

基于数字色度学的有色透明溶液浓度快速检测方法

杨海燕¹ 贾贵儒²

(1. 中国农业大学 信息与电气工程学院, 北京 100083; 2. 中国农业大学 理学院, 北京 100083)

摘要 提出基于数字色度学的有色透明溶液浓度快速检测方法,并开发了配套的检测系统。依据朗伯-比尔吸收定律和 RGB 颜色模型推导出溶液色度值与浓度的定量关系;采用自行开发的检测系统进行了可行性实验,并在此基础上对稻米直链淀粉含量进行了检测实验,对方法的理论及实际检测效果进行了验证。结果表明:溶液色度值与质量浓度负指数相关;特征色度值 C_i 的变换 $\lg(C_0(i)/C_i)$ 与质量浓度的线性相关系数 > 0.9980 ,可用于样品浓度的准确测定;特征色度值 $C_i > 160$ 时,其与质量浓度的线性相关系数 > 0.9800 ,可用于样品浓度预测或粗测。该系统可同时采集多个样品溶液的色度值,检测速度快;相同条件下多次采集的数据变异系数 $< 4\%$,说明该系统操作具有可重复性;检测结果最大相对误差为 4.4% ,满足微量组分检测的准确度要求。该系统结构简单,易于操作,开发成本低。该方法可为现场快速检验、检测工作和在线智能化在线检测提供参考。

关键词 数字色度学;特征颜色;浓度检测

中图分类号 S126

文章编号 1007-4333(2006)03-0047-04

文献标识码 A

Study on rapid concentration detection of colored transparent solution based on digital chromatology

Yang Haiyan¹, Jia Guiru²

(1. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract A new method based on the digital chromatology to detect the concentration of colored transparent solution was developed and the associated system was established. Based on the Lambert-Beer rule and the RGB model, the function between RGB value of solution and concentration was obtained. The experiments for the feasibility of this new approach were carried out using a self-designed detection system during which the precision and accuracy of the system were also investigated. The experimental results show that there exists a determined exponential relationship between RGB and the concentration; the relative coefficient between the transform of eigen-color value ($\lg(C_0(i)/C_i)$) and c is bigger than 0.9980 , which can be used to accurately determine the concentration of a solution sample; but if the eigen-color value is bigger than 160 , without its transform, it is possible to predict the concentration of sample by just using the linear function between it and concentration. Using this system, the chroma values of ten samples can be obtained once and the variable coefficients are lower than 4% and the maximum of relative errors is 4.4% . This method and the system are available for field or on-line concentration detection.

Key words digital chromatology; eigen-color; concentration detection

仪器分析领域用于有色溶液浓度检测的经典方法是基于朗伯-比尔吸收定律的分光光度法。该方法检测灵敏度高,结果相对误差为 $2\% \sim 10\%$ ^[1-3];但检测步骤多、速度慢^[4],且逐个测定样品吸光度易引入偶然误差。21世纪以来,机器视觉技术在物

质内部特性分析方面的研究发展较快,如运用多参数图像分析和回归方法从颜色图像中提取物质特征参数对快餐食品表面着色剂含量与分布的预测^[5]及 HSD(色调-饱和度-光密度)模型对显微镜下血细胞的识别和分析^[6]等。机器视觉技术在物料组分

收稿日期: 2005-07-08

作者简介: 杨海燕, 硕士研究生; 贾贵儒, 教授, 通讯作者, 主要从事传感器技术的研究与开发, E-mail: lxywlj@cau.edu.cn

微量分析中的研究有根据 Nayar 理论提出的图像中像素亮度的表示方法,研究认为有色溶液的亮度曲线反映其浓度变化^[7];利用溶液色度值与浓度的线性关系进行的稻米直链淀粉含量检测的实验研究^[4]等。这些检测方法中待测量与实测量之间的相关性较小,检测结果的准确度不够理想^[4,7]。为此,笔者拟运用朗伯-比尔吸收定律和 RGB 颜色模型推导溶液色度值与浓度的定量关系,确定基于数字色度学检测有色透明溶液浓度的理论依据,开发配套检测系统,并通过可行性实验和检测性实验验证本方法的理论正确性、检测系统的精密度和准确度。

1 检测原理

1.1 朗伯-比尔吸收定律^[12]

一定温度下波长为 λ 的单色光通过均匀的某稀溶液时满足

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-K(\lambda)bc} \quad (1)$$

式中: $I_t(\lambda)$ 和 $I_0(\lambda)$ 分别为波长 λ 的光透过样品后和入射样品的光强度; b 为液层厚度; c 为溶液浓度; $K(\lambda)$ 依赖于 λ , 反映该物质对光的吸收特性。定义 A 为溶液的吸光度, 则式(1)可表示为

$$A = \lg [I_0(\lambda) / I_t(\lambda)] = E(\lambda)bc \quad (2)$$

式中 E 为吸光系数。

1.2 特征颜色

彩色图像的 $R(i, j)$ 、 $G(i, j)$ 、 $B(i, j)$ 值分别对应于经过色分离后的单色红、绿、蓝光在点 (i, j) 的光强^[8-9], 透明溶液图像的 RGB 值即相应波长透射光的光强表征。据此式(1)和(2)写为

$$C_i = C_0(i) e^{-K(i)bc} \quad (3)$$

$$\lg [C_0(i) / C_i] = E(i)bc \quad (4)$$

式中: i 分别表示不同基色 R 、 G 、 B ; $C_0(i)$ 、 C_i 分别表征入射光光强 $I_0(i)$ 和透射光光强 $I_t(i)$ 。定义 $\max [K(i)]$ 对应的颜色 i 为扫描溶液的特征颜色, 从溶液图像中获取溶液色度信息, 提取特征颜色, 建立特征颜色变换 $\lg (C_0(i) / C_i)$ 与浓度 c 的回归方程, 则可以对未知浓度溶液进行测定。

2 检测系统

系统由 Pentium 4 清华同方计算机、方正 T35 扫描仪、721 比色皿(为比色皿设计了专用盖子, 其上有 2 个进出液体的导管, 并使其处于图 1 所示工作方式)和比色皿工作平台组成。从图 1 可以看到:

一部分入射光被比色皿中的溶液吸收, 一部分经有机板反射后再次通过溶液透射。光 2 次通过溶液, 实际检测厚度是比色皿厚度的 2 倍, 因此试验中溶液浓度不宜过大, 否则则偏离式(3)和(4)。



图 1 实验光路图

Fig. 1 Route of light-wave

将比色皿充满溶液后嵌入比色皿工作平台, 扫描仪采集溶液色度信息, 图像以 BMP 格式保存。启动检测软件完成图像分析处理及数据统计计算, 给出检测结果, 软件流程见图 2。

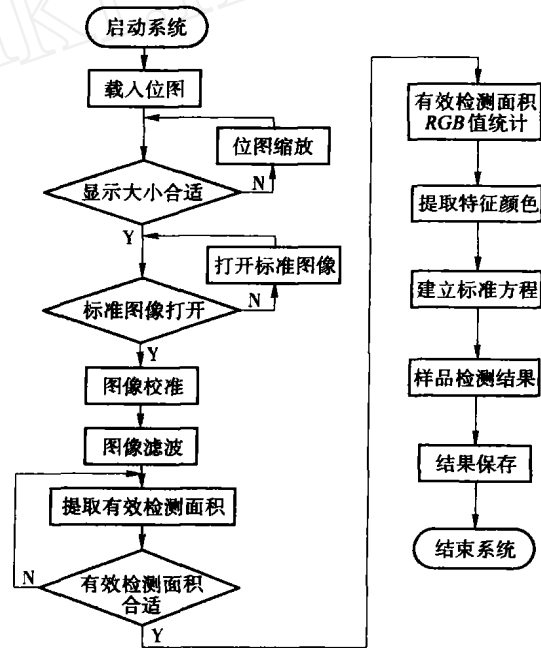


图 2 检测系统软件流程图

Fig. 2 Software flow chart

3 实验方法与结果分析

为验证检测方法的理论正确性及检测系统的精密密度, 进行了可行性验证实验。用参比溶液的色度值代替 $C_0(i)$, 以消除因比色皿、溶液中其他成分以及溶剂对入射光的吸收和反射所带来的误差。在可行性验证实验的基础上, 对稻米直链淀粉含量进行检测性实验, 并分析检测结果的准确度。

3.1 可行性实验

3.1.1 实验方法

在 200 mL 容量瓶中加入约 100 mL 纯净水, 用

电子天平(感量 0.000 1 g)准确称量 0.03 g 高锰酸钾粉末至容量瓶中,完全溶解后用纯净水定容至刻度线;取 6 个 100 mL 容量瓶,分别加入约 50 mL 纯净水,然后从 200 mL 定容液中依次移取 5、10、12、15、20、25 mL 至 6 个容量瓶中,摇匀后用水定容,各容量瓶高锰酸钾溶液的质量浓度(高锰酸钾)分别为 0.75、1.50、1.80、2.25、3.00、3.75 mg/100 mL。纯净水作为参比液。取参比液和不同质量浓度的高锰酸钾溶液,每种并行取 2 份,分别装满比色皿,采集溶液色度信息并保存,等时间间隔(1 min)扫描 8 次,按照图 2 处理图像,从 8 组处理结果中任取一组,溶液色度值与(高锰酸钾)关系见图 3。

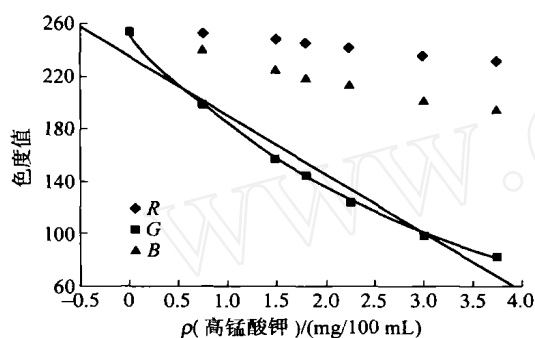


图 3 高锰酸钾溶液色度值与(高锰酸钾)的关系

Fig. 3 Relationship between color value and concentration of KMnO_4 solution

3.1.2 结果与分析

从图 3 可以看出,溶液色度值 R 、 G 、 B 随(高锰酸钾)的增大而递减,其中 G 值变化最快。根据特征颜色的定义,高锰酸钾溶液的特征颜色为 G 。作 G 与(高锰酸钾)的拟合曲线,其线性拟合结果的相关系数为 -0.978 6,指数拟合结果的相关系数为 -0.999 5, R 、 B 值与(高锰酸钾)的指数关系也均优于线性关系,这一结果与式(3)吻合,说明方法的理论正确性;当特征色度值大于 160 时,其与(高锰酸钾)的线性相关关系明显,相关系数大于 0.980 0。

根据式(4)对特征颜色 G 作 $\lg(G_0/G)$ 变换后与(高锰酸钾)的关系曲线(图 4),其中 6 个检测点 8 次数据采集的变异系数为 2.03%~3.58%,说明系统采集的溶液色度值相对稳定,系统操作具有可重复性。从每个检测点 8 组数据 $\lg(G_0/G)$ 均值与(高锰酸钾)的相关系数和回归曲线方程可以看出,二者相关性很好,说明利用该方程进行未知样品检测的可信度较高。

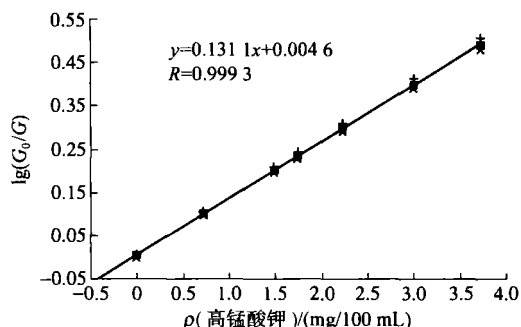


图 4 $\lg(G_0/G)$ 与(高锰酸钾)的关系

Fig. 4 Relationship between $\lg(G_0/G)$ and concentration of KMnO_4 solution

3.2 检测性实验

3.2.1 实验材料与方法

1) 样品。采用黑龙江省农业科学院谷物品质研究中心提供的质量分数 97% 的马铃薯直链淀粉和质量分数 87% 的水稻支链淀粉样品。按照 GB 15683—1995《稻米直链淀粉含量的测定》^[10]对样品进行前处理(采用不脱脂处理^[11]),并配置直链淀粉和支链淀粉标准分散液。

2) 制备标准系列溶液、参比液。在 100 mL 的容量瓶中加入约 50 mL 纯净水,按照表 1 将不同体积 V 的直、支链淀粉标准分散液和 0.09 mol/L 的氢氧化钠溶液在 100 mL 容量瓶中混合均匀,作为标准系列溶液;取 5 mL 0.09 mol/L 的氢氧化钠溶液至 100 mL 容量瓶中,加纯净水定容至刻度线,作为空白液。

表 1 不同质量浓度的直链淀粉标准液

Table 1 Amylose solution with different concentrations

编号	(直链淀粉)/ (mg/100 mL)	混合液不同成分体积/mL		
		直链淀粉	支链淀粉	氢氧化钠*
1	0	0	4.5	0.5
2	0.2	0.2	4.3	0.5
3	0.4	0.4	4.1	0.5
4	0.6	0.6	3.9	0.5
5	0.8	0.8	3.7	0.5

注: *氢氧化钠浓度 0.09 mol/L。

3) 显色。在上述标准系列溶液中分别加入 1 mL 1 mol/L 的乙酸溶液,混合均匀后再加入 2 mL 碘试剂,加纯净水定容至刻度线,摇匀,静置 20 min。

4) 采集溶液色度信息、建立标准曲线。等时间间隔(1 min)扫描 7 次,按照图 2 处理图像,提取直链淀粉特征颜色,对特征颜色 R 作 $\lg(R_0/R)$ 变换,

并作 $\lg(R_0/R)$ 与 (直链淀粉) 的关系曲线(图 5)。

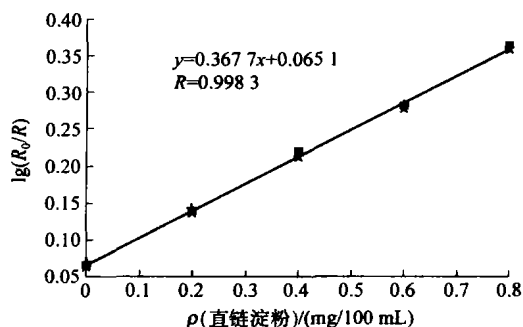


图 5 $\lg(R_0/R)$ 与 (直链淀粉) 的关系

Fig. 5 Relationship between $\lg(R_0/R)$ and amylose concentration

3.2.2 结果与分析

$\lg(R_0/R)$ 均值与 (直链淀粉) 的关系曲线及标准曲线方程见图 5, 其相关系数 0.9983 大于文献 [4] 的 0.9890, 说明本检测方法待测量与实测量的相关性较好, 测量精度较高, 并再次证明了本方法的理论正确性。各检测点 7 次数据采集的变异系数为 0.84%~1.77%, 表明数据具有可重复性。

表 2 示出采用 $\lg(R_0/R)$ 与 (直链淀粉) 的标准曲线方程对 2 个待测样品的检测结果, 最大相对误差 4.4%, 平均相对误差分别为 3.43% 和 2.46%, 满足微量组分检测的准确度要求。

表 2 重复性检测结果

Table 2 Results of repeated tests

实际值	(直链淀粉)/(mg/100 mL)								变异系数/ %
	本方法检测值				平均值				
0.3	0.305	0.305	0.312	0.313	0.312	0.312	0.313	0.310	1.17
0.5	0.508	0.510	0.514	0.507	0.513	0.512	0.522	0.512	0.97

4 结 论

1) 溶液色度值与质量浓度之间存在负指数相关关系; 溶液特征颜色变换 $\lg(C_0/C_i)$ 与质量浓度的线性相关系数 > 0.9980 , 回归方程可用于样品浓度的准确检测; 当溶液特征色度值 > 160 时, 不作对数变换, 其与质量浓度的线性相关系数大于 0.9800, 可用于样品浓度预测或粗测。

2) 相同实验条件下多组测量值变异系数小于 4%, 系统操作具有可重复性; 样品检测结果最大相对误差为 4.4%, 满足微量组分检测的准确度要求。

3) 在检测精度满足要求的前提下, 对比分光光度法, 本检测方法可同时采集多个标样和待测品的色度值, 大大提高了检测速度, 可参考用于现场快速检验和检测工作。

4) 本方法适用于有色透明真溶液、有色透明高分子溶液低浓度或低含量组分检测。

5) RGB 颜色模型与设备相关, 不同扫描仪采集的溶液色度值之间没有可比性; 本方法是一种相对计算方法。

参 考 文 献

[1] 郭尧君. 分光光度技术及其在生物化学中的应用: 紫外

—可见—近红外[M]. 北京: 科学出版社, 1987

- [2] 罗庆尧, 邓延倬, 蔡汝秀. 分析化学丛书. 第四卷. 第一册: 分光光度分析[M]. 北京: 科学出版社, 1992
- [3] 武汉大学《无机及分析化学》编写组. 无机及分析化学[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2003
- [4] 侯彩云, 崔改泵, 周小丰, 等. 稻米直链淀粉含量简化测定方法的实验研究[J]. 中国农业大学学报, 2004, 9(3): 9~12
- [5] Yu Honglu, MacGregor J F. Multivariate image analysis and regression for prediction of coating content and distribution in the production of snack foods[J]. Chemometrics and Intelligent laboratory Systems, 2003, 67: 125~144
- [6] van der Laak J A W M, Pahlplatz M M M, Hanselaar A G J M, et al. Hue-saturation-density (HSD) model for stain recognition in digital images from transmitted light microscopy[J]. Cytometry, 2000, 39: 275~284
- [7] 庞琳, 高庆吉, 金立忠, 等. 基于机器视觉系统测量有色溶液浓度的方法研究[J]. 东北电力学院学报, 2005, 25(1): 32~35
- [8] 陈兵旗, 孙明. Visual C++ 实用图像处理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004
- [9] Gonzalez R C, Woods R E. 数字图像处理[M]. 阮秋琦, 阮宇智, 译. 北京: 电子工业出版社, 2003
- [10] BG T 15683—1995 稻米直链淀粉含量的测定[S]
- [11] 刘红疆. 直链淀粉快速检测的新方法与装置[D]. 北京: 中国农业大学, 2002