

文章编号: 2095-4980(2015)06-0952-05

水质总氮检测的电化学传感器自动分析系统

李 恒^{a,b}, 李 洋^a, 佟建华^{a*}, 边 超^a, 夏善红^a

(中国科学院 a.电子学研究所, 北京 100190; b.中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 近年来, 我国很多江河、湖泊和水库频发藻类水华事件, 主要原因是总氮和总磷含量超标。采用基于铜纳米簇的电化学硝酸根传感器, 结合顺序注射分析技术, 研制了用于水质总氮检测的电化学传感器自动分析系统。实验证明, 在 0 mg/L~2 mg/L 浓度范围内, 该自动检测系统对总氮具有较高的检测灵敏度($6.5 \mu\text{A}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$)和较好的线性度(0.993)。与现有的总氮自动检测仪器相比, 研制的系统具有试剂消耗量少、简单易用、功耗和成本低等优点。

关键词: 总氮; 自动化检测; 电化学; 传感器

中图分类号: TN247; TP212.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.11805/TKYDA201506.0952

Development of an automatic analysis system using an electrochemical sensor for detection of total nitrogen in water

LI Heng^{a,b}, LI Yang^a, TONG Jianhua^{a*}, BIAN Chao^a, XIA Shanhong^a

(a.Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

b.University of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Many rivers, lakes and reservoirs of China have occurred algal bloom events in recent years. The main reason is that the contents of total nitrogen and total phosphorus in water exceed the standard values. An automatic analysis system for detection of total nitrogen in water was developed based on a copper-clusters modified nitrate sensor and sequential injection analysis technique. The experimental results demonstrate that the automatic analysis system features a high sensitivity of $6.5 \mu\text{A}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ and a good linearity of 0.993 with the concentration of total nitrogen ranging from 0 mg/L to 2 mg/L. Compared with other automatic instruments for total nitrogen detection, the developed system has the advantages of low reagent consumption, simple to use, low power consumption and cost.

Key words: total nitrogen; automatic detection; electrochemistry; sensor

近年来, 随着我国工农业的快速发展和城市化进程的加速, 大量工农业废水和生活污水被排入江河、湖泊和水库中, 导致很多地区出现了水质富营养化、污染物超标等问题, 给自然环境和人类身体健康带来严重危害。据国家环境保护部 2014 年 6 月发布的《2013 年中国环境状况公报》^[1]显示, 全国地表水总体上为轻度污染, 部分城市河段污染较重。十大流域(长江、黄河、珠江、松花江、淮河、海河、辽河、浙闽片河流、西北诸河和西南诸河)的国控断面中, I~III类、IV~V类和劣 V 类水质断面分别占 71.7%、19.3%和 9.0%。在监测营养状态的 61 个湖泊(水库)中, 处于富营养状态的湖泊(水库)占 27.8%。总氮是富营养化的主要污染指标之一, 研究水质总氮的检测系统对预防和治理水体富营养化显得尤为重要。水质自动监测技术在国外起步较早, 在 20 世纪 70 年代, 美国、欧洲、日本等发达国家和地区先后建立了水质污染自动监测系统^[2]。后来随着科技的迅速发展, 现代尖端的微机电技术和嵌入式技术被逐渐利用到水质自动监测仪器中, 来实现自动化、智能化的数据采集、分析和处理^[3]。目前在水质监测领域比较知名的企业有美国的 HACH 公司和 YSI 公司、德国的 WTW 公司和 GIMAT 公司、澳大利亚的 GREENSPAN 公司等。然而, 目前针对总氮自动检测的仪器大多是基于光学检测原理, 存在体积大、功耗高、价格昂贵等问题, 无法满足水质的现场快速检测要求。

收稿日期: 2014-11-24; 修回日期: 2014-12-23

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2012AA040506); 国家自然科学基金资助项目(61302034, 61134010)

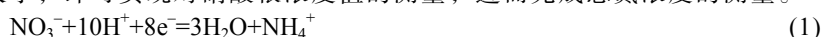
*通信作者: 佟建华 jhtong@mail.ie.ac.cn

为实现总氮检测系统的自动化、小型化,本文结合实验室前期研制的电化学硝酸根传感器和紫外-热复合消解方法,研制了一种小型化的水质总氮检测电化学传感器自动分析系统。利用顺序注射分析技术,实现水样和试剂的自动精确进样、混合,流路清洗等过程。同时,针对硝酸根传感器的工作机理以及响应电流的特征,设计、制作了低噪声、高精度的电化学检测模块。

1 总氮检测原理

总氮是指水中亚硝酸盐、硝酸盐、无机铵盐、溶解态氨以及大部分有机含氮化合物中氮的总和。总氮的检测过程一般包括水样的消解预处理和硝酸根的检测。我国国家环境保护标准规定的总氮测定方法包括碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法^[4],连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法^[5]和流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法^[6],这些方法能够比较准确地检测总氮,但是都需要高温高压消解装置以及结构复杂的光电检测系统。

本系统采用紫外-热复合预处理的方式对水样进行低温、常压消解,使水样中各种形态的氮转化为硝酸根离子,然后利用基于铜纳米簇的硝酸根传感器,对消解后水样进行电化学检测。检测过程中,硝酸根离子在铜纳米簇敏感膜的电催化作用下,产生还原电流,反应原理如反应式(1)所示^[7-8]。硝酸根离子的浓度与还原电流的大小成正比例关系,通过测量还原电流的大小,即可实现对硝酸根浓度值的测量,进而完成总氮浓度的测量。



2 系统设计

2.1 总体设计

系统主要包括微控制器模块、流路驱动模块、消解模块、电化学检测模块和人机交互模块等,系统框图如图 1 所示。系统采用 STM32F407 微控制器作为主控芯片。流路驱动模块包括多位阀和注射泵及相应的驱动电路。消解模块采用本实验室研制的消解装置,通过温度控制电路和紫外灯驱动电路实现消解预处理过程。电化学检测模块包括电压控制电路和电流检测电路。人机交互模块采用一块电容触摸屏来实现用户对系统的控制以及系统状态和检测数据的显示。

2.2 流路驱动模块

为了实现总氮的自动分析检测,在流路部分需要完成水样和试剂的自动进样、混合,水样的预处理,流路的清洗等过程。系统采用顺序注射分析技术来完成上述过程。顺序注射分析技术(Sequential Injection Analysis, SIA)是 1990 年由 Ruzicka 和 Marshall^[9]在流动注射分析技术的基础上提出的。这种方法以一个多位阀和一个可抽吸和推动液体的泵为核心部件,具有流路简单、控制方便、定量精确、重复性好和易于集成化等优点^[10]。

系统采用一个 10 通道的多位阀和一个工业级注射泵来分别作为自动分析过程中流路的切换单元和液体的定量驱动装置。多位阀和注射泵电源电压都为 24 V,而系统的供电电压为 12 V,为此,设计了一个 12 V-24 V 的 DC-DC 电路来满足多位阀和注射泵的电源要求。多位阀的转动由微控制器控制多位阀驱动电路来完成,注射泵的活动则由微控制器与其通过 RS232 串口通信来实现。

系统的流路示意图如图 2 所示,控制原理为:首先,由微控制器控制多位阀的转子旋转至水样阀位,此时多位阀连通了水样通道和注射泵通道;然后控制注射泵将一定体积的水样抽入定量环,再控制多位阀旋转至试剂阀位,连通试剂通道和注射泵通道,由注射泵再次抽入一定体积的试剂进入定量环;再将多位阀旋转到消解通道,由注射泵将定量环中的混合液体推动到消解装置中进行消解;水样消解完后再通过注射泵抽回并混合相应试剂,最终将液体推动到检测腔中进行电化学检测。

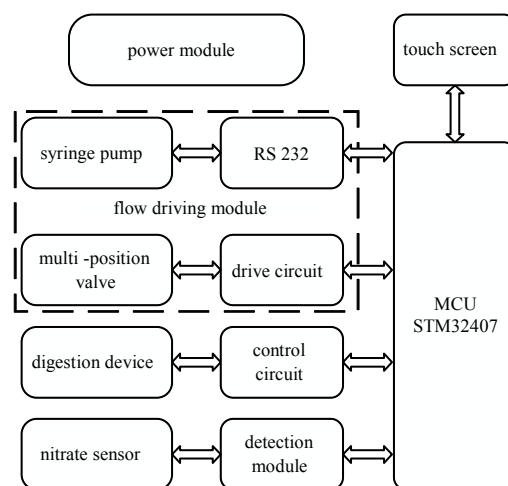


Fig.1 Block diagram of the system
图 1 系统整体框图

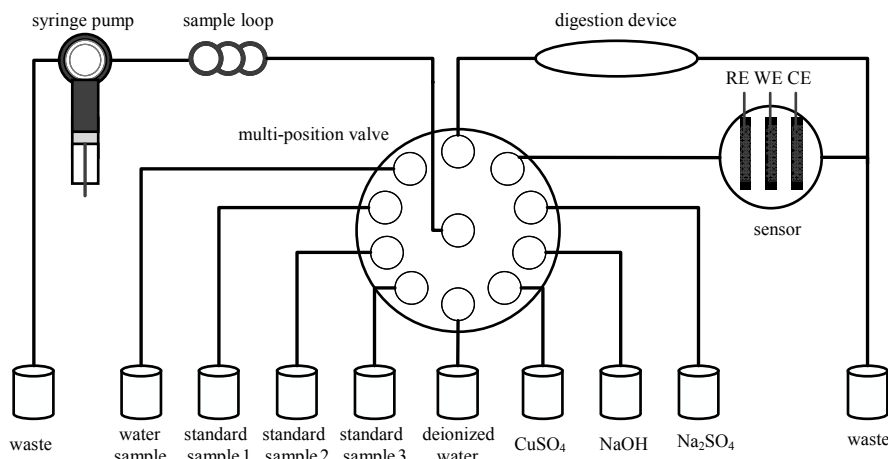


Fig.2 Flow path for automatic detection of total nitrogen

图 2 总氮自动检测流路示意图

2.3 电化学检测模块

硝酸根传感器在进行电化学检测前, 需要在工作电极上施加一定的电位进行电化学电极表面修饰。在进行电化学检测时, 需要在工作电极和参比电极之间施加从 -0.2 V 到 -0.62 V 的线性扫描电压, 扫描速率为 40 mV/s , 步进 2 mV 。整个过程的响应电流范围为 μA 量级到 mA 量级。针对硝酸根传感器的这些工作特性, 本文设计了专用的电化学检测模块。该模块主要包括电压控制电路和电流检测电路等, 其原理图如图 3 所示。

首先, 微控制器通过控制数模转换器 AD5662 输出模拟电压, 经电压控制电路转换后施加在传感器的工作电极(Working Electrode, WE)和参比电极(Reference Electrode, RE)之间, 工作电极和对电极(Counter Electrode, CE)之间会产生相应的微弱响应电流, 再由电流检测电路转换为模数转换器 AD7790 可采集的电压信号, 最后由微控制器进行数据读取和分析处理。

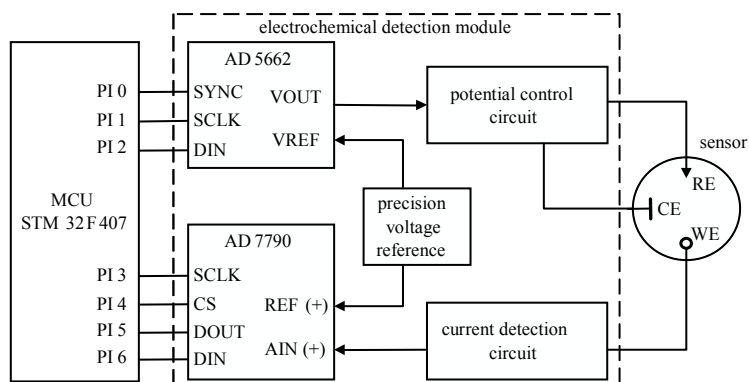


Fig.3 Principle diagram of the electrochemical detection module

图 3 电化学检测模块原理图

因为硝酸根传感器在进行线性扫描时的步进电压为 2 mV , 所以 16 位的数模转换器 AD5662 足以达到该电压分辨率的需求。AD5662 最高工作时钟速率为 30 MHz , 在 3 V 时的典型功耗为 0.35 mW , 微控制器通过三线式串行接口与其通信。由于线性扫描时的扫描速率为 40 mV/s , 硝酸根传感器的响应电流为低频信号, 因此模数转换器采用了最高采集速率为 120 Hz 的 AD7790。AD7790 是一款 16 位 $\Sigma\text{-}\Delta$ 型模数转换器, 通过在电流检测电路中配置模拟开关以及不同阻值的电流检测电阻, 即可完成对 μA 量级到 mA 量级的电流检测。

2.4 人机交互模块

为了实现友好的人机交互, 通过采用一块电容触摸屏, 并利用 STemWin 图形库, 开发了可对系统参数进行设置并显示系统状态和检测结果的界面。STemWin 图形库由 SEGGER 公司授权给意法半导体公司, 使用意法半导体的处理器则可以免费使用该图形库。该图形库独立于处理器和显示器, 适用于任何使用图形显示进行操作的应用。通过利用 STemWin 图形库的丰富资源, 即可开发出简洁、美观的人机交互界面。

2.5 软件设计

系统软件主要包括各模块的驱动程序、系统测控程序和人机交互程序。驱动程序主要包括多位阀驱动程序、注射泵驱动程序、触摸屏驱动程序、数模转换器和模数转换器驱动程序等。系统测控程序则是在各驱动程序的基础上, 用于完成流路驱动和电化学检测。人机交互程序是在触摸屏驱动程序和 STemWin 图形库的基础上, 用于实现系统控制以及系统状态和检测结果的显示。

系统的软件流程图如图 4 所示。系统上电后, 首先初始化各个模块, 然后进入主菜单界面, 通过触摸相应的图标可进入参数设置子界面或者系统状态子界面。在参数设置子界面中可设定系统的工作模式和工作步骤。在系统状态子界面中, 通过触摸启动按钮, 系统则开始进行总氮自动检测, 主要分为进样、消解预处理、电极修饰、标定、测样、计算和显示结果等过程。

3 实验数据及分析

研制的总氮检测电化学传感器自动分析系统实物图见图 5。利用该系统对硝酸根传感器的工作电极进行电化学修饰, 通过流路驱动模块将 CuSO_4 溶液注入检测腔中, 由电化学检测模块对传感器先后施加溶解电压和沉积电压, 时间分别为 200 s 和 150 s。修饰过程的电流曲线见图 6, 从图中可看出, 工作电极修饰过程中的电流范围在 1 mA~3 mA 之间。对工作电极修饰好铜纳米敏感层之后, 再通过流路驱动模块将 6 种不同浓度总氮标准硝酸钠溶液(0 mg/L, 0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 1.5 mg/L, 2 mg/L, 以 N 计)先后注入检测腔中, 利用电化学检测模块进行电化学线性扫描测试, 电压扫描范围从 -0.2 V~-0.62 V, 扫描速率为 40 mV/s, 步进 2 mV。得到的线性扫描伏安图见图 7, 从图 7 中可以看出, 还原峰电流具有很好的区分度。取还原电位为 -500 mV 时的还原峰电流与测试液中的总氮浓度做线性拟合直线, 如图 8 所示。从图中可以看出, 在总氮浓度为 0 mg/L~2 mg/L 范围内, 还原峰电流和浓度值之间的线性方程为 $y = -6.501x - 11.134$, 线性度为 0.993, 灵敏度为 $6.5 \mu\text{A}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$, 表明系统可实现对该浓度范围内总氮的自动化检测。

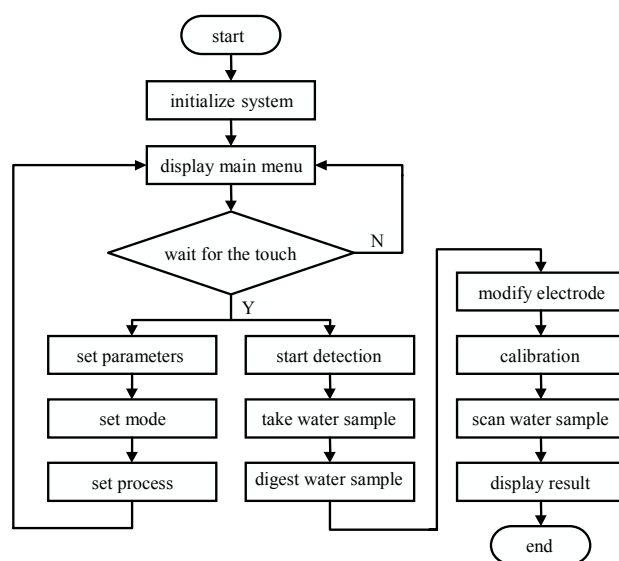


Fig.4 Flow chart of software

图 4 软件流程图

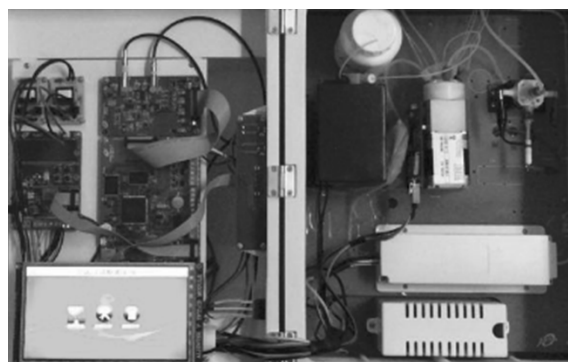


Fig.5 Photograph of the system

图 5 系统实物图

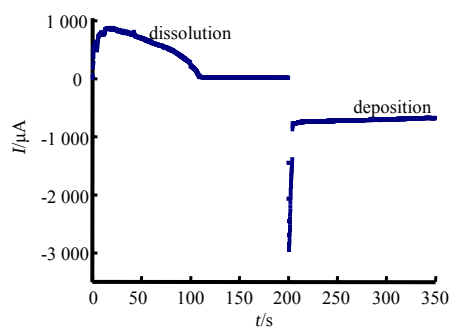


Fig.6 Electrochemical modification curve of the working electrode

图 6 工作电极电化学修饰曲线

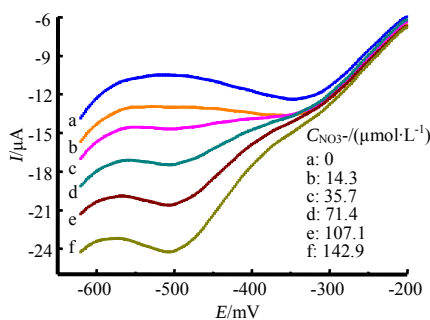


Fig.7 Linear sweep voltammograms

图 7 线性扫描伏安图

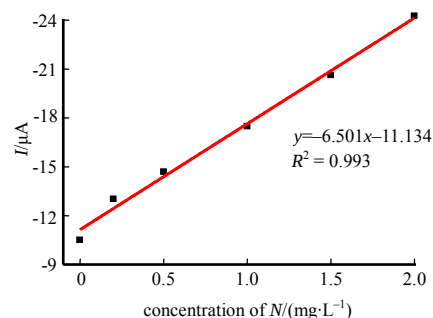


Fig.8 Linear fitting plot of current values

图 8 还原峰电流拟合直线

4 结论

基于顺序注射分析技术的流路驱动模块, 以注射泵和多位阀为核心, 能够自动完成水样和试剂的精确进样、混合, 流路清洗等过程, 其结构简单, 控制方便。针对硝酸根传感器的工作机理和响应电流特性设计的电化学检测模块能够实现工作电极的电化学修饰、线性扫描电压的施加和响应电流的检测。实验证明, 在 0 mg/L~2 mg/L 浓度范围内, 该系统对总氮的自动检测具有较高的灵敏度和较好的线性度, 能应用于水质总氮的现场快速检测。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2013 年中国环境状况公报[R]. 北京:环保部, 2014. (Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 2013 report on the state of the environment in China[R]. Beijing:MEP, 2014.)
- [2] 蒋梁中,刘桥. 国内外水质自动监测监控系统应用现状及展望[C]// 第二届环境监测仪器与现代控制技术在环境治理工程中的应用研讨会. 北京:中国仪器仪表学会环境与安全检测仪器分会, 2003:13-16. (JIANG Liangzhong, LIU Qiao. Application status and view of auto water quality supervision and monitoring system in the world[C]// The 2nd workshop on the application of environmental monitoring instruments and modern control technology in environmental improvement projects. Beijing:China Instrument and Control Society, Environment and Safety Testing Instrument Branch, 2003:13-16.)
- [3] Storey M V, van der Gaag B, Burns B P. Advances in on-line drinking water quality monitoring and early warning systems[J]. Water Research, 2011, 45(2):741-747.
- [4] 中华人民共和国环境保护部. HJ 636-2012 水质总氮的测定—碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2012. (Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. HJ 636-2012 Water quality-determination of total nitrogen-alkaline potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method[S]. Beijing:China Environmental Science Press, 2012.)
- [5] 中华人民共和国环境保护部. HJ 667-2013 水质总氮的测定—连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2013. (Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. HJ 667-2013 Water quality-determination of total nitrogen by continuous flow analysis(CFA) and N-(1-naphthyl)ethylene diamine dihydrochloride spectrophotometry[S]. Beijing:China Environmental Science Press, 2013.)
- [6] 中华人民共和国环境保护部. HJ 668-2013 水质总氮的测定—流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2013. (Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. HJ 668-2013 Water quality-determination of total nitrogen by flow injection analysis(FIA) and N-(1-naphthyl)ethylene diamine dihydrochloride spectrophotometry[S]. Beijing:China Environmental Science Press, 2013.)
- [7] Thiago R LC Paixão, Juliana L Cardoso, Mauro Bertotti. Determination of nitrate in mineral water and sausage samples by using a renewable in situ copper modified electrode[J]. Talanta, 2007, 71(1):186-191.
- [8] 李洋, 孙楫舟, 边超, 等. 基于铜纳米簇的硝酸根微传感器的研究[J]. 分析化学, 2011, 39(11):1621-1628. (LI Yang, SUN Jizhou, BIAN Chao, et al. Electrodeposition of copper nano-clusters at a platinum microelectrode for nitrate determination[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(11):1621-1628.)
- [9] Ruzicka J, Marshall G D. Sequential injection: A new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays[J]. Analytica Chimica Acta, 1990, 237(2):329-343.
- [10] 刘学著, 方肇伦. 顺序注射分析及其应用[J]. 分析科学学报, 1999, 15(1):70-78. (LIU Xuezhong, FANG Zhaolun. Sequential injection analysis and its applications[J]. Journal of Analytical Science, 1999, 15(1):70-78.)

作者简介:



李 恒(1989-), 男, 四川省内江市人, 在读硕士研究生, 主要研究方向为生化微传感器系统、传感器信号检测等. email: lih1212@163.com.

夏善红(1958-), 女, 北京市人, 博士生导师, 研究员, 主要研究方向为水环境监测传感器、电场传感器、微传感集成芯片系统、微纳制造技术等.

李 洋(1985-), 男, 河南省信阳市人, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为生化微传感器、微电子机械系统等.

佟建华(1973-), 男, 吉林省长春市人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为生化微传感器、微电子机械系统、微流控技术等.

边 超(1978-), 女, 河南省安阳市人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为生化微传感器、微电子机械系统等.