

文章编号: 2095-4980(2015)05-0805-05

基于紫外热消解的小型自动化总磷检测系统

宋 钰^{a,b}, 边 超^{a*}, 李 洋^a, 李 恒^{a,b}, 孙楫舟^a, 佟建华^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: 该文面向水环境污染及检测重要指标总磷检测系统的开发, 优化小型水样消解预处理系统, 研究磷酸盐电化学检测方法, 实现一种小型自动化总磷检测系统。该检测系统由消解单元和检测单元组成。经优化该系统在 254 nm 波长紫外光、相对低的消解温度(80 ℃)、无需添加强氧化剂的情况下, 对总磷系列标准溶液的平均消解效率为 82%。总磷检测单元采用金工作电极, 基于磷钼酸还原反应原理的电化学检测方法, 采用线性扫描伏安法对总磷的浓度响应特性进行检测。结果显示该电极对磷酸根溶液在 0.1 mg/L~1.0 mg/L 浓度范围内有线性电流响应, 灵敏度达到 1.477 0 $\mu\text{A}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$, 线性相关系数为 0.993 3。该检测系统具有较高的准确性, 检测偏差控制在 20%以内。研究结果表明, 研制的自动化总磷检测系统具有小型化、功耗低、消解效率高、无需强氧化剂的特点, 将有望用于总磷的在线监测。

关键词: 总磷; 紫外热消解; 电化学检测; 线性扫描伏安法

中图分类号: TN247; TP212.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.11805/TKYDA201505.0805

Small automatic total phosphorus testing system based on ultraviolet digestion

SONG Yu^{a,b}, BIAN Chao^{a*}, LI Yang^a, LI Heng^{a,b}, SUN Jizhou^a, TONG Jianhua^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: The development of small total phosphate testing system and the study of phosphate electrode are proposed in order to optimize the pretreatment system of small water sample digestion. Digestion is performed for each electrode before testing. A digestion pretreatment system for water treatment based on ultraviolet photo-catalytic method is optimized. A 254 nm wavelength UV light is used in this system, and gold is selected as sensing material. The volume of digested water sample or actual sample is measured. These electrodes are applied to detect total phosphorus concentration in water samples from lake. The experiment results demonstrate that the system shows high sensitivity in the concentration range of 0.1 mg/L–1.0 mg/L ($R^2=0.993\ 3$) and a low detection limit (0.1 mg/L) in the slope around 1.477 0 $\mu\text{A}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$. The proposed total phosphate testing system bears the characteristics of small size, low power consumption, high digestion efficiency and has no need of strong oxidizing agent, which is expected to be used for online-monitoring of total phosphorus.

Key words: total phosphorus; ultraviolet thermal digestion; electrochemical detection; Linear Sweep Voltammetry

2014 年 6 月, 中国环保部发布的 2013 年《中国环境状况公报》显示^[1]: “2013 年, 监测的 26 个国控重点湖泊(水库)中, I~III类、IV~V类和劣 V 类水质的湖泊(水库)比例分别为 71.7%、19.3%和 9.0%。主要污染指标为总磷和化学需氧量”。氮、磷等营养物质浓度的升高, 学者们认为是藻类大量繁殖的原因。近年来一些学者提出磷为水体富营养化主要的污染指标, 而水体中的过量磷主要来源于肥料、农业废弃物和城市污水。总磷是反映水体受污染程度和水体富营养化程度的重要指标之一^[2], 因此水体中总磷的检测对于监测水体的富营养化程度具有重要的意义。

收稿日期: 2015-01-05; 修回日期: 2015-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.61372053); 国家 863 计划资助项目(No.2012AA040506)

*通信作者: 边 超 cbian@mail.ie.ac.cn

目前,我国水环境监测技术与国外相比还有很大的差距。我国水质监测站大部分依靠进口,仪器设备庞大,价格昂贵,布局分散。我国水质监测仍以人工采样和实验室分析为主,监测范围小,效率低,成本高。由于污染源来自于水域的各个角落,很容易出现漏检。因此迫切需要建立和发展大面积、低成本的现场、快速、便携的监测系统,实现对污染的及时监测与有效控制,从而为开展水环境监控及预警提供技术支撑。本文研究并优化了一种小型自动化总磷检测系统,主要介绍该传感器的工作原理、系统的硬件系统和软件系统的设计、标定方法、以及对标准样品和实际水样的检测,在 0.1 mg/L~1.0 mg/L 浓度范围内,检测系统表现出与商业化检测仪一致的实验结果。

1 总磷检测原理及关键技术

1.1 总磷的消解预处理

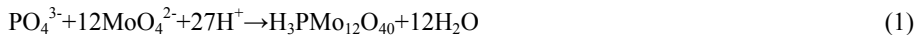
总磷检测分为 2 个步骤:第一步是消解预处理,将各种形式的磷转化为磷酸盐磷($\text{PO}_4\text{-P}$);第二步是检测磷酸盐的浓度。水样的消解预处理过程对总磷的检测非常关键:一方面,它决定水体中含磷物质能否完全转化为磷酸盐,直接影响总磷检测的准确性;另一方面,本研究中使用以金-铂电极传感器作为消解后水样中磷酸盐浓度的检测手段,水样消解的过程及产物直接决定磷酸盐传感器的测试溶液环境。针对本文研究,理想的水样消解方案需满足两方面的要求:首先,消解方案必须有足够高的效率,以保证绝大部分(>80%)的含磷有机物都能够转化为磷酸盐;其次,要求消解系统每次的消解效率一致性良好,即每批溶液的消解效率一致,或在某个区间内趋于稳定。

国标方法检测总磷采用热消解方法,需要使用强氧化剂过硫酸钾,于 120 °C 密闭加热 30 min。消解装置功耗高,并且使用的强氧化剂会对环境造成二次污染。近几年来,采用紫外辅助热消解来提高消解效率,加快消解速度的方法不断被人们采用^[3-5]。本文探索在没有添加强氧化剂过硫酸钾的情况下,总磷的紫外辅助热消解预处理,以提高消解预处理系统的消解效率,降低系统功耗,并不会对环境造成二次污染。紫外光选择 254 nm 波长,温度控制在 80 °C,时间 30 min。

1.2 总磷消解后磷酸盐的检测

目前,磷酸盐的检测方法主要有分光光度法、化学发光法、光纤传感法、电化学检测法等。其中应用最广泛的是分光光度法,它也是国家标准采用的总磷检测方法^[6],通过采用分光光度计测量溶液在 700 nm 处的吸光值,计算得到磷酸盐离子的浓度。

采用分光光度法检测磷酸盐,虽然测量的精确度和准确度都比较高,但是它通常需要大型的光学仪器,操作过程复杂;化学发光法相对比较简单,但是它容易受到阳离子和其他阴离子的干扰,选择性较差;光纤传感法检测磷酸盐操作简便,检测灵敏度较高,不受外界电磁干扰;电化学检测方法具有较高的灵敏度和检出限制,可以实现浓度范围很宽的检测^[7-9]。磷酸盐检测的电化学方法,利用磷酸盐与钼酸盐的混合溶液在酸性条件下发生式(1)中的络合反应,生成的磷钼杂多酸络合物 $\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})^3-$ 在惰性电极上的氧化还原性质,根据其氧化还原电流来间接测定溶液中的磷酸盐含量。



由反应式(1)可以看出,酸性条件是反应发生的必要条件。然而,当溶液中的氢离子(H^+)浓度过高时,此时氢离子的还原电流可能会淹没磷酸盐离子还原电流的信号。在测试过程中,需要选择恰当 pH 值的支持液。

2011 年,Justyna Jońca 等人利用钼金属的阳极氧化制备钼酸钠,并使用金电极对磷钼酸络合物进行检测,该方法检测下限为 0.12 μM (1 $\mu\text{M} = 10^{-6}$ mol/L),检测的平均误差为 2.2%^[10]。该方法避免了液态样品的加入,验证了海水中磷酸根自动化检测的可行性。本系统采用金工作电极检测磷钼酸络合物,计算磷酸盐离子的浓度。

2 系统设计与优化

2.1 系统硬件结构及工作原理

本文设计的小型自动化总磷检测系统,采用紫外辅助热消解方法,将水中各种形式的磷,在一定的温度和紫外光的作用下转换为无机态的磷酸盐;采用金工作电极通过线性扫描伏安法检测水样浓度。总磷检测系统的硬件设计,主要分为流路控制单元、温度控制单元和紫外灯控制单元、检测单元。总磷检测系统的自动化流程示意图如图 1 所示。

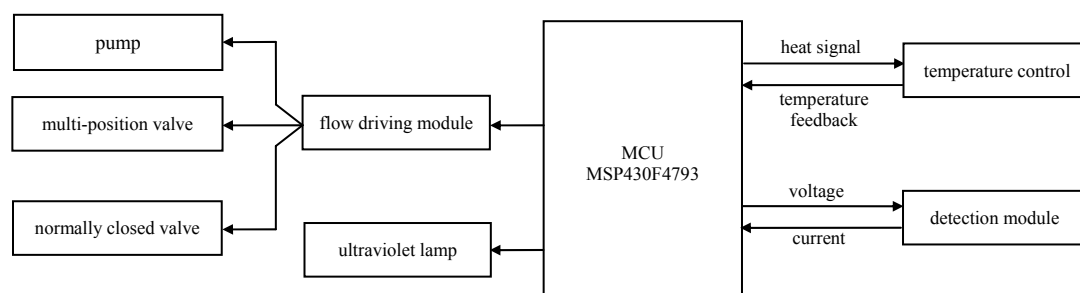


Fig.1 Schematic diagram of the automatic total phosphorus testing system

图1 自动化总磷检测系统的示意图

为了便于自动化集成,总磷传感单元结构采用五通器结构。其测试腔内有1个金工作电极、1个铂对电极和1个银-氯化银参比电极。测试腔入口和出口与管道相连接,测试腔内的待测水样体积为100 μL 。采用基于磷钼酸还原反应原理的电化学检测方法,检测磷酸盐的含量,得到总磷含量,以每升水样含磷毫克数计量。

总磷检测系统的主控单元采用美国德州仪器(TI)公司生产的低功耗MSP430F4793单片机^[11-12];流路控制单元主要由微量泵、隔离阀和多位阀组成;温度控制单元,主要由加热片和热电偶构成;紫外灯控制单元可以控制紫外灯的开关;检测单元,主要由I/U转换电路组成。所有的控制单元都由单片机来实现控制,通过单片机的I/O口或者串口控制。

2.2 系统软件设计

系统总体流程框图如图2所示,系统从功能定义上分为3个部分:消解水样、电极定标、水样测试。

3 结果与讨论

3.1 对总磷标准试剂的消解性能测试

选用不同浓度的有机磷甘油磷酸钠作为总磷的标准试剂,考察研制的小型自动化总磷消解预处理检测系统的消解效率。总磷的浓度(以磷计)分别为0.1 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L、0.7 mg/L。消解条件为:紫外光波长254 nm,温度80 $^{\circ}\text{C}$,时间30 min,不加入强氧化剂过硫酸钾。实验采用国标中的分光光度法对消解后的溶液中的磷酸盐浓度进行测试。取45 μL 消解后的溶液,加入5 μL 抗坏血酸溶液,混合均匀后显色15 min,然后利用分光光度计测量700 nm处的吸光值。国家标准测试方案中指出:在一定的浓度(≥ 0.1 mg/L的磷酸盐)以上,用紫外分光光度计测试的吸光值与磷酸盐的浓度呈现很好的线性关系。因此,可以通过测量每批溶液的紫外分光光度值来推导对应溶液中总磷的浓度。

如图3(a)所示,消解后的溶液,在700 nm处的吸光值与总磷的浓度呈线性关系 $y=0.403x+0.003$,且具有很好的线性度($R^2=0.9960$)。说明在选定的实验条件下,研制的小型自动化总磷消解预处理系统对不同浓度的总磷标准试剂具有较为一致的消解率。

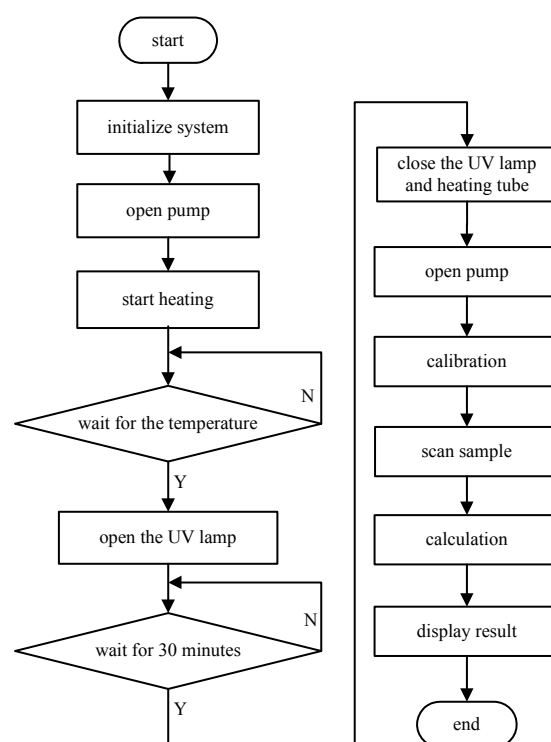


Fig.2 Flow chart of the automatic total phosphorus testing system

图2 自动化总磷检测系统的流程图

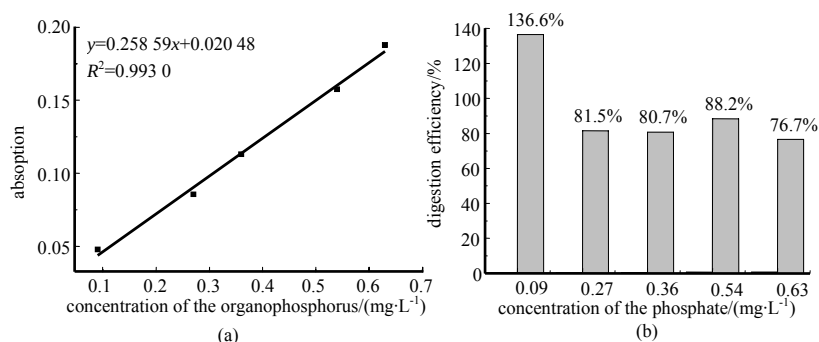


Fig.3 (a) Linearity curve between organophosphorus concentration and absorption, (b) Digestion efficiency

图3 有机磷浓度-吸光值曲线(a)和紫外-热辅助系统消解效率图(b)

进一步计算研制的消解系统对总磷的消解率。以无机磷酸盐离子的吸光值为基准,得到不同浓度总磷溶液完全消解时的吸光值,并与实际测量的吸光值做比较,从而计算出系统的消解率,结果如图 3 所示。由于实验所用分光光度计对磷酸盐的最低检出浓度为 0.1 mg/L,在 0.1 mg/L 处存在较大误差,因此 0.1 mg/L 总磷的消解率不计入平均消解效率。计算得到研制的小型自动化总磷消解预处理系统对总磷溶液的平均消解率为 82%。

3.2 对实际水样总磷的消解性能测试

为考察研制的小型消解预处理检测系统对实际水样中总磷的测试性能,取实际水样测试,并与具有水质检测资质的测试机构的测试结果进行比对。在江苏省某地的湖泊及河道分别取水样,标记为水样 1、水样 2 和水样 3,并对 3 个水样分别进行分样,所分水样一部分送至谱尼测试科技股份有限公司测试,另一部分水样使用研制的小型自动化总磷检测系统消解预处理,并结合紫外分光光度法测试验证消解性能。

表 1 总磷消解单元消解后测试结果与水质检测机构测量水样结果对比

Table 1 Detection comparison of digestion module with testing organization

natural sample	[PO ₄ ³⁻] mg/L by PONY	[PO ₄ ³⁻] mg/L by digestion pretreatment system	deviation/%
1#	3.40	3.40	-0.09
2#	4.98	5.32	-6.41
3#	0.94	1.16	-19.09

从表 1 可以看出,采用研制的系统对实际水样中的总磷进行消解测试,测试结果与具有相关资质机构的测试结果具有很好的相关性,偏差在-0.09%~-19.09%之间。结果表明本文研制的小型自动化总磷检测系统能够用于实际水样中总磷的消解。

3.3 总磷检测单元的性能测试

用电化学分析仪(Gamry Reference 600)测试研制的总磷电化学传感电极,对 3 种不同浓度的标准磷酸盐溶液(0 mg/L, 0.2 mg/L, 0.3 mg/L, 以磷计)进行线性电压扫描测试,测得曲线在 220 mV 电位处检测出电化学还原峰。在还原电位处,对还原电流与溶液浓度进行线性相关性分析,结果如图 4 所示,电化学分析仪测试结果表明,总磷电化学传感电极对磷酸盐的测试灵敏度为 0.76 $\mu\text{A}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 。

用总磷电流检测单元,对 5 种不同浓度的磷酸盐溶液(0 mg/L, 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.3 mg/L, 0.4 mg/L, 以磷计)进行线性电压扫描测试,取还原电位 220 mV 进行分析,标定曲线如图 5 所示。

实验结果表明,所研制的总磷电化学检测单元对比电化学分析仪对磷酸根的检测,表现出更好的灵敏度(1.48 $\mu\text{A}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$),并均具有好的线性度($R^2=0.993\ 3$)。研制总磷检测单元与电化学分析仪检测得到的电流值存在一定的偏差,这一偏差应该与检测模块的电流计算方式以及扫描电位的施加方式有关,可以通过对标准溶液标定计算进行消除。采用该系统对 0.4 mg/L, 0.3 mg/L 的磷酸盐溶液进行检测,偏差在 20%以内。说明研制的电化学电流检测单元能够对衡量总磷浓度的磷酸盐产生的微弱电化学电流响应信号进行检测。

4 结论

本文研制的小型自动化总磷检测系统,采用紫外辅助热消解,消解温度从国标规定的 120 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 80 $^{\circ}\text{C}$,且无需使用强氧化剂过硫酸钾;检测单元采用金工作电极,采用线性伏安扫描法对总磷的浓度进行检测。该系统具有功耗低、易用性强、操作简单、绿色环保等特点,实现了流路单元、检测单元的自动化控制,对于实现总磷检测系统的小型化,并实现总磷的在线检测具有重要的意义。

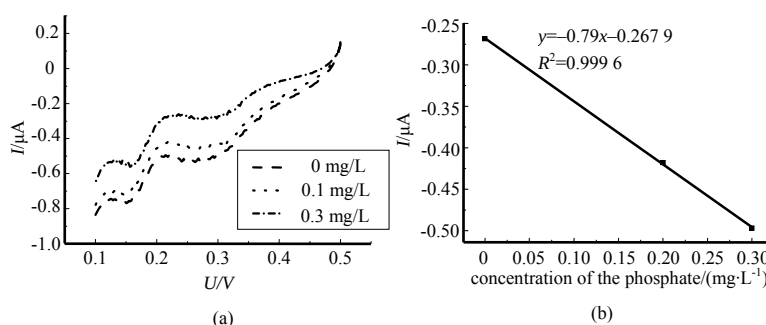


Fig.4 (a) Linear sweep voltammetry for phosphomolybdate complex at different concentrations from 0 mg/L to 0.3 mg/L; (b) differential current density vs. concentration achieved from voltammograms presented in (a).

图 4 电化学分析仪对不同浓度总磷的(0,0.1,0.3 mg/L)的线性扫描电压曲线(a)和标定曲线(b)

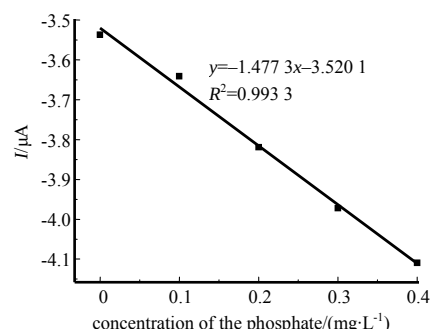


Fig.5 Calibration curve of detection module
图 5 总磷电化学传感电极电流检测模块对 5 种不同浓度磷酸盐的标定曲线

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] 国家环境保护总局. GB3838-2002 地表水环境质量标准[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2002. (State Environmental Protection Administration. GB3838-2002 Surface water environmental quality standards[S]. Beijing:China Environmental Science Press, 2002.)
- [3] Serpone N, Texier I, Emeline A V, et al. Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO_2 /water interfaces in the presence of prominent hole scavengers[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 136(3):145-155.
- [4] HUANG Xiaolan, ZHANG Jiazhong. Neutral persulfate digestion at sub-boiling temperature in an oven for total dissolved phosphorus determination in natural waters[J]. Talanta, 2009, 78:1129-1135.
- [5] Aminot A, K  rouel R. An automated photo-oxidation method for the determination of dissolved organic phosphorus in marine and fresh water[J]. Marine Chemistry, 2001, 76(1):113-126.
- [6] 国家环境保护总局. GB11893-1989 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社, 1989. (State Environmental Protection Administration. GB11893-1989 The water determination of total phosphorus in ammonium molybdate spectrophotometric method[S]. Beijing:China Environmental Science Press, 1989.)
- [7] BAI Yin, TONG Jianhua, BIAN Chao, et al. Fabrication and characterization of cobalt nanostructure-based microelectrodes for phosphate detection[J]. Key Engineering Materials, 2011, 483:559-564.
- [8] Jung W, Jang A, Bishop P L, et al. A polymer lab chip sensor with microfabricated planar silver electrode for continuous and on-site heavy metal measurement[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2011, 155(1):145-153.
- [9] Kr  ckel L, Lehmann H, Wieduwilt T, et al. Fluorescence detection for phosphate monitoring using reverse injection analysis[J]. Talanta, 2014, 125:107-113.
- [10] Jo  nca J, Le  n Fern  ndez V, Thouron D, et al. Phosphate determination in seawater: toward an autonomous electrochemical method[J]. Talanta, 2011, 87:161-167.
- [11] SONG Z, BIAN C, TONG J, et al. Development of a portable total nitrogen detection system based on microelectrodes[J]. Journal of Nanoengineering and Nanosystems, 2013, 228(1):46-51.
- [12] DENG B L, TONG J H, BAI Y, et al. Development of a portable phosphate detection system using cobalt based microelectrodes[J]. Key Engineering Materials, 2012, 503:249-254.

作者简介：



宋 钰(1990-), 女, 山东省德州市人, 在读博士研究生, 主要研究方向为生化微传感器系统、水质检测等.email:songyu1990@126.com.

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.

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.

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.

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.

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.

孙楫舟(1981-), 男, 吉林省吉林市人, 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.