

溶质运移试验中有色示踪剂高锰酸钾和亮蓝适用性的对比

谈叶飞, 周志芳

(河海大学土木工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要 通过试验确定了标准砂中常用有色示踪剂高锰酸钾吸附类型, 通过数字成像方法监测了静水条件下标准砂中高锰酸钾和亮蓝的吸附过程, 并对数字图像进行了高斯模板处理, 利用该处理结果对吸附过程进行了对比, 同时还对比了相同浓度高锰酸钾溶液在静止和流动条件下被砂粒吸附的状况. 根据对比结果确定了 2 种常用有色示踪剂对溶质运移试验的适用性. 结果表明: 高锰酸钾的吸附虽为线性吸附, 但和新型示踪剂亮蓝相比, 达到吸附稳定所需的时间过长, 在低速水流条件下更为明显. 对于需考虑吸附影响的运移试验, 高锰酸钾并不适用, 而亮蓝的使用则能加速试验进程.

关键词 有色示踪剂; 吸附; 数字成像; 溶质运移试验

中图分类号: P641.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-198X(2008)01-0023-04

染色剂在地下水运动调查中具有重要作用, 它可以用来指示地下水的流动和溶质运移^[1]. 在实际应用中, 不同的有色示踪剂有着不同的作用. 示踪试验失败的原因主要是示踪剂选择错误、示踪剂浓度过低以及对水力系统的认识不足^[2]. 溶质运移试验中使用的示踪剂必须具备 2 个基本条件: 良好的移动性和可视性. 例如, 亚甲基蓝, 虽然在土壤中的颜色很明显, 但由于它可能被土体颗粒强烈吸附, 所以不能用来指示水体的运动. Corey^[3]通过各种示踪剂特性的对比, 认为酸性示踪剂非常适用于示踪试验. 某些试验还要求示踪剂无毒, 不能对环境造成伤害. 目前使用较多的示踪剂是高锰酸钾和食品级染色剂亮蓝, 其中高锰酸钾作为示踪剂的历史较长, 而亮蓝仅仅是 20 世纪 90 年代才开始使用的. 亮蓝价格较高, 在国内溶质运移试验中使用并不多, 但由于其性能良好, 在国外同类试验中使用已相当广泛. 近年来, 随着数字成像技术的发展, 数字图像的识别已成为热门课题^[4]. 由于图像的直观性和易采集性, 越来越多的研究者^[5-7]将其作为研究的一种辅助手段. 笔者通过试验确定了示踪剂的吸附类型, 并采集吸附了染色剂的砂粒表面数字图像的 RGB 值, 同时用该值分析对比了砂柱试验中 2 种染色剂的吸附性和适用情况.

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

本试验采用的介质为标准砂(颗粒度为 0.25 ~ 0.65, 含泥量小于 0.2%)^[8], 有色示踪剂为分析纯高锰酸钾^[9]和食品级染色剂亮蓝, 亮蓝的化学结构如图 1 所示. 试验分为 2 部分: 一是通过试验确定示踪剂的吸附类型, 所采用的仪器为哈纳离子测量仪 HI93750; 二是通过数码相机监视不同时刻砂粒表面颜色 RGB 值的变化情况, 利用 RGB 值来分析溶质被砂粒吸附的过程. 之所以选用标准砂作为试验介质, 是因为标准砂颗粒均匀, 含泥量低. Magnus^[10]用含泥量不同的 3 种砂土进行了试验, 结果表明, 含泥量越低, 显色溶质浓度和 RGB 值的相关程度越高, 对试验后期分析越有利.

1.2 试验条件

为保证图像颜色的稳定, 试验在闭光暗房中进行, 光源恒定为 2 盏功率 11 W 的日光灯, 色温约为 3800 K, 所

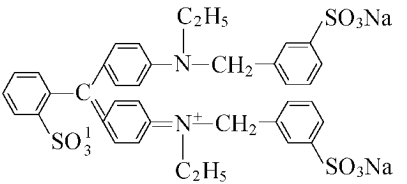


图 1 亮蓝 FCF 分子结构

Fig.1 Molecular structure of brilliant blue FCF

用相机为 Minolta Z1.用三脚架将相机固定在离桌子约 1.2 m 处并保持和桌面上被摄物高度基本一致 2 盏日光灯置于被摄物两侧,距离被摄物约 25 cm,并保持 45°角照射被摄物,在被摄物体旁放置 1 张 Kodak 标准灰度卡,以便进行图像的色温调节(图 2).

1.3 试验步骤及图像处理

1.3.1 试验 1

用 4 种不同浓度的高锰酸钾溶液浸泡标准砂 600 h 以上,浸泡期间每隔 12 h 搅拌 1 次,容器用保鲜膜封口以防水分蒸发.用移液管取出一定体积(V_s)的溶液样品,用哈纳离子测量仪测出溶液的残余质量浓度 ρ_1 .需要注意的是,该仪器只能测量无色透明液体中的钾离子质量浓度($\rho(K^+)$),所以测量前必须先将溶液样品进行化学处理,使之成为无色透明液体.具体处理方法如下:在高锰酸钾溶液中加入少量稀硫酸后再逐滴加入过氧化氢,然后用量筒量出此时溶液的体积 V'_s ,残余质量浓度 $\rho_1 = \rho(K^+)V'_s/V_s$.另取少量砂样,用滤纸充分滤去孔隙中的高锰酸钾溶液并晾干测出其质量 $m_{砂}$.在量筒内加入约 20 mL 的稀硫酸,将干燥的砂样倒入,可得到砂样的体积 $V_{砂}$ 和溶液体积 $V_{溶液}$.继续加入过氧化氢并搅拌,使砂子充分变色,测出此刻的钾离子质量浓度($\rho(K^+)$),于是可求出砂样中高锰酸钾的质量分数: $w(KMnO_4) = [\rho(K^+)V_{溶液} \frac{158}{39.1}] / m_{砂}$.从图 3(a)可以看出,高锰酸钾溶液的残余质量浓度和砂样中高锰酸钾的质量分数呈良好的线性关系.另外,Flury 等^[11]对 Les evouettes, Vetroz 和 Lakeland 3 个不同地区土壤的吸附试验结果(图 3(b))表明,亮蓝的吸附也属于线性等温吸附:

$$S = K_d \rho_1$$

其中 K_d 为经验分布系数.

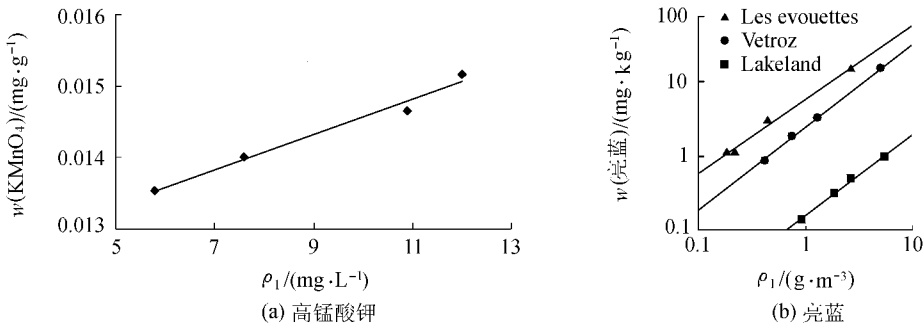


图 3 2 种溶质被吸附的情况
Fig.3 Adsorption states of two kinds of solutes

1.3.2 试验 2

静水吸附试验:用已经配好的不同浓度的高锰酸钾溶液和亮蓝溶液分别浸泡标准砂,并用玻璃棒搅拌,使之充分饱和,每隔一段时间就取出少量的标准砂,尽量除去残余溶液后,将砂子放入一透明有机玻璃容器,置于桌上拍照,取样后要立即用保鲜膜将容器口密封.

动水吸附试验:试验装置如图 4 所示,蠕动泵转速为 20 r/min,流量为 0.596 mL/s,所用高锰酸钾质量浓度为 0.25 g/L,每隔一段时间进行取样,其他步骤同静水试验.

由于在 RGB 值较小情况下得到的数字图像的噪点会相对增加,要克服噪点的影响,可以使照片轻微过度曝光^[8].因此,将相机的参数设为 f2.8,ISO50,快门 1/30 s.拍照后将所得 JPEG 格式照片导入计算机进行处理.由于外部光源色温的变化会导致采集的数字图像的色彩发生变化,为了保证数字图像色彩的准确性,必须对每一张照片进行色温调节.将照片中的 Kodak 标准灰度卡作为整幅图像的平坦图像(flat-field image)矩阵 $F(x,y)$,直接用平坦

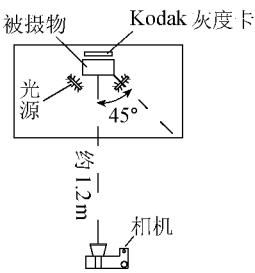


图 2 试验布置俯视图
Fig.2 Plan of experimental set-up

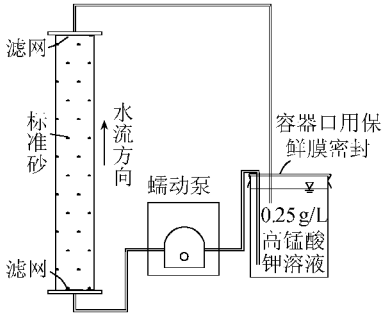


图 4 动水吸附试验装置
Fig.4 Schematic diagram of experimental set-up for adsorption in flowing solution

图像的 RGB 色彩空间进行修正^[12]:

$$I_k(x,y)=\frac{K(x,y)\bar{F}}{F(x,y)}\tag{1}$$

式中: $K(x,y)$ ——需要进行校正的图像矩阵; $I_k(x,y)$ ——修正后的图像矩阵; $\bar{F}$ ——平坦图像矩阵的平均值.

每个像素点的颜色也取决于砂子的表面特征.孔隙度、砂子质地等都是影响该背景的因素,需要用数字手段将其滤去^[13].也就是说,取像素点的 RGB 值时,有可能该像素点落在砂粒面上,也有可能该像素点落在砂粒之间的孔隙中,这就会导致像素点 RGB 取值时数据大幅度跳动,所以需采用图像处理的方法来降低这种不良影响.要减轻背景噪音,可采用图像平滑方法.该方法的主要原理是将图像进行低通滤波,即让信号的低频部分通过,而阻截高频的噪声信号.本文选用高斯模板(Gaussian template)对数字图像进行平滑处理.高斯滤波采用高斯函数 $G(x,y)=e^{-(x^2+y^2)/(2\sigma^2)}$ 作为加权函数.其优点是,二维高斯函数具有旋转对称性,能保证滤波时各方向平滑程度相同,同时离中心点越远权值越小,能确保边缘细节不丢失.本文利用 MATLAB 软件编程对图像进行计算修正^[14],处理前后的图像对比如图 5 所示.处理后的图像明显地降低了砂粒不均匀表面带来的影响^[5].



图 5 图像用高斯模板处理前后平滑度的对比(经适当放大)

Fig.5 Contrast of image smoothness before and after treatment with Gaussian template (properly magnified)

2 试验结果及分析

将处理好的数字照片中的 RGB 色彩提取出来,作出 RGB 值与时间的散点图.为了方便起见,仅以 RGB 三原色中的 R 值(图 6)为例进行分析.由图 6 可知:

- a. 2 幅图散点轨迹线的形态差别显著,图 6(a)轨迹线比较平缓,而图 6(b)前面一段轨迹线比较陡,而且基本处于 0~48 h 这个狭窄的区间内.这说明砂粒对亮蓝的吸附速度要远远快于对高锰酸钾的吸附速度.
- b. 图 6(a)的轨迹线一直延伸到 600 h 左右才开始趋于平缓,而图 6(b)的 R 值从 48 h 往后就基本上变化很小.这表明,用高锰酸钾作示踪剂需约 600 h 才能达到吸附平衡状态,而采用亮蓝只需 48 h 就能达到吸附平衡状态.
- c. 对比结果表明,示踪剂质量浓度越高,得出的散点轨迹线越陡,所处的位置也越靠下.由此可知,无论是高锰酸钾溶液还是亮蓝溶液,质量浓度越高,砂粒对其吸附越强烈,达到吸附平衡状态所用的时间越短,反之则吸附越平和,达到吸附平衡状态所用的时间越长.这说明,在溶质运移试验中,介质对示踪剂的吸附能力(包括吸附的速率和吸附量)不仅取决于介质和示踪剂本身的性质,而且还与示踪剂的质量浓度有着很大的关系.

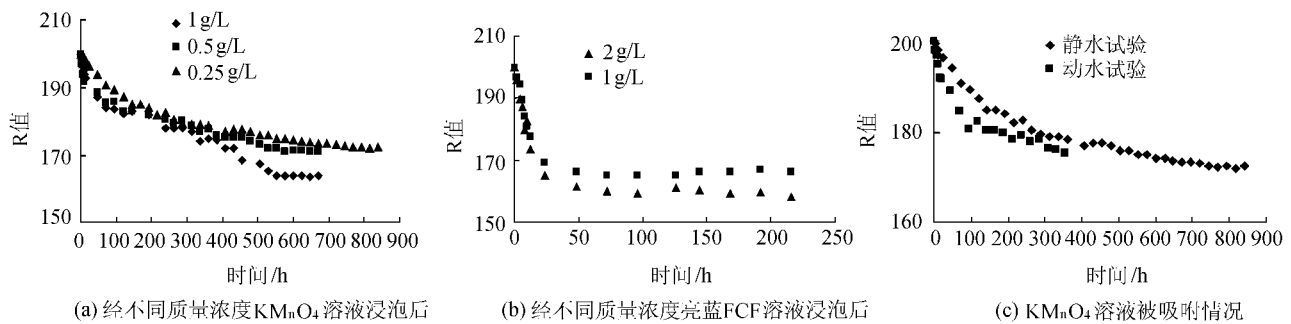


图 6 吸附示踪剂后砂粒表面各个时刻颜色 R 值散点图

Fig.6 Plots of R values on sand grain surface vs. time in solution with different concentrations of dye tracers

d. 图 6c 对比了静水和动水试验中高锰酸钾被吸附的情况. 由图 6c 可以看出, 水流动时达到吸附平衡状态所需时间要比水静止时稍短. 也就是说, 动水条件下吸附能更快地达到平衡状态, 但对高锰酸钾来说, 达到吸附平衡状态仍然需要约 400 h 的时间. 另外, 水流静止时砂粒表面颜色的 R 值更低, 说明在溶液浓度相同的情况下, 水流速度越大, 能被砂粒吸附的溶质的量越少.

3 结 论

被广泛使用的有色示踪剂高锰酸钾, 虽然价格低廉且能符合线性等温吸附规律, 但由于它达到吸附平衡状态所需时间过长, 尤其是在低速水流情况下, 该缺点更加明显, 即使在较低质量浓度 (0.25 g/L) 和动水条件下, 其吸附时间仍然接近 400 h, 因此在很多考虑吸附影响的运移试验中, 需耗费大量时间才能使吸附达到平衡状态. 而亮蓝 FCF, 虽然其价格较高, 但它能迅速达到吸附平衡状态, 在一定程度上能加速试验进程, 因此它是目前比较理想的试验用有色示踪剂.

参考文献:

- [1] FLURY M, WAI N N. Dyes as tracers for vadose zone hydrology[J]. Reviews of Geophysics, 2003, 41(1): 2-1-2-37.
- [2] DAVIS S N, THOMPSON G M, BENTLEY W, et al. Ground-water tracers: short review[J]. Ground Water, 1980, 18(1): 14-23.
- [3] COREY J C. Evaluation of dyes for tracing water movement in acid soil[J]. Soil Sci, 1968, 106: 182-187.
- [4] KLINKER G J. A physical approach to color image understanding[J]. International Journal of Computer Vision, 1990, 21(4): 7-38.
- [5] 谈叶飞, 周志芳. 有色示踪剂在溶质运移实验中的数字图像识别和处理[J]. 水文地质工程地质, 2007(1): 99-101.
- [6] SCHINCARIOL R A, HERDERICK E E, SCHWARTZ F W. On the application of image analysis to determine concentration distributions in laboratory experiments[J]. Contam Hydrol, 1993, 12: 197-215.
- [7] EWING R P, HORTON R. Discriminating dyes in soil with color image analysis[J]. Soil Sci Soc Am J, 1999, 63: 18-24.
- [8] 建筑材料科学研究院. 水泥物理检验[M]. 3版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- [9] GB 643—65, 化学试剂高锰酸钾[S].
- [10] MAGNUS P. Accurate dye tracer concentration estimations using image analysis[J]. Soil Sci Soc Am J, 2005, 69: 967-975.
- [11] FLURY M, FLUHLER H. Tracer characteristics of brilliant blue FCF[J]. Soil Sci Soc Am J, 1995, 59: 22-27.
- [12] ABEY P, SCHULTZE U, BRAINCHOTTE D, et al. Fluorescence imaging tracer distributions in soil profiles[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 753-760.
- [13] ABEY P, FORRER J, STEINMEIER C, et al. Image analysis for determination of dye tracer concentration in sand columns[J]. Soil Sci Soc Am J, 1997, 61: 33-35.
- [14] RAFAEL C, RICHARD E, STEVEN L. Digital image processing using MATLAB[M]. Beijing: House of Electronics Industry, 2004.

Comparison of applicability of dye tracers potassium permanganate and brilliant blue in solute transport experiments

TAN Ye-fei, ZHOU Zhi-fang

(College of Civil Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The applicability of the two dye tracers was discussed based on their adsorption characteristics in standard sand. The adsorption type of KMnO_4 in standard sand was determined by experiments. The adsorption processes of the two dye tracers in standard sand under hydrostatic condition were monitored by the digital imaging method, and the processes were compared by treatment of the obtained images with Gaussian template. Moreover, the adsorptions of KMnO_4 solute to sand grains both under hydrostatic and flow conditions were also compared. According to the result, the applicability of the two dye tracers commonly used in solute transport experiments was verified. As a commonly used tracer, KMnO_4 is of linear adsorption characteristic, and its adsorption time is too long as compared with that of brilliant blue, especially at low flow velocity. Therefore, KMnO_4 is not suitable for the transport experiments in which adsorption effect should be considered; while, the use of brilliant blue can accelerate experiments.

Key words: dye tracer; adsorption; digital imaging; solute transport experiment