoMetrix 软件绘制了六价铬标准工作曲线如图 3 所示，其标准曲线方程为 $y = 127.939x + 73.181$，相关系数为 0.994。同时按照国家标准 GB 7467—1987 方法绘制了分光光度法标准曲线，其标准曲线方程为 $y = 0.388\,3x + 0.001\,5$，相关系数为 0.999 7。图 4 中显示，将标准系列溶液的数字成像比色法分析信号值和分光光度法吸光度值做线性拟合，线性拟合系数达到 0.995，这证明了数字成像比色法的可靠性及准确性。

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)要求，取 50 mL 超纯水按照实验步骤测定分析信号值(255-G)，重复测定 7 次，计算空

白值的标准偏差(S)。按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限，$t_{(n-1,0.99)}$ 值取 3.143，得到方法检出限为 0.01 mg/L。

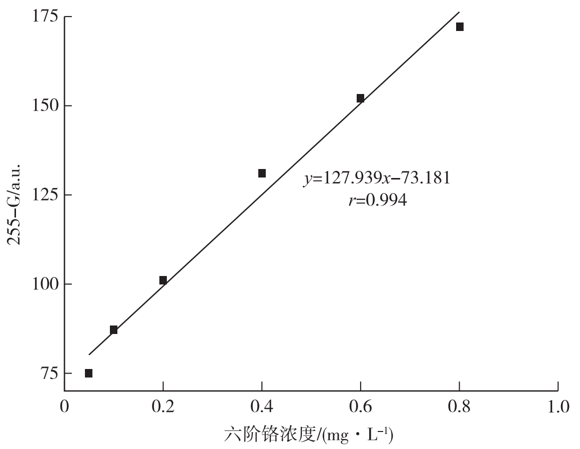


图 3　PhotoMetrix 软件绘制的六价铬工作曲线

Figure 3　Standard working curve of hexavalent chromium drawn by PhotoMetrix App.

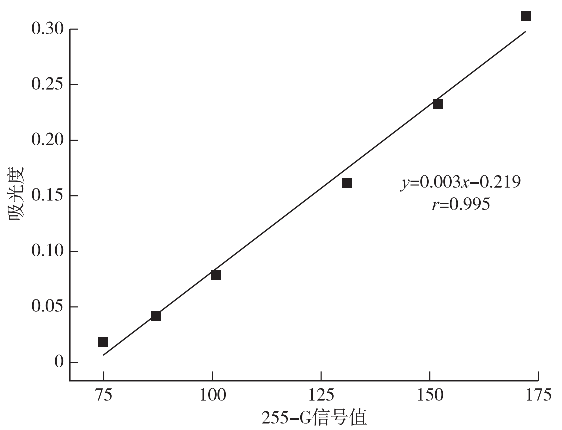


图 4　数字成像比色法和分光光度法的拟合曲线

Figure 4　Fitting curves of digital imaging colorimetry and spectrophotometry.

2.5　干扰实验

测定过程中干扰物质为金属阳离子，主要为三价铁，三价铁含量达到 0.3 mg/L 对六价铬的测定有明显干扰，可加入焦磷酸钠来消除三价铁的干扰。另外，对于不含悬浮物、低色度的水样可直接进行测定；而对于浑浊、色度较深的水样可采用锌盐沉淀分离法处理后再进行测定；对于色度不深的水样需要进行色度校正(另取 1 份平行水样，用 2.0 mL 丙酮代替显色剂溶液按照实验步骤进行校正溶液测定)。校正后分析信号值(255-G)计算为：校正后分析信号值(255-G)＝样品溶液分析信号值(255-G)－校正溶液分析信号值(255-G)。

2.6　方法精密度和加标回收实验

对浓度为 0.20 mg/L 和 0.60 mg/L 的六价铬标准样品平行测定 10 次，测定平均值为 0.211 mg/L 和 0.609 mg/L，相对标准偏差(RSD)为 5.5% 和 1.5%，说明本方法的精密度良好。取不同六价铬浓度的未知样品，用数字成像比色法对水样进行 5 次平行测定，结果为 5 次浓度值的平均值，同时用国家标准方法进行测定，结果见表 1 和表 2。从表中可以看出，本方法测出的六价铬含量与分光光度法检测结果没有显著的差异，数字成像比色法对水样测定的加标回收率为 94.0%～108%，说明数字成像比色法对水中六价铬测定的准确度高，方法具有可行性。

表 1　数字成像比色法检测结果

Table 1　Test results of digital image colorimetry

样品	测定值/(mg・L^{-1})	加标量/(mg・L^{-1})	加标测定值/(mg・L^{-1})	回收率/%
1#	0.158	0.20	0.373	108
2#	0.319	0.30	0.601	94.0

表 2　分光光度法检测结果

Table 2　Test results of spectrophotometry

样品	测定值/(mg・L^{-1})	加标量/(mg・L^{-1})	加标测定值/(mg・L^{-1})	回收率/%
1#	0.153	0.20	0.362	105
2#	0.308	0.30	0.601	97.7

3　结论

搭建了数字成像比色法的简易采集装置，使用智能手机进行比色照明、数据采集和处理，省略了使用外部照明光源和运用电脑进行图片处理的繁冗步骤，实现了快速检测未知水样六价铬浓度。本方法精密度和准确度良好，检测结果与分光光度法大致相同，说明本方法具有可行性与准确性。数字成像比色法与传统分光光度法相比，操作简单、便于携带、成本低廉，在环境现场检测、农业、食品等领域中有很广泛的应用前景。

参考文献

[1]　徐署东，李卫东，赵立胜，等.全自动生化分析仪快速测定饮用水中六价铬[J].中国无机分析化学，2016，6(3)：9-11.
XU Shudong，LI Weidong，ZHAO Lisheng，et al. Rapid determination of hexavalent chromium in drinking water by automatic biochemical analyzer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2016，6(3)：

9-11.
[2] 黄莺，郭建. 硫酸亚铁铵滴定法测定总铬的改进[J]. 环境监测管理与技术，2002，14(3)：36.
HUANG Ying，GUO Jian. Improved determination of total chromium by ferrous ammonium sulfate titration method[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring，2002，14(3)：36.
[3] 刘金巍，苏瑞红. 便携式分光光度法现场测定污染场地地下水中铬[J]. 环境监测管理与技术，2016，28(3)：41-44.
LIU Jinwei，SU Ruihong. Field determination of Cr in polluted groundwater by spectrophotometry[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring，2016，28(3)：41-44.
[4] ZHU X Y，DENG Y，LI P C，et al. Automated syringe-pump-based flow-batch analysis for spectrophotometric determination of trace hexavalent chromium in water samples[J]. Microchemical Journal，2019，145：1135-1142.
[5] 徐刚，董文丽，邱会东. 铬(Ⅵ)-溴酸钾-乙基紫体系催化光度法测定水中痕量铬(Ⅵ)[J]. 冶金分析，2007，27(2)：76-78.
XU Gang，DONG Wenli，QIU Huidong. Catalytic spectrophotometric determination of trace chromium (Ⅵ) in water with chromium(Ⅵ)-potassium bromate-ethyl violet system[J]. Metallurgical Analysis，2007，27(2)：76-78.
[6] 江燕红，李在均. 丝氨酸功能化石墨烯量子点的制备及用于环境水中Cr(Ⅵ)荧光检测[J]. 分析试验室，2020，39(12)：1386-1391.
JIANG Yanhong，LI Zaijun. Synthesis of serine-functionalized graphene quantum dots and its application in fluorescence determination of Cr(Ⅵ) in environmental water[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory，2020，39(12)：1386-1391.
[7] 林海兰，谢沙，文卓琼，等. 碱消解-火焰原子吸收法测定土壤和固体废物中六价铬[J]. 分析试验室，2017，36(2)：198-202.
LIN Hailan，XIE Sha，WEN Zhuoqiong，et al. Determination of chromium(Ⅵ) in soil and solid waste by alkaline digestion-flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory，2017，36(2)：198-202.
[8] 贺婕，余家胜，黄忠平，等. 离子色谱柱切换在线前处理法同时测定皮革及织物中的三价铬与六价铬离子[J]. 分析化学，2014，42(8)：1189-1194.
HE Jie，YU Jiasheng，HUANG Zhongping，et al. Simultaneous determination of chromium (Ⅵ)，chromium (Ⅲ) in leather and cloth by ion chromatography with on-line sample pretreatment column-switching technique[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry，2014，42(8)：1189-1194.
[9] 王玉功，刘婧晶，余志峰. 电感耦合等离子体发射光谱法测定固体废物浸出液与消解液中六价铬[J]. 中国无机分析化学，2019，9(5)：1-4.
WANG Yugong，LIU Jingjing，YU Zhifeng. Determination of chromium Cr(Ⅵ) in solid waste leachate and digester by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2019，9(5)：1-4.
[10] 秦婷，张旭龙，吕晓华，等. 碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定土壤中六价铬的研究[J]. 中国无机分析化学，2019，9(6)：10-13.
QIN Ting，ZHANG Xulong，LYU Xiaohua，et al. Determination of hexavalent chromium in soil by alkaline digestion-inductively coupled plasma spectrometry (ICP-OES) method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2019，9(6)：10-13.
[11] CAPITAN-VALLVEY L F，LOPEZ-RUIZ N，MARTINEZ-OLMOS A，et al. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry：A tutorial review. [J]. Analytica Chimica Acta，2015，899：23-56.
[12] 李海琴，张校亮，谭慷，等. 基于智能手机数字图片比色法的生化检测技术研究进展[J]. 生命科学仪器，2019，17(1)：3-10.
LI Haiqin，ZHANG Xiaoliang，TAN Kang，et al. Smartphone-based digital image colorimetric detection and quantitation[J]. Life Science Instruments，2019，17(1)：3-10.
[13] 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(1)：25-31.
JIN Chao，LUO Keju，YANG Xianshuang. Research on the use of smartphone optical detection technology to detect pollutants in water[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry，2020，10(1)：25-31.