

基于 Android 平台的便携式痕量重金属离子检测仪的研制

黄善洛^{1,2} 金妍¹ 郭慧¹ 蔡奇^{1,2} 杜晓薇^{1,2} 金庆辉^{*1} 赵建龙¹

¹(中国科学院上海微系统与信息技术研究所传感技术联合国家重点实验室,上海 200050)

²(中国科学院大学,北京 100049)

摘要 基于 Android 平台,设计了一种用于痕量重金属离子检测的便携式电化学分析检测仪。仪器输出电压范围为-3~3 V,精度为 0.1%,分辨率<1 mV;电流检测范围为-10~10 mA,精度为 0.1%,最小分辨率为 10 pA,已达到普通电化学分析的要求。借助 Android 智能设备在人机交互方面的优势,仪器设有专业检测模式与快速检测模式,简化了复杂的电化学检测分析过程,可同时满足专业用户与普通用户的操作需求。使用本仪器,并结合商品化的电极对 Cu, Cd, Pb 及 Hg 等常见的重金属离子进行了初步检测,线性范围、重复性及结果准确度方面都获得了满意的结果。

关键词 Android 平台; 便携式; 重金属离子; 电化学分析仪

1 引言

随着社会工业的发展,环境污染问题越显严峻^[1],其中重金属污染是最主要且危害较大的一种,土壤、水体等与人类发展密切相关的资源会受到重金属离子的严重污染^[2,3]。另外,在食品安全领域,重金属离子也是主要的监测对象之一^[4,5],及时有效地检测重金属离子能有效保证人们的生命健康安全^[6,7]。

目前,重金属检测领域已发展出许多方法^[8],包括原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光度法(AFS)、电感耦合等离子体质谱分析技术(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、电化学分析法、高效液相色谱法(HPLC)、酶抑制法、免疫分析法^[9]和生物传感器法等,这些方法在原理、检测灵敏度、仪器成本、体积及适用范围等方面各不相同。其中,电化学分析方法的测量信号是电导、电位、电流和电量等电信号,不需要分析信号的转换就能直接记录,电化学分析的仪器装置可以做到简单小型化^[11],易于实现自动化和连续分析,因而是一种公认的快速、灵敏、准确的痕量分析方法^[12,13]。重金属检测未来的趋势将朝着微型化、集成化、自动化及智能化的方向发展^[14,15],电化学分析方法能很好地迎合这种趋势,近年来,已有很多相关研究致力于实现多种重金属同时检测的便携式快速检测仪器,并且取得了一定成果^[16,17]。

本研究基于电分析化学的基本原理,研究设计了一种便携式的痕量重金属分析检测仪,结合广泛普及的 Android 智能设备,设计了人性化、智能化的应用程序,将专业复杂的检测过程简洁高效化。利用本仪器对实际水样进行初步检测,并获得了满意的结果。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Cu, Cd, Pb 和 Hg 标准溶液(1 g/L, 国家标准物质网); Ag/AgCl 电极(3 mol/L KCl, 上海辰华仪器公司); 玻碳电极(上海辰华仪器公司); 金电极(上海辰华仪器公司); 铂丝电极(上海辰华仪器公司); Android 智能设备(韩国 Samsung 公司); 0.01 mol/L HCl; 醋酸-醋酸钠缓冲液(pH 4.5)。

2015-03-16 收稿; 2015-05-19 接受

本文系国家 863 计划项目(No. 2014AA06A506) 国家科技支撑计划(No. 2012BAK08B05) 以及上海市项目(No. 14DZ2294600) 资助

* E-mail: jinqh@mail.sim.ac.cn

2.2 仪器设计

本仪器的基本原理是基于电化学检测中的差分脉冲溶出伏安法,设计方案是以 Android 智能设备为平台,通过蓝牙无线通信的方式对自行设计的检测前端设备进行操作控制。用户的操作及数据的反馈显示全部在 Android 智能设备上完成,并通过无线通信的手段对检测前端设备进行控制,最终由检测前端负责驱动电极的工作并采集数据返回至智能设备。

整个检测系统的简单工作原理如图 1 所示,主要分为两部分:检测前端设备与 Android 智能设备,分别对应系统的硬件部分与软件部分。3 个起传感作用的电极连接到检测前端设备上,并浸入待测溶液中;检测前端设备负责驱动电极工作并采集数据,然后通过无线方式与 Android 智能设备建立连接;Android 设备面向用户,接受用户操作进而控制检测前端设备工作,并接收数据,绘制显示出曲线反馈给用户,还提供数据的保存管理等功能。

2.3 性能指标

对于电化学仪器,最主要的性能指标包括电极控制电压精度、电流检测精度以及检测下限浓度。本仪器的这几项性能指标:电极控制电压范围 $-3 \sim 3$ V,精度为 0.1%,分辨率 < 1 mV;电流检测范围 $10 \sim 10$ mA,精度为 0.1%,最小分辨率为 10 pA;可实现 Cu, Cd, Pb 和 Hg 的检测,使用商品化的电极,检测下限可达 $10 \mu\text{g/L}$ 。

仪器的各项指标已能达到普通电化学分析的要求,配合商品化的电极即可完成常规检测。

2.4 检测前端设备设计

检测前端设备的硬件电路框图主要结构如图 2A 所示,以微控制器(Microcontroller unit, MCU)为中心,搭建模数转换器(Analog to digital converter, ADC)与数模转换器(Digital to analog converter, DAC),以及无线通信模块,再通过 ADC 与 DAC 分别与恒电位电路及数据采集电路进行连接,实现 MCU 精确控制整个系统协调工作的功能。电化学分析所需的电压波形由 MCU 控制 DAC 驱动恒电位电路产生,测量采用三电极体系,其连接电路与待测样品溶液,是系统中最关键的传感器件。

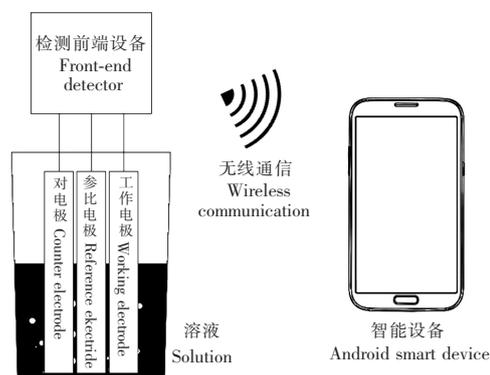


图 1 检测系统原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the detection system

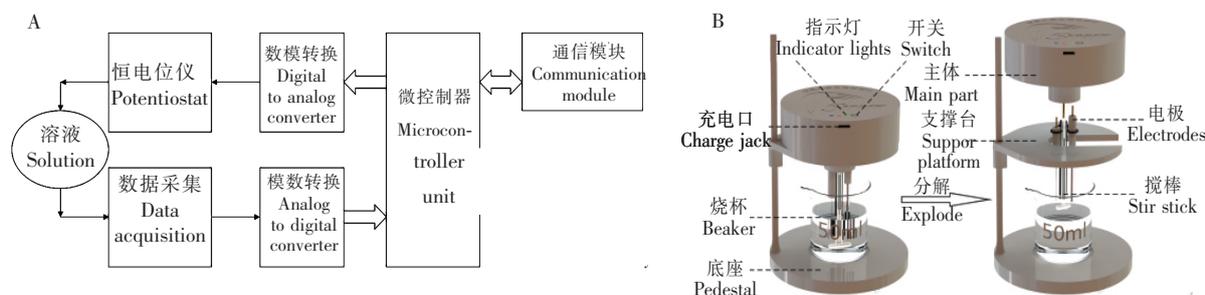


图 2 检测前端设备电路框图(A)及其外观(B)

Fig. 2 Circuit block diagram (A) and exterior (B) of front-end detector

MCU 采用了美国 Texas Instruments(TI)公司的 MSP430 系列单片机,型号 MSP430F5438,特点是超低功耗,同时具有快速的信号处理能力,片上自带丰富的外设,包括 12 位的 ADC,典型工作频率为 8 MHz 或更高,很适合便携式设备应用场合;DAC 采用了 TI 的 DAC8831,16 位精度,可实现 bipolar 输出,最大输出为正负供电电压,一般情况下,分辨率可至 0.1 mV;无线通信模块采用 CSR 的 BC04 蓝牙芯片,基于串口模式工作,速率为 1 kB/s 或更高。

为满足便携的目的,检测前端设备的整体尺寸控制在 $\Phi 12 \times 20$ cm 的圆柱空间内,如图 2B 所示,主

要包括放置烧杯的底座、可上下调节的支撑平台及可自由取放的检测仪主体。检测仪主体内部安装有电路板和锂电池;外部留有指示灯、电源开关与充电接口;底部安装有搅拌装置并留有安插检测电极的槽孔,可方便地安装卡紧电极。底座上留有凹坑,可匹配放置 10, 25, 50 和 100 mL 的烧杯。使用时根据需求选择合适的烧杯,将安插好电极的检测仪主体放置在支撑平台上,并调节高度至合适位置,即完成准备工作。

2.5 Android 应用程序设计

本仪器利用了 Android 设备作为整个检测系统的一部分,从而使得额外需要的硬件能最大程度上被精简,用户的操作全部在 Android 设备上完成,包括对检测前端设备的控制、图形曲线的查看以及对数据的管理等。

应用程序做到了兼顾专业用户与普通用户,不仅提供了图形曲线查看、处理、管理和分析等专业功能,也提供了易于操作的向导功能,可以指导普通用户按步骤操作来获得检测结果。在专业模式下用户可以设置溶出伏安法的具体参数,并实时观察电极反应电流情况,对于已获得的检测数据可进行复制、删除和导出等常规管理操作,也可进行进一步去除基线、平滑去噪等处理,另外也提供了标准曲线生成功能,用户可直接对获取的数据进行线性拟合,并根据拟合曲线来自动计算样品浓度结果。向导模式则隐藏了具体的检测原理和中间数据,将繁杂的电化学检测过程简化为普通的操作步骤,用户只需按照向导提示,完成从准备基底缓冲液、样品添加预检测、加标检测到最后选取数据获得检测结果几个简单步骤就可完成一次完整的检测任务,而无需具备相关的电化学知识,从而降低了仪器的使用门槛。向导模式实际采用的是改进的标准加入法进行样品的检测,其特点为样品被分为两次添加,主要是为了提高检测准确性,第一次添加后需进行预检测,预检测得到的数据主要有两个用途:(1)用于程序在后台计算中作为基线使用;(2)用于预估浓度并自动设置加标检测需使用的标准溶液浓度和体积。加标检测步骤则是基于常规的标准加入法原理,最少只需进行 2 次加标检测即可计算结果,因此整个检测任务所需最少时间可以控制约 10 min。

2.6 远程数据中心建立

依托 Android 智能设备平台的优势,可方便地进行数据的上传与共享。为此搭建了初步的远程服务器数据库,服务器基于 Windows + IIS + ASP + Access 方案搭建。仪器在联网状态下自动将检测数据上传,同时包括地理位置、天气状况等附加信息。通过这种分布使用的仪器+服务器数据中心的模式以期建立较为完善的水质数据库,从而达到更为便捷地管理和获取水质数据的目的。

3 结果与讨论

3.1 扫描电压生成

电化学分析仪器最基本的功能是能产生稳定的恒电位波形,本仪器采用 MCU 控制 DAC 的方法产生数字波形。DAC 为 16 位精度,在输出电压范围为 $-3 \sim 3$ V 的情况下,最小分辨率低于 0.1 mV,可以很好满足差分脉冲溶出伏安法对电压波形的需求。图 3 为生成的阶梯扫描电压叠加脉冲电压的波形,阶梯周期为 200 ms,步进高度为 5 mV,脉冲宽度 50 ms,高度 50 mV。在实际工作中,仪器产生的电压波形稳定,不受电化学反应过程的影响,从而保证检测的可靠进行。

3.2 电化学反应电流采集

图 4 为仪器采集的典型电流-电压图,电流在特定位置将出现峰值,其中峰值的位置,即所对应的电压值,与具体的离子种类对应,如 Cu 的峰电位约为 0 V, Cd 约为 -0.75 V, Pb 约为 -0.5 V, Hg 约为 0.6 V,因此根据峰所处位置可判断离子类

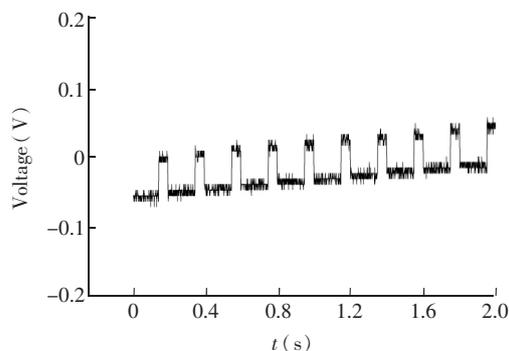


图 3 生成的阶梯扫描电压叠加脉冲电压的波形

Fig. 3 The generated step scan wave with impulse voltage

型; 而对应的峰值高度, 即电流值, 与离子浓度成正比, 读取电流值, 使用标准曲线法或标准加入法即可计算出离子的浓度。

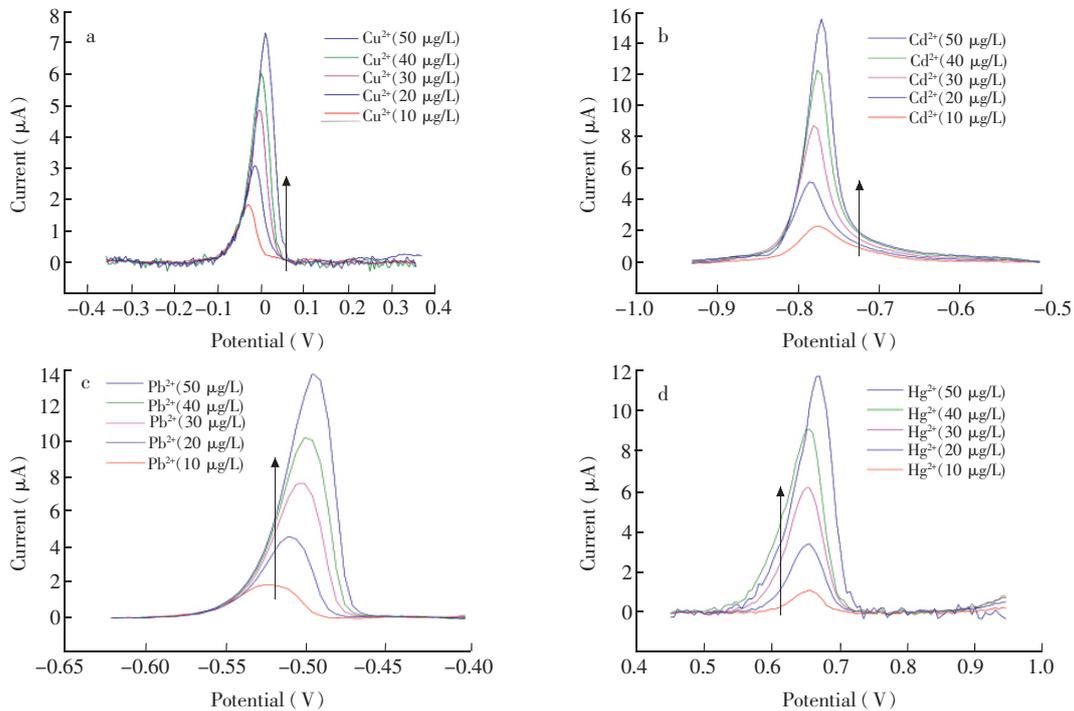


图 4 常见重金属离子电流-电压曲线图

Fig. 4 $I-V$ curve graphs of some kinds of heavy metal ions

3.3 检测过程智能简便程度

传统的电化学仪器普遍存在界面不友好, 操作复杂等问题, 一般只面向具有相关知识背景的用户使用, 用户需自行对检测数据进行后续处理才能得到最终需要的结果。本仪器充分利用了 Android 智能设备的优势, 简化了整个检测过程, 即使是不具备任何相关知识的用户, 也可依照应用程序的向导提示, 逐步完成简单的检测工作, 最少只需进行两次标准溶液加入法检测, 即可获得待测样品中目标重金属离子的最终检测结果。检测结果以条状图加文字标注的形式展示, 方便用户进行查看。

3.4 线性度和重复性

使用本仪器, 结合未修饰的玻碳电极分别对 Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 进行了测试, 并结合金电极对 Hg^{2+} 进行了测试, 结果如图 5 所示, Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的电流 (I)-浓度 (C) 线性拟合曲线方程及其线性相关系数表 1 所示。

表 1 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的电流 (I)-浓度 (C) 线性拟合曲线方程及其线性相关系数

Table 1 Current-concentration ($I-C$) linear fitting function and linear correlation coefficient

重金属离子 Heavy metal ion	线性拟合曲线方程 Linear fitting function	线性相关系数 Correlation coefficient
Cu^{2+}	$C = 22.94929I - 29.86989$	0.9972
Cd^{2+}	$C = 8.28005I - 7.16805$	0.9977
Pb^{2+}	$C = 7.46610I - 6.70078$	0.9989
Hg^{2+}	$C = 26.31549I - 30.32278$	0.9969

由表 1 可见, 使用常规未修饰的商品化电极对上述几种重金属离子进行检测, 均获得了良好的线

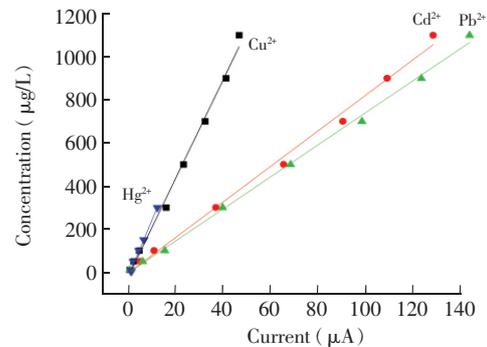


图 5 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 线性度检测结果

Fig. 5 Linearity result of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Hg^{2+}

性度,并且检出限都能达到 10 $\mu\text{g/L}$ 或更低。

使用本仪器分别对上述几种重金属离子分别进行重复性检测,具体操作为对 50 $\mu\text{g/L}$ 含单一离子的标准溶液重复检测 5 次,计算峰值的相对标准偏差分别为 2.7%、3.0%、2.2%、2.6%,这 4 种重金属离子都有良好的重复性。

3.5 实际水样检测

上述的线性度和重复性实验是针对已知浓度的标准溶液采用标准曲线法进行测定的,对于实际的水样检测,由于电极间电化学参数存在差异,样品中其它物质的干扰,环境温度及人为操作误差等因素的影响,每次测定所获得的标准曲线不一定相同,即使同一电极在间隔较长的时间后测定的标准曲线也可能与之前不一致,因此标准曲线法只用于线性度和重复性的测定或用于样品较多但精度要求低的检测场合。为提高实际水样的检测精度,这里使用改进的标准加入法对某电镀厂废水分别进行了 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 测定,并与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)的测定结果进行对比,结果如表 2 所示。

表 2 实际电镀厂废水水样 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 的检测结果

Table 2 Detection results of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} and Hg^{2+} in the waste water from plating plant

重金属离子 Heavy metal ion	检测值 Found ($\mu\text{g/L}$)	加标量 Added ($\mu\text{g/L}$)	测定总值 Total value ($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery (%)	ICP-MS ($\mu\text{g/L}$)
Cu^{2+}	312	300	614	101	308
Cd^{2+}	54.2	50	102.2	96	61.1
Pb^{2+}	529	500	1054	105	499
Hg^{2+}	30.3	30	58.5	94	33.7

3.6 离子干扰实验

对 100 $\mu\text{g/L}$ Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} 进行离子干扰实验,在相对误差为 $\pm 5\%$ 的情况下,以下浓度的共存离子不干扰目标离子的测定: 1000 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ; 50 倍的 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} ; 5 倍的 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 。但是,实验发现, Cu^{2+} 对 Cd^{2+} 的峰电流影响较大,加入等量的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的峰电流变化率高达 15.7%。

因此,本仪器在使用中主要采用分别单离子检测的方式,通过使用改进的标准加入法和软件的优化,能保证检测结果与干扰量无关,同时可将检测时间缩短至与多离子同时检测的耗时相当,又避免了多离子同时检测中离子互相干扰对检测精度的影响。

4 结 论

本仪器结合了目前广泛普及的 Android 智能设备,设计了小巧便携、性能优良的检测前端设备,从而将复杂专业的电化学仪器人性化、智能化,这提高了电化学仪器的易用性,便于电化学仪器向普通消费市场推广。同时,借助 Android 平台的优势,本仪器在数据处理、传输、共享及未来可能的云服务等方面都将具有大潜力。

References

- Bailey S E, Olin T J, Bricka R M, Adrian D D. *Water Res.*, **1999**, 33(11): 2469–2479
- Baath E. *Water Air Soil Pollut.*, **1989**, 47(3-4): 335–379
- Chang J B, Zhou G H, Christensen E R, Heideman R, Chen J H. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2014**, 406(16): 3957–3975
- Khan M U, Malik R N, Muhammad S. *Chemosphere*, **2013**, 93(10): 2230–2238
- Hajiaghababaei L, Tajmiri T, Badiei A, Ganjali M R, Khaniani Y, Ziarani G M. *Food Chem.*, **2013**, 141(3): 1916–1922
- TANG Feng-Jie, ZHANG Feng, JIN Qing-Hui, ZHAO Jian-Long. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(2): 278–282
唐逢杰,张凤,金庆辉,赵建龙. *分析化学*, **2013**, 41(2): 278–282
- LIU De-Meng, JIN Yan, JIN Qing-Hui, ZHAO Jian-Long. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(11): 1748–1752
刘德盟,金妍,金庆辉,赵建龙. *分析化学*, **2011**, 39(11): 1748–1752

- 8 LÜ Cai-Yun. *Resource Development & Market*, **2008**, 24(10): 887 – 890 , 898
吕彩云. 资源开发与市场, **2008**, 24(10): 887 – 890 , 898
- 9 Khosraviani M , Pavlov A R , Flowers G C , Blake D A. *Environ. Sci. Technol.* , **1998** , 32(1): 137 – 142
- 10 Li M , Gou H L , Al-Ogaidi I , Wu N Q. *ACS Sustain. Chem. Eng.* , **2013** , 1(7): 713 – 723
- 11 Gulppi M A , Vejar N , Tamayo L , Azocar M I , Vera C , Silva C , Zagal J H , Scholz F , Paez M A. *Electrochem. Commun.* , **2014** , 41: 8 – 11
- 12 Palcic M , Milardovic S , Kerekovic I , Grabaric Z. *Int. J. Electrochem. Sci.* , **2014** , 9(7): 3701 – 3714
- 13 Wang J , Lu J M , Hocevar S B , Farias P A M , Ogorevc B. *Anal. Chem.* , **2000** , 72(14): 3218 – 3222
- 14 Aragay G , Pons J , Merkoci A. *Chem. Rev.* , **2011** , 111(5): 3433 – 3458
- 15 Reay R J , Flannery A F , Storment C W , Kounaves S P , Kovacs G T A. *Sens. Actuator B* , **1996** , 34(1-3): 450 – 455
- 16 Kostecky R , Song X , Kinoshita K. *Electrochem. Solid State Lett.* , **1999** , 2(9): 465 – 467
- 17 Wang J. *Trac-Trends Anal. Chem.* , **2002** , 21(4): 226 – 232

Development of Android Platform Based Portable Trace Heavy Metal Ions Detector

HUANG Shan-Luo^{1,2} , JIN Yan¹ , Guo Hui¹ , CAI Qi^{1,2} , DU Xiao-Wei^{1,2} , JIN Qing-Hui^{*1} , ZHAO Jian-Long¹

¹(State Key Laboratory of Transducer Technology , Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology ,
Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

²(University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

Abstract Based on the Android platform , a portable electrochemical analyzer was designed for the detection of heavy metal ions. Its output voltage range was ± 3 V with accuracy of 0.1% and resolution of < 1 mV. The current acquisition range was ± 10 mA with accuracy of 0.1% and the minimum resolution of 10 pA. With the human-computer interaction advantage of Android smart devices , professional and fast detection mode which could meet the needs of professional and ordinary users respectively were developed to simplify the complex process of electrochemical detection and analysis. Some common heavy metal ions including copper , cadmium , lead and mercury were detected with this detector. The results of linearity , repeatability and accuracy were satisfactory.

Keywords Android platform; Portable; Heavy metal ions; Electrochemical analyzer

(Received 16 March 2015; accepted 19 May 2015)

This work was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2014AA06A506) and the Key Projects in the National Science & Technology Pillar Program (No. 2012BAK08B05)