

肖秋熔, 黄岳桦, 秦雯, 等. 基于数字成像比色法对水中不同价态锰浓度的测定[J]. 净水技术, 2024, 43(9): 121-129, 135.

XIAO Q R, HUANG Y H, QIN W, et al. Determination of manganese concentrations with different valences in water based on digital imaging colorimetry [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(9): 121-129, 135.

基于数字成像比色法对水中不同价态锰浓度的测定

肖秋熔¹, 黄岳桦¹, 秦雯¹, 宋阳^{1,*}, 罗从伟²

(1. 广东工业大学土木与交通工程学院, 广东广州 510006; 2. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 资源与环境创新研究院, 山东济南 250101)

摘要 电解锰的工业废水中含有高浓度的锰。文章建立了基于数字成像比色法快速测定计算水中不同价态锰浓度的方法。在酸性条件下, 三价锰[Mn(III)]和四价锰[Mn(IV)]与2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)反应(1:1和1:2), 产生绿色的ABTS自由基(ABTS^{•+})。在酸性和过量焦磷酸钠络合剂(PP)条件下, 通入过量的臭氧会使二价锰[Mn(II)]变为七价锰[Mn(VII)], Mn(VII)与ABTS反应的计量关系为1:5。通过手机对显色溶液进行拍照, 将图片导入用Python语言编译好代码的软件中来获取红、绿、蓝三色通道(RGB)值, 同时利用其高效的计算能力, 对不同价态的锰进行测定计算。在优化的试验条件下, 吸光度与RGB的信号中对应的红色通道(R值)成线性关系, 线性方程为 $y = -0.018x + 2.46$, 相关系数(R^2)为0.991, 检出限为0.03。该方法具有检测效率高、成本低、准确性高的特点, 同时可用于电解锰的废水排放时锰的在线监测。

关键词 不同价态锰 ABTS法 数字成像比色法 Python 臭氧氧化

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)09-0121-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.09.015

Determination of Manganese Concentrations with Different Valences in Water Based on Digital Imaging Colorimetry

XIAO Qiurong¹, HUANG Yuehua¹, QIN Wen¹, SONG Yang^{1,*}, LUO Congwei²

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Institute of Resources and Environment Innovation, School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract The industrial wastewater of electrolytic manganese contains high concentration of manganese. The method for rapid determination and calculation of different valence of manganese concentrations in water based on digital imaging colorimetry was established. In acidic conditions, trivalent manganese [Mn(III)] and tetravalent manganese [Mn(IV)] reacted with ABTS to produce green ABTS radicals (ABTS^{•+}), and the stoichiometric relationships were 1:1 and 1:2, respectively. In acidic and excessive sodium pyrophosphate complexing agent (PP) conditions, the introduction of excessive ozone would make divalent manganese [Mn(II)] into seven valence manganese [Mn(VII)]. The stoichiometric relationship between Mn(VII) and ABTS was 1:5. The color solution was photographed by mobile phone, and the picture was imported into the software compiled by Python language to obtain

[收稿日期] 2024-03-14

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52270200); 国家自然科学基金青年科学基金(52000037); 广东省基础与应用基础研究基金(2022A1515011757, 2024A1515011720); 广州市基础与应用基础研究项目(2023A04J1616, 202201010208)

[作者简介] 肖秋熔(2000—), 女, 硕士, 研究方向为臭氧高级氧化水处理技术, E-mail: 1335623770@qq.com。

[通信作者] 宋阳(1989—), 男, 博士, 研究方向为饮用水化学氧化处理技术及消毒副产物控制技术、污水深度处理与回用技术, E-mail: songyang20@gdut.edu.cn。

the RGB value. At the same time, its efficient computing ability was used to measure and calculate manganese with different valence states. In the optimized experimental conditions, the absorbance was linearly related to the corresponding red channel (R value) in the RGB signal. The linear equation was $y = -0.018x + 2.46$ with $R^2 = 0.991$, and the detection limit was 0.03. This method has the characteristics of high detection efficiency, low cost and high accuracy, and it can be used for on-line monitoring of manganese during the discharge of electrolytic manganese wastewater.

Keywords manganese with different valence ABTS method digital imaging colorimetry Python ozonation

锰是一种常见的金属元素,广泛存在于自然环境中^[1]。电解锰在冶金、电池、化工等工业领域有着广泛的应用,是一种重要的工业原料,其产生的废水中含有高浓度的锰。随着人类的工业活动和化学燃料的燃烧,锰的浓度在逐渐增加,尤其我国是电解锰的生产大国,每年会产生大量的废水和废渣^[2]。如果不加处理就直接排放到环境中,会造成严重的环境污染。锰在人体中参与了多种酶的催化反应,还与骨骼发育、结缔组织合成、血糖代谢和神经系统发育等有关^[3]。然而,人体对锰的需求量较小,摄入过多对人体的健康会造成负面影响。高浓度的锰会使神经系统损伤,造成行为异常以及其他健康问题^[4]。因此,对工业废水中锰浓度的监测研究对于人类健康具有重要意义^[5]。

中国的地下水中约有 20% 含有锰,锰在水中的价态可以为二价到七价,溶解态二价的含量最多^[6]。地表水源的水库和河流表面及海洋水中也存在锰超标的现象^[7],海洋水中的锰的含量变化较大^[8]。锰在水中主要以二价锰[Mn(II)]、三价锰[Mn(III)]和四价锰[Mn(IV)]的形式存在^[9],其中 Mn(IV) 以胶体的形式存在。目前,锰的检测方法有紫外分光光度法^[10-11]、X 射线光电子能谱(XPS)^[12]、原子吸收光谱法^[13-14]和电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-OES)^[15]等。原子吸收光谱法能测量水中总锰的含量,ICP-OES 能测量水中总锰的含量或单一价态锰的含量,XPS 可以精准地测定不同价态锰的含量但需要对溶液进行冷冻干燥,变为粉末后才可进行测量。这些方法存在维护管理要求高、设备昂贵、样品前处理较麻烦等缺点。而研究表明,可以采用分光光度法对锰的某些价态进行测量。2, 2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)可与 Mn(III)、Mn(IV)和 Mn(VII)反应产生 ABTS 自由基(ABTS^{•+})^[16]。在酸性和过量焦磷酸钠络合剂的情况下中,Mn(II)和 Mn(III)在臭氧过量的情况下会几乎都会被氧化变为

Mn(VII)^[17],通过换算得到 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)和总锰的浓度。

随着智能手机的发展,数字比色法因其简便快速的特点逐渐应用于化学、生物、食品检测等领域^[18-20]。ABTS^{•+}显示为绿色,其互补色为红色。随着 ABTS^{•+}浓度的变化,在 RGB 值中红色通道(R 值)变化较大,适用于数字比色法。同时,Python 语言也由于其简洁、易上手以及可扩展性深受研究者喜爱,它无须修改就能在 Windows、MacOS、Linux 等系统切换运行。使用 Python 提取 RGB 值可以通过图像处理库来实现。这些库为用户提供了方便的函数和方法来加载、处理和分析图像数据,使得提取 RGB 更简单而高效。使用 Python 不仅可以提高某些较为复杂的计算过程的速度,而且可以减轻工作负担,提高工作效率^[21]。另外,使用 Python 可以帮助快速将图像信息展示出来,方便用户进行实时监测和分析。

在对不同价态锰离子进行检测时,手工来计算处理体系中的各项数值的过程十分缓慢、繁杂。借助 Python 的强大功能可以加速数值计算,从而更快地获得所需的结果,提高计算效率。文章用智能手机代替分光光度计,利用编程语言 Python 和 Excel 结合在一起,以加入焦磷酸钠(PP)络合剂作为前处理步骤,对实验室配水、天然水体及某电解锰的工厂出水中的 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)和总锰的浓度进行检测。ABTS 会与锰的一些络合物反应产生 ABTS^{•+},再通过自制的比色测试盒对 ABTS^{•+}进行比色测定,实现了快速、简便的检测水中不同价态的锰,同时也有利于在线监测技术的建立。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

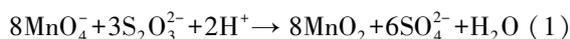
试验在室温(25±1)℃下进行。紫外可见分光光度计:Cary 300,美国 Varian 公司。臭氧发生装置:CMG 3-5 型号,德国 Innovatech 公司。Spyder 软件:Python 的一个集成开发环境。Color Grab 软件:

色彩选择器。天然水体:某人工湖水。工业废水:某电解锰工厂处理后的出水。自制的比色测试盒:由白色塑料板的制成(图1)。箱尺寸(宽度×长度×高度):8 cm×15 cm×15 cm。

Mn(II)的配制及浓度测定:配制 10 mmol/L 氯化锰的母液,稀释后采用 ICP-OES 进行标定。

Mn(III)的配制及浓度测定:采用 Mn(II)和七价锰[Mn(VII)]反应获得,Mn(II)和 Mn(VII)的摩尔比为 4:1,在过量 PP 和 pH 值 = 5(乙酸缓冲溶液)条件下,PP 与 Mn(III)的摩尔比为 20^[22]。采用 ABTS 分光光度法测定 Mn(III)-PP 配合物的浓度,来得到配制的 Mn(III)浓度。现配现用。

Mn(IV)的配制:按照化学反应计量比投加,反应方程如式(1)。将硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)溶液逐滴缓慢地加入到高锰酸钾溶液中,并用不断搅拌,滴加的过程结束后需持续进行磁力搅拌 12 h,得到的储备液于 4 °C 下避光保存^[23]。稀释后采用 ICP-OES 进行标定。



乙酸/乙酸钠缓冲溶液(pH 值 = 4.6)的配制:68 g 乙酸钠和 29 mL 乙酸溶于 1 L 超纯水。此缓冲溶液用于分光光度法检测配水、天然水体、工业废水中不同价态锰的试验中。

ABTS 溶液的配制:10 mmol/L,称取 0.549 g ABTS 粉末,用水溶解并定容 100 mL。

所有药品均为分析级或以上,如表 1 所示,溶液配制均采用超纯水(18.2 MΩ·cm)。

表 1 试验药剂

Tab. 1 Chemicals for Experiment

化学试剂名称	纯度	生产厂家
10 mmol/L 氯化锰	分析纯	aladdin 试剂有限公司
PP	99%	aladdin 试剂有限公司
五水硫代硫酸钠 (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O)	分析纯	aladdin 试剂有限公司
ABTS	98%	MACKLIN 试剂有限公司
无水乙酸钠	分析纯	MACKLIN 试剂有限公司
乙酸	分析纯	aladdin 试剂有限公司
高锰酸钾	分析纯	aladdin 试剂有限公司

1.2 试验步骤

锰在水中主要以 Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV)的形式存在。为了使试验中的水更接近于实际水,在超纯水中加入标定后的 Mn(II)、Mn(III)和 Mn(IV)(15 μmol/L),配制 50 mL 的水样。用注射器取水样 5 mL,ABTS 法测溶液中 Mn(III)和 Mn(IV)的浓度之和(c₅) [c_{Mn(III)} + c_{Mn(IV)}]。再采用 0.22 μm 的滤头过滤后,加入过量的 PP 络合剂,使水样中的 Mn(II)、Mn(III)形成更稳定的 Mn(II)-PP、Mn(III)-PP 络合物,再用 ABTS 法测溶液中 Mn(III)的浓度 c₀ [c_{Mn(III)}],同时计算 Mn(IV)的浓度(c₁)为 c₅ - c₀。最后将剩余的水样过滤后进行臭氧曝气,使溶液中的 Mn(II)-PP 和 Mn(III)-PP 全部转为 Mn(VII),测出 Mn(VII)的浓度,即溶液中 Mn(II)和 Mn(III)的浓度之和(c₂) [c_{Mn(II)} + c_{Mn(III)}],同时计算 Mn(II)的浓度(c₃)为 c₂ - c₀,锰的总浓度 c₄ = c₀ + c₁ + c₃ 如此重复 5 次。试验过程如图 1 所示。

用 ABTS 法测 Mn(III)、Mn(IV)和 Mn(VII)的具体步骤:取 1 mL 乙酸/乙酸钠缓冲溶液(pH 值 =

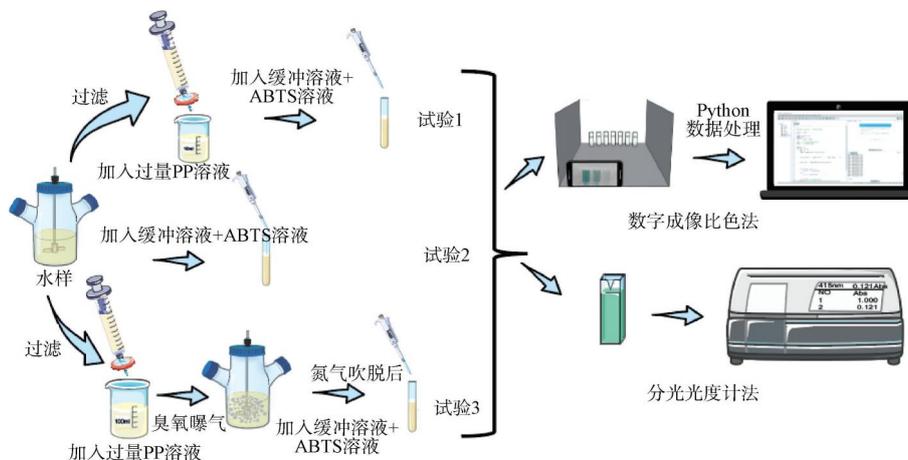


图 1 试验过程

Fig. 1 Experimental Procedure

4.6)和0.1 mL ABTS(10 mmol/L)加入到10 mL 比色管中,加入待测溶液,最后加入超纯水稀释至10 mL。取适量的反应后的溶液到比色皿和离心管中,采用分光光度计测比色皿中的溶液的吸光值,采用手机和自制的测试盒对离心管中的溶液进行拍照比色,平行获取5次,使用Python对采集的照片进行分析,得到Mn(III)、Mn(IV)和Mn(VII)的浓度[摩尔吸光系数 $\epsilon_{415} = 34\ 000\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$]^[16]。

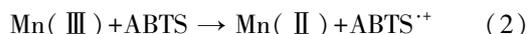
1.3 数字成像原理

利用Python对图像处理是基于光学成像、光电转换和数字化处理原理进行的。利用光电传感器将光信号转换为电信号,再经过模数转换器转换为数字信号的过程。当光线照射在传感器上时,每个像素会产生对应的电荷量,这些电荷量被转换为数字信号表示不同亮度和颜色。通过采集并处理这些数字信号,最终形成数字图像。数字成像原理实现了图像的数字化、存储和传输,被广泛应用于数码相机、摄像机等设备中,可以帮助提取有用信息和实现自动化分析。

2 结果与讨论

2.1 比色原理

当物质吸收了某一波长的光,那么它的互补色就会显示出来,这个互补色是吸收光的互补色^[24]。Mn(III)、Mn(IV)和Mn(VII)会与ABTS在酸性的条件下(pH值=4.6)产生 $\text{ABTS}^{+\cdot}$,反应如式(2)~式(4)^[16]。 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 的颜色是绿色的,其吸收光颜色为红色,因此在RGB的信号中对应的红色通道(R值)变化会明显,所以选择红色通道(R值)作为参数。



2.2 拍摄背景颜色的影响

本试验采用ABTS法测5 $\mu\text{mol/L}$ 和40 $\mu\text{mol/L}$ 的Mn(VII),在黑色背景和白色背景下研究背景颜色对结果的影响,结果如图2所示,白色背景的颜色强度都高于黑色背景的。40 $\mu\text{mol/L}$ 与5 $\mu\text{mol/L}$ 的R值在白色背景下大于在黑色背景下的,同时在2个背景下,RGB中均为R值变化最大,因此选择R值作为变量,再次验证了2.1小节的结论。研究结果显示,黑色背景的精密密度较差[相对标准偏差(RSD)为2.21%~23.47%]。白色背景的精密密度较

高(RSD为0.67%~2.40%)。这是由于黑色背景,可能会导致光线被吸收,反射不均匀,获得的颜色强度较低,影响测量结果的准确性。而白色背景有利于减少照明时光的反射和干扰,可以提供均匀的反射光线,使得测量更加准确^[25]。因此,在照片拍摄时采用白色背景,以便进行进一步的试验和方法评估。

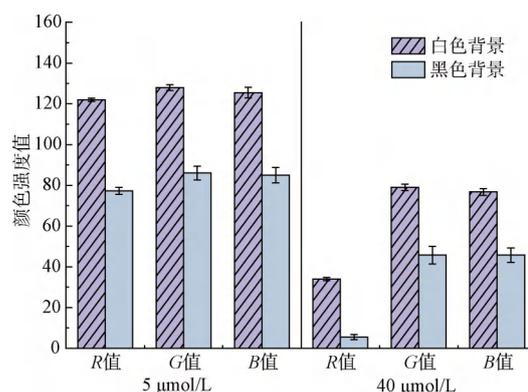


图2 不同背景条件对5 $\mu\text{mol/L}$ 和40 $\mu\text{mol/L}$ 的Mn(VII)标准溶液获得颜色强度的影响

Fig. 2 Effect of Different Background Conditions on Measured Color Intensities Obtained from Mn(VII) Standard Concentrations of 5 $\mu\text{mol/L}$ and 40 $\mu\text{mol/L}$

2.3 反应持续时间的影响

研究分光光度测量法需要了解反应持续时间,以发现最佳的拍摄时间,同时保证了分析结果的稳定性、精密度和灵敏度。锰的络合物与ABTS试剂反应产生 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 为绿色,反应前期,绿色产物 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 随着时间的增加而增加,其互补的红色是在减弱,所以R值减少。由图3可知,时间到40 s后,颜色强度基本不变,可以认为反应完全。在120 s后,颜色强度开始减弱,说明 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 在逐渐减少,此时对应的R值增加。因此,最佳的拍摄时间为40~120 s,本次试验选择在60 s后拍摄。

2.4 手机拍摄距离的影响

在背景为白色的情况下,通过测量5、20 $\mu\text{mol/L}$ 和40 $\mu\text{mol/L}$ 的Mn(VII)标准溶液对应的吸光度,研究手机拍摄距离对吸光度的影响(图4)。由图4可知,在拍摄距离小于8 cm时,R值随着距离的增加而下降。在8~12 cm时,R值基本趋于稳定。大于12 cm时,随着距离的增大,R值也增大。这可能时因为在反应60 s后,距离为4 cm和6 cm时观察到图像是模糊状态的,导致精密密度较差(4 cm和

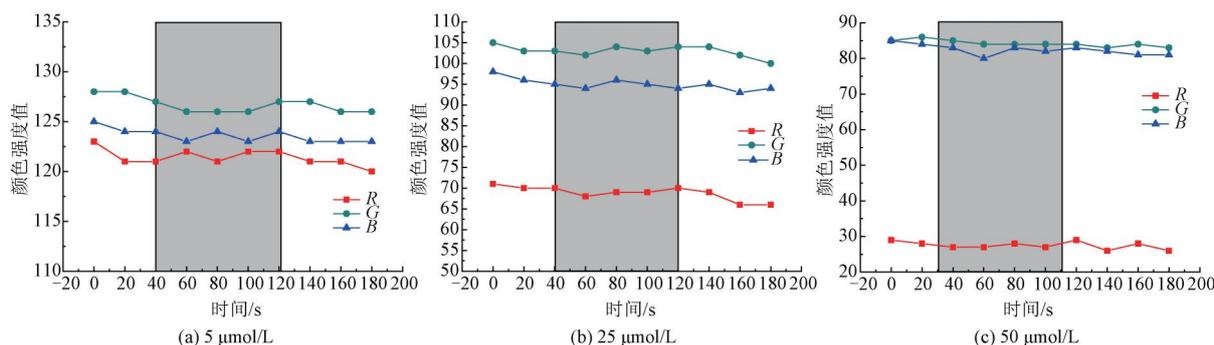


图3 反应持续时间对 Mn(VII) 标准溶液获得颜色强度的影响

Fig. 3 Effect of Reaction Duration on Measured Color Intensities Obtained from Mn(VII) Standard Solution

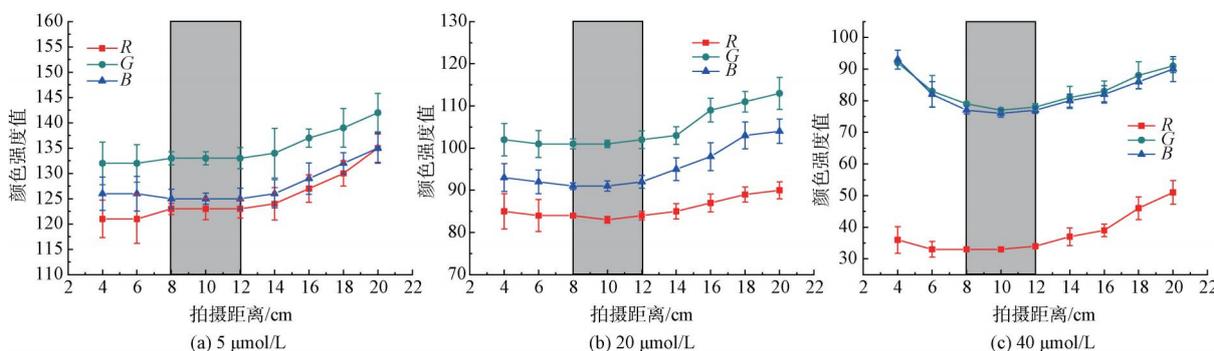


图4 手机拍摄距离对 Mn(VII) 标准溶液获得颜色强度的影响

Fig. 4 Effect of Mobile Phone Shooting Distance on Measured Color Intensities Obtained from Mn(VII) Standard Solution

6 cm 的 RSD 分别为 2.6% ~ 7.8% 和 2.7% ~ 7.6%), 而 8 cm 和 12 cm 的距离精密度最高 (8、10 cm 和 12 cm 的 RSD 分别为 0.6% ~ 1.6%、0.8% ~ 1.7% 和 1.2% ~ 2.4%)。在 14 ~ 20 cm 的拍摄距离中, 图像的精密度较差 (RSD 为 1.3% ~ 7.6%), 这可能也是捕获的图像不清晰和模糊所致。此外, 手机摄像头到比色皿的距离越远, 就需要更大尺寸的自制比色测试盒。因此, 选择拍摄距离为 10 cm, 而盒子的长度实际为 15 cm。

2.5 标准曲线及检测限

制备 5、10、15、25、30、35、40、50、60、70 μmol/L Mn(VII) 溶液, 采用 ABTS 法测定其浓度。反应 60 s 后, 在距离为 10 cm 处拍照, 然后用 Python 提取 RGB, 同时测定其对应的吸光度 A。制定出吸光度 A 与 Python 识别 R 值的标准曲线图, 如图 5 所示。在吸光度为 0.2 ~ 2.4 时, R 值与波长 λ = 415 nm 对应的吸光度有良好的线性关系, 线性方程为 $y = -0.018x + 2.46$, 相关系数 (R^2) 为 0.991。吸光度超过 2.4 时, 线性关系不明显, 表明该方法在吸光度为 0.2 ~ 2.4 适用, 高浓度的溶液需将待测溶液稀释后

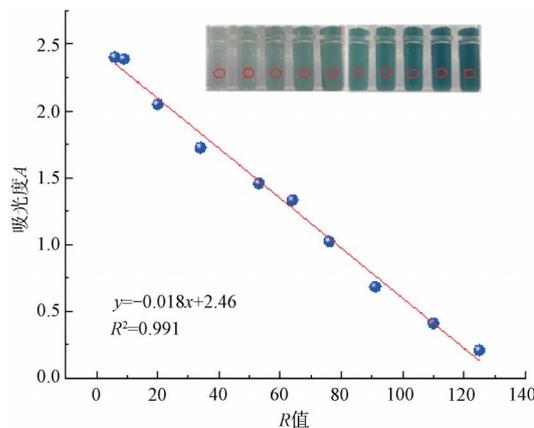


图5 吸光度与 Python 识别的 RGB 中 R 值的标准曲线

Fig. 5 Standard Curve of Absorbance Versus R Value in RGB Identified by Python

再测。对 5 μmol/L Mn(VII) 溶液, 采用基于 ABTS 分光光度法的数字比色法, 平行重复 10 次, 得到标准偏差为 1.1%。按照式 (5) 的计算方法^[26] 得到检出限为 0.03。以 3 倍的检出限计算测定下限为 0.093, 对应到 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV) 的测点下限分别为 0.55、2.74 μmol/L 和 1.37 μmol/L。

$$M_{MLD} = t_{(n-1, 0.99)} \times s \quad (5)$$

其中: M_{MLD} ——方法检出限;
 n ——样品平行测定的次数;
 $t_{(n-1,0.99)}$ ——自由度和置信度分别为 $n-1$ 和 99% 时的 t 分布(单侧) [$n=10$ 时, $t_{(n-1,0.99)} = 2.821$];
 s —— n 次平行测定的标准偏差 ($n=10$ 时, 1.1%)。

2.6 实际应用试验

2.6.1 试验室配水试验

采用图像比色法、XPS 法和 ABTS 分光光度法进行 5 次平行试验,测定 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 和锰总浓度,分别计算平均值,结果列于表 3。试验 1:取水样①过滤掉 Mn(IV)后,加入乙酸/乙酸钠缓冲溶液(pH 值=4.6)和 ABTS 溶液。通过计算得到 Mn(III) 的浓度 c_0 。试验 2:直接取水样①,加入 PP 和乙酸/乙酸钠缓冲溶液(pH 值=4.6)和 ABTS 溶液,计算得到 Mn(IV) 的浓度 c_1 。试验 3:将

剩余的水样①过滤加入过量 PP 后连接到臭氧发生器中,使得溶液中的 Mn(II)-PP, Mn(III)-PP 转化为 Mn(VII),计算得到 Mn(II) 的浓度 c_3 ,涉及到的反应方程如式(6)~式(10),结果如表 2 所示。由表 2 可知,数字图像比色法、XPS 法和分光光度法测完计算得到的 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 和 Mn 总浓度值没有明显差异。同时,采用 Python 批量提取吸光度进行计算与直接采用色彩提取器(Color Grab)单张照片提取吸光度手工计算的结果基本一致,表明采用智能手机与 Python 的数字图像比色法具有可行性。

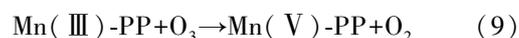
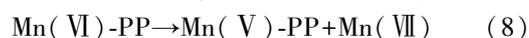
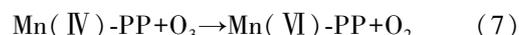
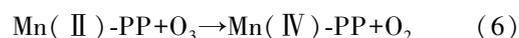


表 2 不同价态锰浓度测定对比试验结果

Tab. 2 Comparison Test Results of Molar Concentration Determination of Manganese with Different Valence

不同价态的锰	试验配水标准浓度	XPS 测试结果	分光光度法测定结果	图像比色法测定结果	
	物质的量浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	物质的量浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	物质的量浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Python	Color Grab
				物质的量浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	
[Mn(II)]	15.00	15.58	15.42	15.49	15.46
[Mn(III)]	15.00	14.78	14.78	15.28	15.25
[Mn(IV)]	15.00	14.47	14.54	14.42	14.53
[Mn _总]	45.00	44.83	44.74	45.19	45.24

注:[Mn_总] = [Mn(II)] + [Mn(III)] + [Mn(IV)]。

2.6.2 天然水体和工业废水试验

对天然水体和工业废水使用 XPS 水样进行检测,得到 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV) 的浓度。同时,重复试验 1~3,得到分光光度法和图像比色法的测定结果。重复 6 次平行试验,分别计算其平均值,得到表 3 和表 4。从表 3 和表 4 中可以得到,试验所取的天然水体和工业废水中 Mn(II) 的浓度最多为 3.54 $\mu\text{mol/L}$ 和 24.56 $\mu\text{mol/L}$, Mn(IV) 的浓度为 1.49 $\mu\text{mol/L}$ 和 5.62 $\mu\text{mol/L}$ 。工业废水和天然水体的 Mn(III) 低于检测下限。这是因为 Mn(III) 很容易歧化不稳定,一般在水环境的好氧/厌氧交界面中会普遍存在,且浓度较低^[27]。同时,采用图像比色法测定时,发现在 60~120 s 内 ABTS⁺ 颜色基本不变,在 60、90 s 和 120 s 时取样检测,测得的结果

与 XPS 测试的结果相比,其差异均小于 2%。在 120 s 后,随着时间的推移,ABTS⁺ 逐渐褪色,此时该方法不适用。本试验方法是在 80 s 取样进行检测,3 种方法测试得到的结果基本一致,表明图像比色法具有稳定性。

2.7 Python 编程及运行流程

把拍摄的照片按要求上传到前期 Python 里面设置好的路径内,在程序编写的界面内输入提取照片 RGB 信号的 Python 程序语言,然后输入将 R 值代入标线中将其转化为吸光值并通过计算得到不同价态锰浓度的程序语言,检查无误后开始运行。若系统没有报错,在 1 min 内,运行结果将全部自动保存到指定的 Excel 文件中。图 6 是完整的运行流程的逻辑图,图 7 是完整的运行流程的编程语言。

表3 天然水体中不同价态锰浓度测定对比试验结果

Tab. 3 Comparison Test Results of Molar Concentration Determination of Different Valence of Manganese in Natural Water Body

不同价态的锰	XPS 测试结果	分光光度法测定结果	图像比色法测定结果	
	物质的量浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	物质的量浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Python	Color Grab
[Mn(II)]	3.54	3.67	3.61	3.58
[Mn(III)]	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
[Mn(IV)]	1.49	1.38	1.39	1.41
[Mn _总]	5.03	5.05	5.00	4.99

注:[Mn_总]=[Mn(II)]+[Mn(III)]+[Mn(IV)];“N. D.”表示超出检测下限,未检出。

表4 工业废水中不同价态锰浓度测定对比试验结果

Tab. 4 Comparison Test Results of Molar Concentration Determination of Different Valence of Manganese in Industrial Wastewater

不同价态的锰	XPS 测试结果	分光光度法测定结果	图像比色法测定结果	
	物质的量浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	物质的量浓度/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Python	Color Grab
[Mn(II)]	24.56	23.88	25.12	25.03
[Mn(III)]	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
[Mn(IV)]	5.62	5.31	5.6	5.87
[Mn _总]	30.18	29.19	30.72	30.9

注:[Mn_总]=[Mn(II)]+[Mn(III)]+[Mn(IV)];“N. D.”表示超出检测下限,未检出。

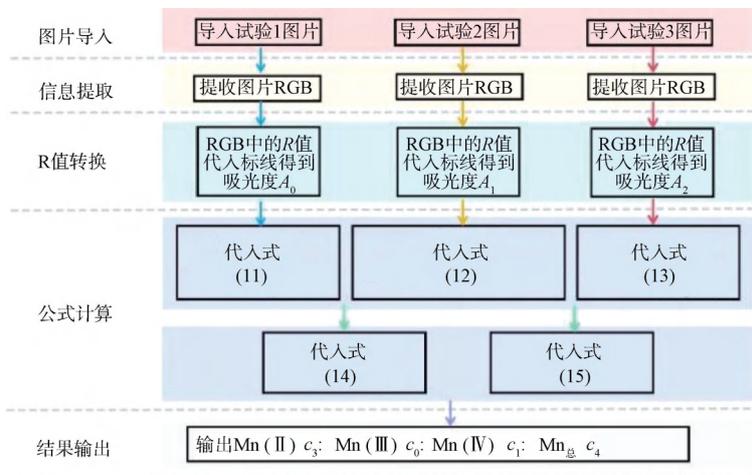


图6 运行流程

Fig. 6 Operation Process

$$c_0 = \frac{VA_0}{LV_{\text{sample}} \epsilon_{415}} \quad (11)$$

$$c_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{VA_1}{LV_{\text{sample}} \epsilon_{415}} - c_0 \right) \quad (12)$$

$$c_2 = \frac{1}{5} \frac{VA_2}{LV_{\text{sample}} \epsilon_{415}} \quad (13)$$

$$c_3 = c_2 - c_0 \quad (14)$$

$$c_4 = c_0 + c_1 + c_3 \quad (15)$$

其中: c_0 ——Mn(III)的浓度, $\mu\text{mol/L}$;

c_1 ——Mn(IV)的浓度, $\mu\text{mol/L}$;

c_2 ——Mn(II)和Mn(III)的浓度之和, $\mu\text{mol/L}$;

c_3 ——Mn(II)的浓度, $\mu\text{mol/L}$;

c_4 ——Mn(II)、Mn(III)和Mn(IV)的浓度之和, $\mu\text{mol/L}$;

V ——总体积, mL ;

```

11 # 定义方程y=-0.018x+2.56
12 def equation(x):
13     return -0.018 * x + 2.46
14
15
16
17 # 定义函数,用于计算A0, A1和A2
18 def calculate_A(folder, equation):
19     image_files = [filename for filename in os.listdir(folder) if filename.endswith('.jpg')]
20     A_list = []
21     for image_file in image_files:
22         image = image.open(os.path.join(folder, image_file))# 打开图片
23         r, g, b = image.split()# r=000000
24         r_value = r.getpixel((0, 0))
25         A_list.append(equation(r_value))
26     #print(A_list)
27     return A_list
28
29
30 # 定义函数,用于计算C0, C1, C3, C4
31 def calculate_C(A_values, V, L, V0, m, V0):
32     C0 = V * A_values[0] / L / V0 / m * 1000000
33     C1 = 0.5 * (V * A_values[1] / L / V0 / m * 1000000 - C0)
34     C2 = 0.2 * (V * A_values[2] / L / V0 / m * 1000000
35     C3 = C0 - C0
36     C4 = C0 + C1 + C3
37     return [C0, C1, C3, C4]
38
39
40 # 创建文件夹
41 folders = ['实验一', '实验二', '实验三']
42 for folder in folders:
43     os.makedirs(folder, exist_ok=True)
44
45 # 计算A0, A1, A2
46 Adict = {}
47 for i, folder in enumerate(folders):
48     Adict[i] = calculate_A(folder, equation)
49     Adict_values = {}
50     for i in range(len(Adict[i])):
51         Adict_values[f'{i+1}.jpg'] = [Adict[0][i], Adict[1][i], Adict[2][i]]
52
53     # temp[j]
54     # A_values[folder]
55
56 # 计算C0, C1, C3, C4
57 V = 4 # 总水样体积
58 L = 1 # 比色皿宽度
59 V0 = 1 # 水样体积
60 m = 34000 # 摩尔吸光系数
61 V0 = 1 # 示例数据, 请根据实际情况修改
62
63 C_values = {}
64 for key, A_values in Adict_values.items():
65     C_values[key] = calculate_C(A_values, V, L, V0, m, V0)
66
67 df0 = pd.DataFrame(Adict_values)
68 df0.columns = ['实验1A0', '实验2A1', '实验3A2']
69
70 df1 = pd.DataFrame(C_values)
71 df1.columns = ['C0', 'C1', 'C3', 'C4']
72
73 df1 = pd.concat([df0, df1], axis=1)
74 df1.to_excel('results.xlsx')
75 print('结果已保存到 results.xlsx 文件中!')
76

```

图7 运行流程的编程语言

Fig. 7 Programming Language for Operation Process

L ——比色皿光程;
 V_{sample} ——检测水样体积, mL;
 ϵ_{415} ——415 nm 波长下的吸收系数, $\epsilon_{415} = 34\ 000\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$;
 A_0 ——试验 1 中溶液对应的吸光度;
 A_1 ——试验 2 中溶液对应的吸光度;
 A_2 ——试验 3 中溶液对应的吸光度。

3 结论与展望

(1)在酸性和过量络合剂下, $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{IV})$ 与 ABTS 反应(1:1 和 1:2)产生绿色 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 。在酸性和过量络合剂下,继续通入过量臭氧将 $\text{Mn}(\text{II})$ 氧化为 $\text{Mn}(\text{VII})$, $\text{Mn}(\text{VII})$ 与 ABTS 反应(1:5)产生 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 。

(2)本试验对自制的比色测试盒参数进行优化,得到最佳反应条件:拍摄背景为白色,反应时间为 60 s,拍摄距离为 10 cm。

(3)结合智能手机、Python 语言和 Spyder 软件提取了与 ABTS 反应产生的绿色 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 的图片信息,得到 $\text{ABTS}^{+\cdot}$ 吸光度与 R 值成线性关系,线性方程为 $y = -0.018x + 2.46$, $R^2 = 0.991$,检出限为 0.03,并采用 Python 语言编译的代码迅速计算出不同价态锰的含量。

(4)该方法使用 Python 可以帮助快速将图像信息提取出来,方便用户进行实时监测和分析,同时可以更方便地集成到各种在监/检测系统中,实现水系统智能化。

(5)对实验室配水和天然水体和工业废水进行检测,结果表明,该方法测定结果与传统的 XPS 法的测定值基本一致,表明该方法具有可行性。该方

法试验简便快速,准确度较高,提高了工作效率。

参考文献

[1] PATIL D S, CHAVAN S M, OUBAGARANADIN J U K. A review of technologies for manganese removal from wastewaters [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4 (1): 468-487.

[2] 李维健,谭蓉,张丽云,等. 2018 年中国电解金属锰行业市场分析与展望[J]. 中国锰业, 2019, 37(3): 1-4. LI W J, TAN R, ZHANG L Y, et al. An analysis and prospect of electrolytic manganese industry in 2018[J]. China Manganese Industry, 2019, 37(3): 1-4.

[3] 彭庆娟. 电化学处理锰废水及磷-有机废水的工艺与机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2022. PENG Q J. Study on the technology and mechanism of electrochemical treatment of manganese wastewater and phosphorus - organic wastewater [D]. Changsha: Hunan University, 2022.

[4] ASCHNER M, GUILARTE T R, SCHNEIDER J S, et al. Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2007, 221(2): 131-147.

[5] 马雪雨,伍昌年,薛莉婷,等. 饮用水去除铁除锰原理与技术进展[J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2023, 26(3): 81-87. MA X Y, WU C N, XUE L P, et al. Principle and technological progress of iron and manganese removal from drinking water[J]. Journal of Xi'an University (Natural Science Edition), 2023, 26(3): 81-87.

[6] 刘垚. 重力驱动陶瓷膜耦合水钠锰矿功能层除锰性能及机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2022. LIU Y. Study on manganese removal performance and mechanism of gravity-driven ceramic membrane coupling birnessite functional layer [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology.

- 2022.
- [7] 郭英明. 铁锰氧化膜催化氧化同步去除地下水中的氨氮和锰的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- GUO Y M. Study on simultaneous removal of ammonia nitrogen and manganese in groundwater by catalytic oxidation of iron-manganese oxide film [D]. Xi' an: Xi' an University of Architecture and Technology, 2017.
- [8] 孙鑫, 任景玲, 刘家琦, 等. 桑沟湾不同形态锰的分布、季节变化及影响因素[J]. 海洋环境科学, 2023, 42(4): 511-522.
- SUN X, REN J L, LIU J Q, et al. Distribution, seasonal variation and influencing factors of different forms of manganese in Sanggou bay [J]. Marine Environmental Science, 2023, 42(4): 511-522.
- [9] 薛莉娉, 唐玉朝, 李圭白, 等. 水环境中锰的迁移转化机理及其研究进展[J]. 给水排水, 2022, 4(4): 21-28.
- XUE L P, TANG Y C, LI G B, et al. Research progress on migration and transformation mechanism of manganese in water environment [J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 4(4): 21-28.
- [10] 卢新生, 张海玲, 苟如虎, 等. 紫外可见分光光度法同时测定水中铬(VI)和锰(VII)的含量[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(10): 6025-6026.
- LU X S, ZHANG H L, GOU R H, et al. Research simultaneous determination of chromium and manganese in water with UV spectrophotometric method [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(10): 6025-6026.
- [11] 丁波涛, 刘秋凤, 宋永超. 紫外-可见分光光度法测定水中高锰酸盐指数研究[J]. 环境科学导刊, 2015, 34(5): 104-106.
- DING B T, LIU Q F, SONG Y C. UV - visible light spectrophotometric method for the determination of permanganate index of water [J]. Environmental Science, 2015, 34(5): 104-106.
- [12] 仲淑彬, 周环, 郑遗凡. X射线光电子能谱法半定量分析铜锰氧化物中的铜和锰[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(10): 1460-1464.
- ZHONG S B, ZHOU H, ZHENG Y F. Semi-quantitative analysis of copper and manganese in copper-manganese oxides by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(10): 1460-1464.
- [13] 李金梁, 彭晶晶, 杨洁, 等. 串联双柱固相萃取-原子吸收光谱法检测葡萄酒中Fe、Cu和Mn的形态[J]. 现代食品科技, 2021, 37(11): 338-347.
- LI J L, PENG J J, YANG J, et al. Determination of iron, copper and manganese in wine by tandem solid phase extraction and atomic absorption spectroscopy [J]. Modern Food Technology, 2021, 37(11): 338-347.
- [14] 江大明. 基于原子吸收光谱法测定分析汽油产品中锰含量变化特征[J]. 山西化工, 2023, 43(1): 50-51.
- JIANG D M. Determination and analysis of manganese content in gasoline products based on atomic absorption spectrometry [J]. Shanxi Chemical Industry, 2023, 43(1): 50-51.
- [15] 卢燕, 黄忠, 杨凤明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)快速测定锰桃中铁、硅含量[J]. 中国锰业, 2023, 41(3): 101-104.
- LU Y, HUANG Z, YANG F M, et al. The rapid determination of iron and silicon in manganese briquettes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. China Manganese Industry, 2023, 41(3): 101-104.
- [16] SONG Y, JIANG J, MA J, et al. ABTS as an electron shuttle to enhance the oxidation kinetics of substituted phenols by aqueous permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(19): 11764-11771.
- [17] REISZ E, LEITZKE A, JAROCKI A, et al. Permanganate formation in the reactions of ozone with Mn(II): A mechanistic study[J]. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua, 2008, 57(6): 451-464.
- [18] 蓝益添, 吴棉萍, 黄徐丰, 等. 数码成像比色法测量淀粉含量及其应用[J]. 实验教学与仪器, 2022, 39(5): 41-43.
- LAN Y T, WU M P, HUANG X F, et al. Measurement of starch content by digital imaging colorimetry and its application [J]. Experimental Teaching and Apparatus, 2022, 39(5): 41-43.
- [19] 陈妍言, 林丽. 以甘蓝中花青素为例探究数码成像比色法的应用[J]. 化学教与学, 2022(7): 84-87.
- CHEN Y Y, LI L. Taking anthocyanin in cabbage as an example to explore the application of digital imaging colorimetry [J]. Chemistry Teaching and Apparatus, 2022(7): 84-87.
- [20] MINH-HUY D, ANH-DAO L, THANH-NHO N, et al. Smartphone-based digital images as a low-cost and simple colorimetric approach for the assessment of total phenolic contents in several specific Vietnamese dried tea products and their liquors [J]. Food Chemistry, 2023, 401: 134147. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134147.
- [21] 郭鹏程. 拉曼光谱在水质分析中的应用研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
- GUO P C. Application of Raman spectroscopy in water quality analysis[D]. Wuhan: Wuhan University of Engineering, 2018.
- [22] KLEWICKI J K, MORGAN J J. Kinetic behavior of Mn(III) complexes of pyrophosphate, EDTA, and citrate [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(19): 2916-2922.
- [23] PEREZ-BENITO J F, ARIAS C, AMAT E. A kinetic study of the reduction of colloidal manganese dioxide by oxalic acid[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 177(2): 288-297.

(下 转 第 135 页)

(4) 滤饼层是导致膜通量后期衰减的主要方式,膜通量的下降速度很大程度上取决于絮体的结构性质。复合絮凝剂通过絮凝作用降低了后续超滤处理的负荷量,其在膜表面形成的滤饼层改善了渗透性,使归一化膜比通量的衰减速度明显变缓,达到了延缓膜污染的目的。

参考文献

- [1] YANG W J, GUO Q, DUAN D, et al. Characteristics of flat-sheet ceramic ultrafiltration membranes for lake water treatment; A pilot study[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120677. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120667.
- [2] 税桂鸿,程晓英,刘强,等. 电化学-膜分离法组合工艺深度处理化工废水中水研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(4): 124-127.
- SHUI G H, CHENG X Y, LIU Q, et al. Study on advanced treatment and reuse of chemical industry wastewater by combined process of electrochemical-membrane separation method [J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(4): 124-127.
- [3] 盛铭军,张雪,林涛,等. 陶粒-超滤组合工艺处理水厂生产废水[J]. 净水技术, 2023, 42(10): 54-63.
- SHENG M J, ZHANG X, LIN T, et al. Combined process of ceramic-ultrafiltration for WTP wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(10): 54-63.
- [4] 邓建平,白海龙,杨振新. 新型 MBR 柔性超滤平板膜在城镇污水处理中的应用[J]. 净水技术, 2022, 41(s1): 149-154.
- DENG J P, BAI H L, YANG Z X. Application of the new MBR flexible ultrafiltration in urban wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(s1): 149-154.
- [5] 闻豪,凌晓. 微絮凝对超滤膜处理城市污水的影响[J]. 工业水处理, 2021, 41(11): 84-88.
- WEN H, LING X. Influences of micro-flocculation on treatment of municipal wastewater by ultrafiltration membrane [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(11): 84-88.
- [6] XU W Y, YUE Q Y, GAO B Y, et al. Impacts of organic coagulant aid on purification performance and membrane fouling of coagulation/ultrafiltration hybrid process with different Al-based coagulants [J]. Desalination, 2015, 363: 126-133. DOI: 10.1016/j.desal.2014.11.003.
- [7] 闻豪,赵旭涛. 加载絮凝-超滤耦合工艺处理城镇生活污水的实验研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(5): 129-134.
- WEN H, ZHAO X T. Experimental study on treatment of sanitary sewage by coupling technology of ballasted flocculation and ultrafiltration [J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(5): 129-134.
- [8] GUO Y M, LI X X, SUN J, et al. Physicochemical characterization and flocculation performance evaluation of PAC/PMAPTAC composite flocculant [J]. Applied Polymer, 2022, 139(7): 51653. DOI: 10.1002/app.51653.
- [9] CHAKRABORTI R K, ATKINSON J F, VAN B J E. Characterization of alum floc by image analysis [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(18): 3969-3976.
- [10] SHAFIQUZZAMAN M, HAIDER H, BHUIYAN M A, et al. Spatiotemporal variations of DOM components in the Kushiro River impacted by a wetland [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27: 18287-18302. DOI: 10.1007/s11356-020-08192-7.
- [11] 申亮,施周,罗璐,等. 溶菌酶辅助壳聚糖调理对活性污泥脱水性能的影响及其机理[J]. 净水技术, 2023, 42(9): 88-94.
- SHEN L, SHI Z, LUO L, et al. Effect and mechanism of lysozyme assisted chitosan treatment on dewatering performance of activated sludge [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(9): 88-94.
- [12] NIU F S, ZHANG H M, ZHANG J X, et al. Temperature variation characteristics and model optimization of flocculation sedimentation of overflow ultra-fine iron tailings [J]. Minerals, 2022, 12(5): 643. DOI: 10.3390/min12050643.
- [13] WANG W Y, YUE Q Y, GUO K Y, et al. Application of Al species in coagulation/ultrafiltration process: Influence of cake layer on membrane fouling [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 572: 161-170. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.11.014.

(上接第 129 页)

- [24] 金超,罗克菊,杨显双,等. 空气辅助溶剂去乳化-分散液液微萃取-数字成像比色法测定水样中的六价铬[J]. 分析科学学报, 2023, 39(3): 361-366.
- JIN C, LUO K J, YANG X S, et al. Air-assisted solvent terminated dispersive liquid-liquid microextraction-digital image colorimetry for determination of hexavalent chromium in water sample [J]. Journal of Analytical Science, 2023, 39(3): 361-366.
- [25] MOONRUNGSEE N, PENCHAREE S, JAKMUNEE J. Colorimetric analyzer based on mobile phone camera for determination of available phosphorus in soil [J]. Talanta, 2015, 136: 204-209. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.01.024.
- [26] 李瑞园,丘红梅,林凯,等. 雾霾空气颗粒物成分中铵离子的离子色谱测定法[J]. 职业与健康, 2017, 33(12): 1616-1618.
- LI R Y, QIU H M, LIN K, et al. Determination of ammonium ion in haze air particulate matter by ion chromatography [J]. Occupation and Health, 2017, 33(12): 1616-1618.
- [27] 饶丹丹,孙波,乔俊莲,等. 三价锰的性质、产生及环境意义[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1142-1153.
- RAO D D, SUN B, QIAO J L, et al. The properties, generation and environmental significance of Mn (III) [J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(9): 1142-1153.