

Research on Electronic Tongue for the Detection of Heavy Metals in Seawater^{*}

LI Yi¹, WANG Yin ping¹, LIN Tao¹, HU Wei jun¹, PAN Yue feng, WANG Ping^{1*}, WANG Zheng fang², LU Hai yan²

1. Biosensor National Special Lab, Key Lab of Biomedical Engineering of Education Ministry of China, College of Biomedical Engineering and Instrument Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. The Second Institute Oceanography, Hangzhou 310012, China

Abstract: The ionic sensor based on LAPS and the electrochemical sensor are integrated as a novel electronic tongue instrument for the seawater auto analysis system on the ship to detect the heavy ions. By pre processing and deposition of the seawater, 9 heavy ions such as Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, As, Fe, Cr and Hg are multi processed and measured simultaneously. By multi threading of PC, the control of Potentialstat, pump and valve, the auto sampling, measurement and cleaning process are implemented. The data are processed and auto recognized in real time, and the concentrations of the heavy metal ions can achieve the lower limit of $\times 10^{-9}$ (ppb) by standard addition method and standard curve method calculation. One measurement can be completed in 90 minutes, and each channel consumes only 5 mL samples for the continuous on line measurement. Such a kind of electronic tongue instrument has the advantage of minitype, low cost, especially, the automation process, which is quite suitable for the detection of pollution in seawater environment at present and the real time automating measurement.

Key words: chemical sensor; biosensors; electronic tongue; environmental detection

EEACC: 7230J

船载海洋环境重金属检测的电子舌研究^{*}

李 毅¹, 王银瓶¹, 吝 涛¹, 胡卫军¹, 潘跃峰¹, 王 平^{1*}, 王正方², 吕海燕²

1. 浙江大学生物传感器国家专业实验室, 生物医学工程教育部重点实验室, 生物医学工程与仪器科学学院, 杭州 310027;
2. 国家海洋局第二海洋研究所, 杭州 310012

摘 要: 基于表面光伏技术的集成离子传感器、电化学传感器研制了一种新型的船载海洋环境中重金属自动检测电子舌仪器系统。海水中经过预处理和预富集后, 分多路并行同时检测锌、镉、铅、铜、锰、砷、铁、铬和汞九种重金属离子浓度。通过 PC 机多线程控制恒电位仪电路以及泵和阀实现自动进样, 检测和清洗。对测量结果进行实时处理和识别, 采用标准加入法和标准曲线定量计算重金属的浓度, 实现了 $\times 10^{-9}$ (ppb) 的检测下限。一次测量在 90 min 内完成, 每路只需要 5 mL 样品, 可以连续和在线检测。该电子舌仪器实现了小型、低成本, 特别是自动化过程, 适合于海水环境污染的现场和实时自动检测。

关键词: 化学传感器; 生物传感器; 电子舌; 环境检测

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

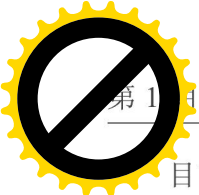
文章编号: 1004 1699(2007)01 0032 06

重金属元素(如锌、镉、铅、铜、锰、砷、铁、铬等)是一种最危险的污染物, 往往长期积累在生物体内不可降解, 在极其微量的情况下也会产生不良后果, 各种生态系统都不同程度地受到重金属离子的影响。因此痕量重金属的定量分析在药物、食品、临床

和环境检测方面是非常重要的。为防止和控制海水污染, 保护海洋生物资源和其他海洋资源, 我们需要现场实时监测海水中的重金属离子浓度, 这样有利于海洋资源的可持续利用, 维护海洋生态平衡, 保障人体健康。

基金项目: 国家 863 高技术项目资助(2001AA635060); 国家自然科学基金委国际合作项目资助(30411120602); 浙江省国际合作重点项目资助(2004C24002)

收稿日期: 2006 02 06 修改日期: 2006 03 06



目前,用于海洋重金属元素的检测的手段主要是依靠原子吸收分光光度计、质谱、中子活化分析等仪器方法.这些方法存在的缺点主要是:需要大型的和复杂的仪器设备、较长的分析时间、复杂和烦琐的分析过程等.最重要的一个问题是这些方法只能在实验室内进行,不能在测试现场使用,即一般需要现场采样后进行离线分析.但海水水样现场采样后送到实验室进行分析,不但成本高效率低,而且由于没有及时检测水样,中途发生变化以及水样传输过程中的污染都会影响到检测结果的客观性.因此,研究海水的现场富集、分离和检测于一体的小型分析测试仪器,特别是对用于环境检测的新型电子鼻和电子舌分析仪器有着越来越广泛的需求^[1].

本文设计了一个结合电化学传感器、光电传感器、离子选择电极和计算机自动检测识别系统的船载海水重金属自动检测电子舌系统,可以现场实时检测海水中痕量锌,镉,铅,铜,锰,砷,铁,铬和汞的离子浓度,无需人工操作,检测快速准确,检测下限可以达到 $\times 10^{-9}$ 级水平.

1 传感器及检测电路的设计

1.1 电化学传感器及恒电位仪的设计

目前采用电化学传感器及溶出伏安法是一种灵敏的电化学分析技术,它具有灵敏度高,仪器体积小且价格适中,可以同时检测多种重金属元素,易于实现快速自动检测的特点,非常适合于海水现场实时检测^[2].差分脉冲溶出伏安法是在溶出扫描过程中,在线性变化的直流电压上,叠加小振幅的矩形脉冲电位,在每次叠加脉冲某一时间和终止前某一时间时测量电流,记录两次测量的电流差值,得到差分脉冲溶出伏安曲线.差分脉冲溶出伏安法基本上消除了背景电流的影响,使检测限下降,灵敏度提高.灵敏度比普通溶出伏安法大为提高.根据溶出时电位的扫描方向,溶出伏安法可以分为两种类型.在电解富集时,工作电极作为阴极,溶出时向阳极方向扫描,称为差分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV);反之,工作电极作为阳极电解富集,然后向阴极方向扫描,则称为差分脉冲阴极吸附溶出伏安法(DPCSV).

恒电位仪是用于电化学溶出伏安法分析的一种重要仪器,其工作原理如图 1 所示,主要用途是通过在对电极上施加一定电压来控制参比电极和工作电极之间,保持恒电位并记录流入工作电极的电流.溶出伏安法的传感器现在大多采用三电极系统,即工作电极(WE),参比电极(RE),对电极(CE).在重金属分析中,汞电极应用最多.汞电极对氢具有很高

的超电位,使用电位范围宽.汞可与多种重金属离子齐使重金属的溶出电位降低,从而扩大了分析范围.把表面干净的银盘电极直接浸入汞池片刻取出即可制备出汞膜工作电极,所制的汞膜能完好地覆盖银电极表面,表面均匀光亮.汞膜电极性能可在较长时间内保持稳定,重现性好.参比电极选用 Ag/AgCl 饱和 KCl 电极,采用铂丝电极作对电极.恒电位仪既可控制工作电极上的电位,又可测量流过工作电极的电流,这是伏安法的基础^[3].

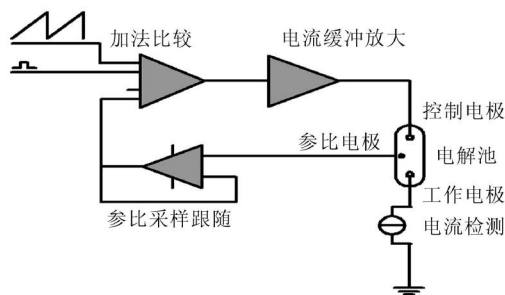


图 1 恒电位仪工作原理图

控制放大器使用了 OPA606,其优势是极低的输入偏置电流($I_b = \pm 5 \text{ pA}$),极高的输入电阻(共模 $100 \text{ T}\Omega$,差模 $10 \text{ T}\Omega$)和较高的增益带宽积(单位增益带宽 13 MHz).此外其输入失调电压($500 \mu\text{V}$),温度漂移($5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$)等参数也可以满足要求.控制放大器的输出驱动高速大电流的单位增益缓冲器 BUF634. BUF634 可以输出较大电流,输出可驱动较大的容性负载而不会产生自激振荡,内部有完善的过热/过流保护机制. BUF634 的工作带宽可以通过引脚调节,通常的工作状态下带宽为 30 MHz ,静态电流 1.5 mA ,可以工作在大部分精密放大器的反馈回路中.对于特殊情况,如驱动较大的容性负载,使用标准带宽可能会使反馈回路不稳定,此时可通过跳线选择宽带模式,带宽为 180 MHz .系统采用微处理器根据 PC 机发送的参数设置 16 位 DAC 的值,形成扫描电压波形施加到恒电位仪上,同时记录 16 位 ADC 测得的工作电极上流过的电流,并通过串口把结果传送到 PC 机,形成一个计算机控制自动伏安分析仪.

1.2 离子选择性电极及检测电路

离子选择性电极,由于使用简单,选择性好,测量准确,经济实用,并且不需要对样品进行预处理,而广泛应用于在线测量.采用硫系玻璃作为薄膜材料可以大大改进固态离子敏电极的分析特性.传统的固态离子敏电极和离子选择性场效应管都可以采用该种硫系玻璃材料.硫系玻璃在固态离子敏电极的研究中是一种很有发展前途的薄膜材料,其化学稳定性远大于晶体态的硫化物.掺杂一般不会改变

一种非晶态固体的电特性,而且可以和元素周期表中许多族元素的结合使得硫系玻璃的成分可以在很大一个范围内变化而呈现出不同的化学和物理性质.因此,可以通过修改电极的电化学特性制备具有更好选择性,更稳定的传感器.由于成分的不同,硫系玻璃可以表现为非晶态的半导体特性和无定形的固态电解质特性.因此硫系玻璃也是一种研究薄膜的传导特性对固态离子选择性电极电化学特性的影响时经常用到的传统材料.在这里采取基于硫系玻璃的离子选择电极应用于海水中汞元素的检测.

汞离子选择性电极通过两个阶段的固相反应合成.选用高纯度化合物 AgI 、 Ag_2S 和 HgI_2 ,充分混合研磨后,在 10 MPa 压力下,制成小长方体,放到石英瓶中,在干燥的氮气条件下,加热到 $400\text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 h;然后自然退火,再重新把小长方体研磨碎,制成圆柱体(直径 1 cm,高度 1 cm);放在真空石英瓶中,加热到 $400\text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 h,自然退火^[4].从石英瓶中取出电极后进行抛光处理,然后用导电胶固定一段银丝,加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$,保持 2 h 使导电胶凝固,最后用导线连接银丝作为引线,把电极固定在环氧树脂管中,用防腐胶封住电极底部,露出光滑的电极敏感头,其结构如图 2 所示.

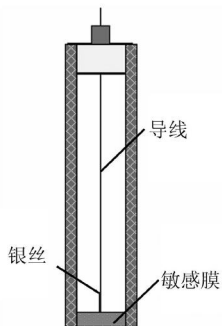


图 2 离子选择电极结构

针对我们的实际需要和硫系电极自身特性,我们设计了专门的离子选择性电极测量电路.硫系玻璃电极具有输出阻抗高,响应电势很低的特点,因此要求前置放大器应具有极高的输入阻抗,极低的输入偏移电压温漂和极小的输入噪声,特别是对于低频信号干扰较大的 $1/f$ 噪声.在我们的系统中,首先利用漏电流极小的模拟开关(MAX308)对传感器阵列输出作信号选择,被选电压信号进入仪用放大器(INA121)与参比电极输出信号做差动放大缓冲和电压搬移,输出信号通过高分辨率的 $\Sigma\Delta$ 模数转换器数字化,主系统通过 SPI 总线取得转换后的结果.

1.3 LAPS 集成传感器及检测电路的设计

自从光寻址电位传感器(LAPS, Light Addressable Potentiometric Sensors)问世至今短短的十多

年中,LAPS 不但商品化生产了用于酶标免疫分析系统和体外实时监测活细胞代谢活性的微生理计,而且成功地应用于检测生物膜的电特性等方面.近年来,德国和俄罗斯合作研究了 PLD 技术应用于化学薄膜传感器制备的可能性,在 LAPS 上沉积了 Pb^{2+} 选择性硫系玻璃薄膜,取得了初步成功,检测下限为 $1\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ ^[5].硫系玻璃是目前有前景的一种材料,具有化学稳定性好、长期可靠且对不同种类液态重金属离子敏感性强等优点.我们采用 PLD 技术,在 LAPS 上沉积了选择性硫系玻璃薄膜,用于检测不同浓度的金属溶液.

激光脉冲沉积技术(PLD)^[6]作为一种薄膜制备技术,发明于上个世纪 70 年代,当时用于复杂材料的制备. PLD 利用短脉冲高能激光束,在真空腔中从靶材上蒸发材料到基底上.激光束和靶材之间在一个脉冲内的相互作用分为几个过程,短脉冲高能激光束照到靶材,使其加热,靶材表面立即熔化,熔化区域主要由激光能量、靶材的激光穿透深度、靶材的热传导率决定.熔化后,离子、电子和中性原子等蒸发物会离开靶材表面,多光子的离子化作用会导致等离子区的形成,最后等离子区会继续吸收激光射线,进一步调整和靶材的相互作用. PLD 技术与其他薄膜制备技术(如磁控溅射、电子束蒸发和热蒸发等)相比主要优点是含多种成分的靶材可以同计量地转移到在基底上形成的薄膜形态,保持成分含量不变.因此 PLD 技术是一种制备硫系薄膜传感器的最佳选择.

LAPS 的测试系统主要具有滤波、锁相放大等功能,根据测量内容不同,对外围设备作相应调整,基本测试系统如图 3 所示^[7],其核心部分为锁相放大器,它是一种用于检测低幅度或低信噪比的交流信号的精密仪器,使用相敏检测(phase sensitive detection)的技术来检测具有特定频率(参考信号频率)和相位的信号,而频率与参考频率不同的噪声将会被抑制从而使测量结果不受噪声影响.

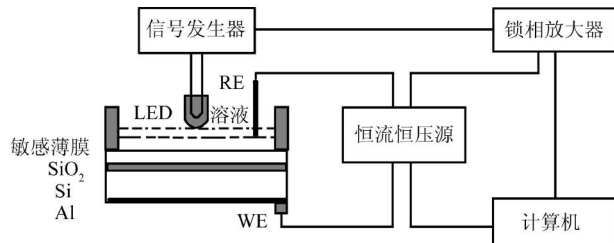


图 3 光寻址电位离子传感器及测量系统

我们设计的锁相放大器是单通道模拟 PSD 锁相放大器,其功能简图如图 4 所示.输入级含 $I-V$ 转换(转换增益可调),转换输出经过电压放大和带通滤波.电压放大分为两级,前级为低噪定增益放



带通滤波后再经过程控增益放大器. 各级之间为交流耦合, 消除了直流分量和低频噪声($1/f$, 时漂, 温漂)对放大增益的限制. 放大后的信号进入同步解调器, 使用系统参考信号进行同步解调, 解调输出经过低通滤波去除交流分量(信号和频及带外噪声与参考信号和 1 差频), 输出的直流分量被电压采集系统的高精度 A/D 数字化后存储. 电压采集系统可以通过隔离 RS232 接口与 PC 机交换数据.

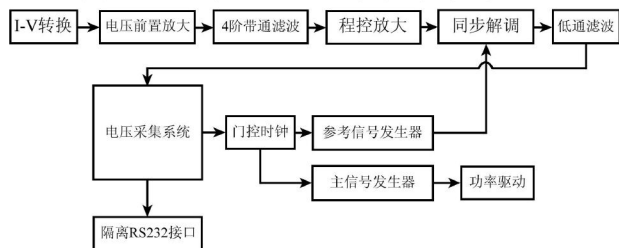


图4 锁相放大器功能简图

单通道模拟锁相放大器的结构较简单, 易于设计, 实现和调试, 其最大的问题是相移引起的测量误差. 为使其正常工作, 调制和解调环节的时钟要求严格同步, 由于被激励器件本身的相移, 高倍交流放大器自身相移的累加效应, 通常会使调制和解调时钟产生相差, 从而带来较大的测量误差. 当调制/解调时钟相差为 ϕ ($0 \leq \phi \leq 90$), 输出与输入关系为:

$$V_{OUT} = V_s \left[1 - \frac{\phi}{90} \right]$$

一种解决的方法是使用 RC 移相网络或有源全通滤波器校正相位, 带来的问题是其设计复杂, 不易调整移相参数. 我们的解决方法是: 使用两路数控信号发生器, 两路的主时钟相同, 因此频率严格一致, 两信号之间的相差是精确可调的. 一路作为调制信号, 经过 V-I 转换后驱动发光二极管, 另一路用于驱动同步解调器, 调整两路信号之间的相差可以消除由器件和环路相移引起的测量误差. 测试时可以通过微调相差使输出幅度最高.

2 电子舌仪器整体设计

2.1 水样预处理

为了保证测量的准确性, 测量前需要对海水进行预处理, 过滤现场海水中的悬浮颗粒, 分解被有机物络合的重金属. 另外正常海水中重金属含量很低, 为 $\times 10^{-9}$ (ppb) 到 $\times 10^{-12}$ (ppt) 水平, 在检测前需进行预浓缩, 可以提高溶出伏安测量的准确度. 锰, 砷, 铬在海水中存在多种价态, 不同价态电化学测量时发生的电极反应和溶出电位不一样, 为了得到元素的整体浓度, 在预处理时加入强还原剂把高价态离子转换为稳定的低价态离子. 根据所测的重金属元

素对象进行分离和富集, 有的重金属元素需要添加掩蔽剂来达到分离的目的.

预处理这部分工作是由我们的合作单位北京生态环境研究所来完成的, 其中对重金属元素可以实现富集 100 ~ 300 倍, 我们所作的工作和实现的检测目标都是基于在他们分离、富集和预处理的基础上完成的. 水样预处理系统的框图如图 5 所示.

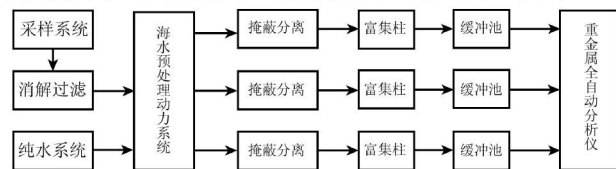


图5 水样预处理系统

为了保证测量的准确性, 避免杂质元素以及被检测元素之间相互的干扰, 在预处理过程中把待测的重金属元素分离为三路进入自动检测系统. 自动检测系统由 PC 机控制, 可以分为两大部分: 水样控制系统, 检测控制系统.

2.2 水样控制系统

海水经过现场的采样、分离和浓缩, 形成被测溶液, 由计算机控制分成三路泵入四个样品池, Zn, Cd, Pb, Cu 为一, Mn, As 为一, Fe, Cr 为一, Hg 为一. 系统采用多线程控制, 四路同时进样并分别检测. 在 PC 机上事先设定好时序, 由软件控制蠕动泵的开关和泵速, 三路两通电磁阀的切换, 可以实现测量前进被测溶液, 加缓冲溶液, 加标准溶液, 测量后排样, MQ 去离子水清洗电极和伏安池的自动化. 溶解在溶液中的氧会对检测造成一定干扰, 通常溶出伏安检测过程中需要对被测溶液通氮除氧, 本系统被测量小, 为简化设备, 没有去氧. 图 6 为水路控制系统的示意图

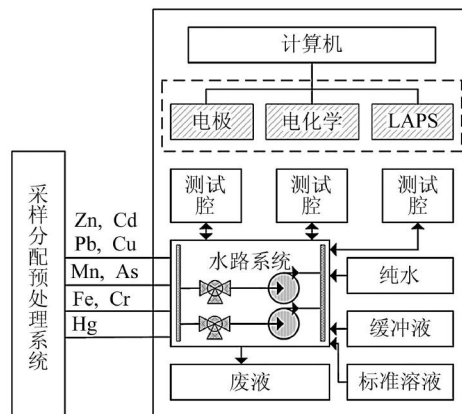


图6 水样控制系统

2.3 检测控制系统

检测控制系统从结构上划分为采集系统和控制系统两大部分, 如图 7 所示. 仪器的采集系统包括电化学测量子系统, 电极测量子系统和 LAPS 测量子

系统. 每个子系统都有独立的自动进样系统, 三个系统的主要区别是后端检测部分: 电化学测量子系统使用差分脉冲溶出伏安法对 Cu, Pb, Zn, Cd, As, Mn 进行浓度测量, 电极测量子系统使用硫系玻璃电极检测 Hg 离子, LAPS 测量系统则使用基于表面光伏技术的离子传感器 Fe—LAPS 和 Cr—LAPS 测量 Fe, Cr 离子. 测量系统中的蠕动泵和电磁阀由各自测量系统内的控制系统控制, 控制系统接收工控机的命令序列, 有序地打开/关闭电磁阀, 启动/停止蠕动泵, 自动完成引入试样, 在试样中加入缓冲液和标准液, 进行全自动的溶出伏安法, 硫属电极和 LAPS 的测量, 并排除测量结束的废液, 最后清洗样品腔和测试腔. 泵, 阀的开启关闭顺序, 延迟时间, 测量的参数等都是可编程的, 通过使用脚本方式仪器可以完成各种复杂的全自动操作, 更改设置也非常灵活.

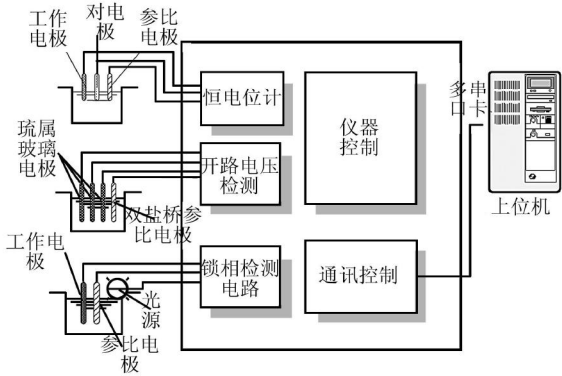


图 7 仪器结构示意图

3 软件分析系统及数据分析

软件分析系统主要负责对仪器采集过程的控制、数据的预处理和各种软件算法的实现. 整个分析系统的框图如图 8 所示.

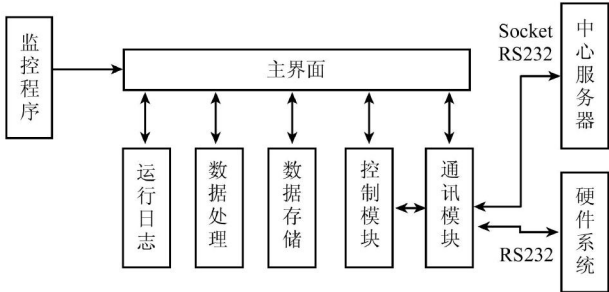


图 8 系统软件的总体框图

主界面: 用于连接各个模块.

通讯模块: 完成与服务器的通讯及下位机的通讯, 完成接受服务器的命令和向下位机发送各种命令的功能, 是实现自动化的重要部分.

控制模块: 依赖与通讯, 组合各种单条命令形成时序, 从而控制下位机.

数据处理: 完成接收数据的处理分析, 是整个分析程序的核心部分.

数据存贮: 建立一个合适的数据库, 存放历史数据, 以便查阅.

运行日志: 记录各种运行过程及错误的内容.

监控程序: 一个独立的类似任务管理器的程序, 监控主程序的运行, 如果主程序处于无响应状态, 将主程序终止并重新启动.

我们的仪器已经完成了实验室测试阶段, 目前作为中国国家 863 高技术项目“中国近海海水监测示范系统”的一个子项目, 正在渤海海域进行海上联调测试. 我们的系统无需人工操作, 可独立完成分析水样的自动进样和测试, 非常适合于在海上现场检测海水重金属元素. 对一个水样的处理(进样、测量、清洗和排液)总共不超过 30 min, 如果包括对海水样品的预处理过程, 可以在一个半小时内完成海上一个采样点的测量.

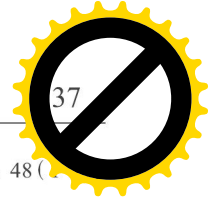
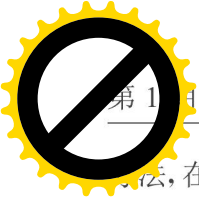
根据正常海水中重金属元素浓度, 该仪器对各种重金属元素的检测下限和检测误差的指标如表 1 所示. 但是根据现场测试的数据分析, 目前个别元素如 Hg 和 As 的检测下限和误差超出了允许指标, 需要通过进一步改进传感器和仪器的设计来最终实现.

表 1 系统各种重金属元素检测下限 单位: $\mu\text{g/L}$

待测元素	测量下限		允许误差
	富集前	富集后	
Cu	0.2	20	$\pm 10\%$
Pb	0.05	5	
Cd	0.03	3	
Hg	0.005	0.5	
Fe	10	100	
Cr	0.5	50	
Zn	3	30	
As	0.5	50	
Mn	10	100	

4 结 论

为适应和推动环境检测的需要和发展, 传感器及分析仪器必须是高灵敏度(达原子级、分子级水平)、快速、自动、简便、经济、分析仪器的自动化、数字化和计算机化并向智能化、信息化方向发展. 21 世纪将是仿生化和信息智能化的时代. 环境检测的化学传感器将向着小型化、仿生化和芯片化的方向发展, 如生物芯片(Biochip)、微流控芯片(μTAS)以及电子舌芯片等. 我们在环境检测的电子舌研究方面采用了微加工技术和仿生技术的设计



法,在实际应用中取得了良好的效果. 进一步,我们将改进微结构离子传感器阵列的性能,提高离子信号的自动分析和处理能力,将电子舌分析仪器推向实际应用.

参考文献:

- [1] 王平. 人工嗅觉与人工味觉[M]. 科学出版社. 2000.
- [2] ACHTERBERG E P, BRAUNGARDT C. Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Metal Speciation and in situ Measurements of Trace Metal Distributions in Marine Waters[J]. *Analytica Chimica Acta*. 1999, 400(1-3): 381-397.
- [3] DESMOND D, LANE B, ALDERMAN J, et al. An Environmental Monitoring System for Trace Metals Using Stripping Voltammetry[J]. *Sensors and Actuators B*. 1998, 48(1-2): 409-414.
- [4] 门洪, 刘大龙, 韩清鹏, 徐丹, 王平. Hg^{2+} 离子传感器的最新研究进展[J]. *传感技术学报*, 2003, 16(3): 299-305, 281.
- [5] Yu. Mourzina, M. J. Schöning J. Schubert, W. Zander, A. V. Legin, Yu. G. Vlasov, P. Kordos, H. Lüth. A New Thin Film Pb Microsensor Based on Chalcogenide Glass[J]. *Sensors and Actuators B*, 2000, (71): 13-18.
- [6] Schoning M J, Mourzina Yu G, Schubert J, et al. Can Pulsed Laser Deposition Serve as an Advanced Technique in Fabricating Chemical Sensors? [J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, (78): 273-278.
- [7] 门洪, 邹绍芳, Andrey Legin, 王平. 一种新型汞离子选择薄膜传感器[J]. *分析化学*, 2005, 33(3): 428-431.



李 毅(1979), 男, 汉族, 生物医学工程专业在读硕士研究生, 研究方向为传感技术及仪器, biosensor@zju.edu.cn.



王 平(1962), 男, 汉族, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物医学传感技术, cnpwang@zju.edu.cn.