

基于快速伏安法电化学检测仪设计与实现^①

刘 鹏^{②*} 邬杨波^{③*} 孟维强^{**} 陈 庚^{*} 郭智勇^{**}

(^{*}宁波大学信息科学与工程学院 宁波 315211)

(^{**}宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 315211)

摘要 针对目前大多数便携式电化学检测仪的灵敏度低、检测速度慢、显示操作单一等现状,设计了基于快速伏安法的硬件检测平台。硬件系统包括控制器、恒电位仪电路、I/V 转换电路和信号源 4 部分。控制器用于完成循环伏安图的显示和人机交互工作。恒电位仪用来保证电化学池中工作电极与参比电极电位差稳定。I/V 转换电路完成电流电压的转换及信号放大。信号源产生电化学检测所需的输入信号。测试表明:信号源输出幅值分辨率高、频率精度高,恒电位仪系统输出具有较好的线性度,通过对 10 mmol/L 二茂铁(Fe(C5H5)2)溶液检测,峰电流大小正比于扫描速率,符合系统设计要求。

关键词 硬件检测平台, 快速伏安法, 恒电位仪, 电化学, 信号源

0 引言

随人类开采、冶炼、加工及商业制造活动日益增多,不少有害重金属进入大气、水、土壤中存留、积累和迁移,引起环境污染;再通过食物链进入人体,严重威胁人类健康,引起广大人民和社会的高度关注^[1-3]。因此,对重金属离子进行高灵敏、准确、快速的现场检测具有重要的意义^[4]。

当前已有众多重金属离子检测方法^[5],如采用大型仪器设备的光谱、质谱、色谱等方法^[6]。此类方法大多灵敏度高、准确度好,但均需要大型仪器设备和专业人员,样品前处理要求高,分析成本高昂,难以实现现场检测。基于试纸条、纳米材料的目视比色等快速检测技术^[7,8],分析成本较低,速度较快,但大多灵敏度有限,难以实现准确的定量分析。目前市场上虽然已有基于分光光度法的便携式重金属检测仪,但是其检测灵敏度较低,如型号为 LH-Cr1 的 6 价铬检测仪,该检测仪的检测范围是 0.01 ~ 1 mg/L。因此,发展高灵敏度、准确、快速的便携

式现场重金属离子检测装备具有重要意义。

离子态重金属易于发生氧化还原反应,电化学方法采用电子作为激发源和信号源直接检测重金属离子,具有成本低廉,检测快速等优势。传统电化学检测方法中的阳极溶出伏安法^[9]已经被美国国家环境保护局等权威机构列为标准检测方法。快速扫描伏安法通过提高扫描信号的速度增强电化学信号^[10],从而提高电化学检测方法的灵敏度。因此,基于快速扫描伏安法的重金属离子检测技术具有成本低廉、检测快速、灵敏度高的优点。

针对重金属离子现场快速检测的迫切需求,以及电化学检测方法的天然优势,本文提出以一种基于快速伏安法的便携式电化学硬件检测平台。该硬件检测平台以 STM32 嵌入式处理器为核心,通过控制以现场可编程门阵列(field-programmable gate array, FPGA)为核心的信号源,结合具有在线欧姆压降补偿功能的恒电位仪以及高精度信号变换及处理电路,实现信号的扫描及电化学反应电流的采集与处理从而实现重金属离子浓度的检测。

^① 国家自然科学基金(81773483,41576098),宁波市自然科学基金(2018A610401)和浙江省基础公益研究计划(LGF19B050003)资助项目。

^② 男,1991 年生,硕士生;研究方向:嵌入式应用系统设计;E-mail: 768873951@qq.com

^③ 通信作者,E-mail: wuyangbo@nbu.edu.cn

(收稿日期:2018-07-16)

1 检测仪硬件平台总体结构设计

为实现快速伏安法实现重金属离子的检测,便携式电化学检测仪硬件平台具有能够产生伏安扫描所需要的各种信号,实现信号的扫描输出以及电化学反应电流信号的准确采集等功能,其主要性能指标如表1所示。

表1 电化学检测仪硬件平台设计指标

指标	参数
扫描电压范围	$\pm 3.0\text{ V}$
扫描电压分辨率	1 mV
扫描速率	4 kV/s (max)
采样率	<800 kHz
电流检测范围	200 pA ~ 70 mA

系统总体结构如图1示,主要包括核心功能电路、电源模块、嵌入式微处理器最小系统、通信模块。核心功能电路包括用来产生电化学检测时所需的信号产生模块,恒电位仪以及电流信号处理电路。电源模块用来实现系统各功能模块所需工作电压。嵌入式微处理器最小系统由高性能的嵌入式微控制

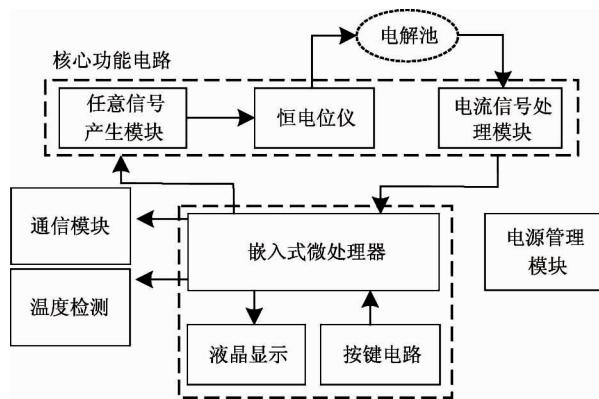


图1 系统总体结构图

器构成,实现对检测仪有序工作的完整控制,包括实现检测仪的人机交互和电流信号的采集和进一步处理和检测结果的显示等工作。

通信模块主要是用来对数据的传输,完成远程终端设备对检测结果的读取。

2 单元电路设计

2.1 嵌入式微处理器最小系统设计

基于嵌入式微处理器 STM32F103ZET6 的最小系统如图2所示。最小系统由随机存储器 SRAM、液晶显示器 LCD、ESP8266 WiFi 电路、下载电路、

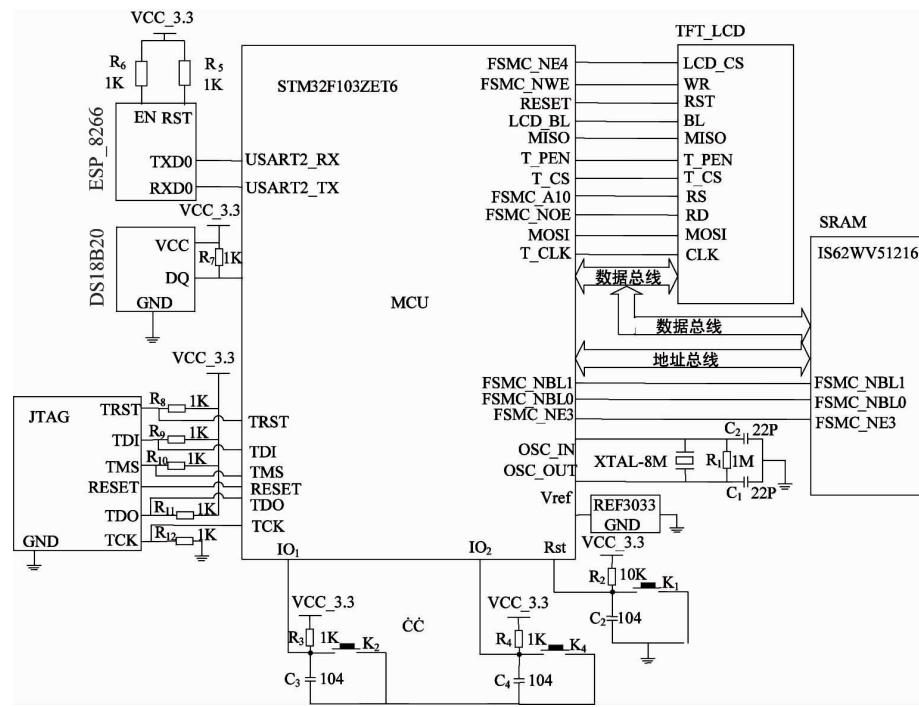


图2 嵌入式微处理器最小系统设计

DS18B20 等电路组成。随机存储器采用 IS62WV51216 芯片,扩展外部内存用来对数据的存储及读取。液晶显示电路采用分辨率 800×480 像素触摸屏显示器,用来对信息的显示和人机交互界面设计。WiFi 电路采用 ESP8266 来进行数据的传输。下载电路采用 JTAG 下载模式,用来对微处理器的软件配置。DS18B20 电路用来完成对外部环境温度的测量。

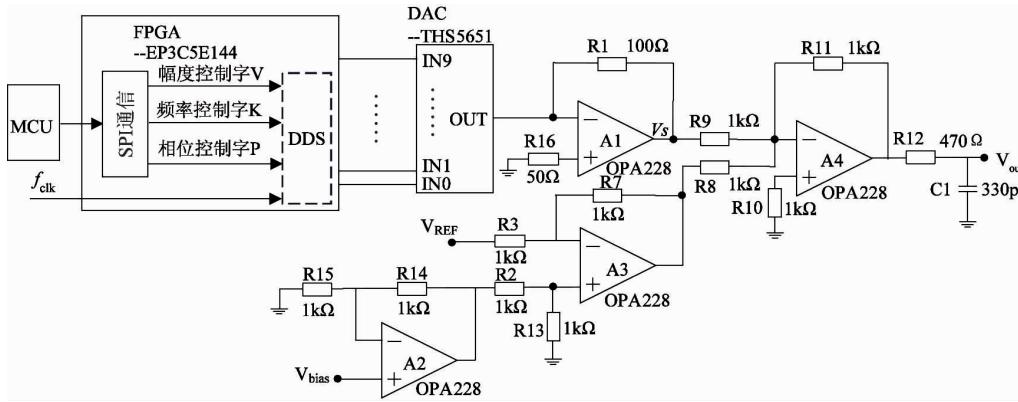


图 3 基于 FPGA 的信号源电路原理图

FPGA 选用 Intel 公司 Cyclone III 系列 EP3C5E144 芯片。FPGA 基于 DDS 原理产生所需的各种波形。嵌入式处理器通过 SPI 接口向 FPGA 发送幅度、频率和相位控制字,实现输出信号参数的控制。数字模拟转换器选用 TI 公司的 THS5651,该芯片是一个高速低功耗 10 位分辨率电流型数模转换芯片,数据转换速率达 125 Msps。信号调理电路主要实现 DAC 输出信号的电流电压转换、信号的极性变换以及直流偏移量的调整。运放 A1 实现将 DA 输出的单极性电流转换电压;运放 A2、A3 和 A4 输出信号直流偏移量的调整,其输出信号可以表示为:

$$V_{\text{out}} = -2V_{\text{bias}} + V_{\text{REF}} - V_s \quad (1)$$

其中 V_{REF} 为 1.0 V 参考电压, V_s 为 DAC 输出电压信号, V_{bias} 为嵌入式处理器给出的直流电压。由式(1)可知,通过调整直流电压 V_{bias} 就可以调整信号源输出信号的直流偏移量,以满足电化学反应对信号电位的要求。最后信号通过一个一阶 RC 低通电路滤除信号中的高次谐波。

2.3 在线欧姆补偿的恒电位仪与 I/V 转换电路设计

恒电位仪是用来保证电化学池中工作电极与参比电极的电位差不受化学反应影响,以及将电信号

2.2 基于 FPGA 的信号源设计

基于 FPGA 的信号源用来产生电化学检测仪工作时所需的各种激励信号,包括:三角波、正弦波、锯齿波、常规脉冲波和差分脉冲波^[11]。输出信号电压范围 ± 3.0 V,最高频率为 1 MHz。所设计的信号源主要有 3 部分构成:FPGA、数模转换器和信号调理电路,其电路原理如图 3 所示。

从电极两端引出,构成电流回路。 I/V 转换电路是将化学反应的电流信号转换为电压信号,通过一个采样电阻将电流信号转换为电压信号。当扫描速度增加时,溶液电阻所引起的欧姆压降将会导致循环伏安曲线发生畸变,致使物质的出峰电位偏移,并且由于每种物质的出峰电位是固定的,将导致仪器不能准确检测出被测元素。因此必须采用一定方式补偿溶液的欧姆压降。

正反馈补偿电路将输出信号反馈至恒电位仪的输入,通过在输入扫描信号中叠加上一个额外的补偿电压,用来消除溶液电阻及采样电阻的影响。基于此原理所设计的电路如图 4 所示,其工作原理分析如下。

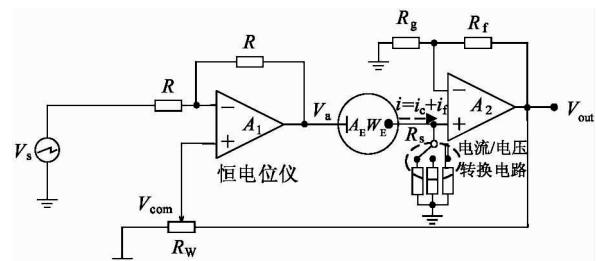


图 4 在线欧姆补偿的恒电位仪与 I/V 转换电路

V_s 为信号源输出的扫描信号, A_1 所构成的反向比例电路实现恒电位仪电路, R_s 为采样电阻实现 L/V 转换, A_2 所构成的同向比例放大实现电化学信号的放大。 R_w 构成正反馈补偿将输出的信号反馈到输入端, 实现溶液电阻以及采样电阻电压降补偿。

在这个电路中, 正比于电流 i 的补偿电压 V_{com} 被反馈至恒电位仪的同向输入端, 与信号源的输出电压 V_s 叠加, 由此恒电位仪的输出电压可以表示为

$$\begin{aligned} V_a &= -V_s + 2V_{com} \\ &= -V_s + iR_c \\ &= -V_s + 2\beta(iR_s)(1 + R_f/R_g) \quad (2) \\ i &= i_f + i_e \quad (3) \end{aligned}$$

其中, R_c 为补偿电阻, β 为反馈比例系数, i_f 为法拉第电流, i_e 为双电层电容充放电的电流。调节滑动变阻器可以改变 β 值, 从而改变补偿电阻 R_c 的大小。

当实现 100% 补偿时, 有

$$R_c = R_s + R_E + R_o \quad (4)$$

$$R_t = R_s + R_E \quad (5)$$

$$R_o = 1/\omega C_d \quad (6)$$

其中, R_t 为必须补偿的总电阻, R_E 为溶液电阻。 C_d 是双电层电容, ω 为带宽脉冲。通过逐步调节 β 以增加 R_c , 满足式(4), 即可以实现 100% 欧姆压降补偿。

3 软件设计

3.1 系统功能分析与软件设计

为实现便携式电化学检测仪所需功能, 软件采用模块化方式实现, 系统主要功能分解为激励信号设置模块、电化学信号采集与曲线显示模块、温度检测模块、无线数据传输模块、数据存储功能模块等。系统的总体流程图如图 5 所示。为了便于操作, 所设计的硬件平台采用图形界面实现人机交互, 各个功能用相应图标显示。

3.2 数字滤波与寻峰算法

为消除信号中的干扰噪声, 实现准确的信号检测, 需要对所采集的信号进行滤波处理以得到平滑的伏安曲线, 同时为去除大脉冲干扰, 系统采用去极

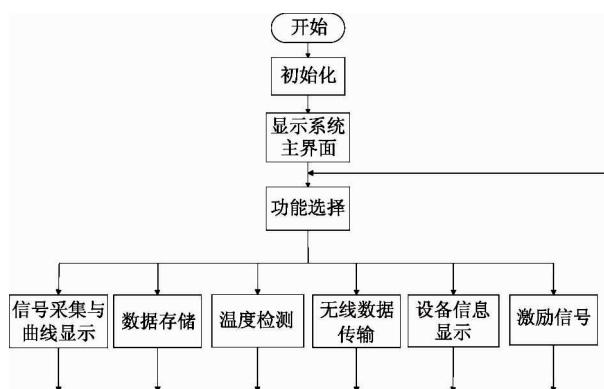


图 5 系统总体程序流程图

值平均滤波法实现信号滤波。具体步骤为:首先确定两次采样允许的最大偏差值(设为 A), 每次检测到新值时进行判断, 如果本次值与上次值之差大于 A , 则本次值无效, 放弃本次值, 用上次值代替本次值, 以此去除大脉冲干扰。然后对曲线进行平滑处理, 采用基于最小二乘法的数据平滑算法, 即七点三次平滑法处理。

$$y_i = \frac{7x_i + 6(x_{i+1} + x_{i-1}) + 3(x_{i+2} + x_{i-2}) - 2(x_{i+3} + x_{i-3})}{21} \quad (7)$$

式中, x_i 是原始数据, y_i 是平滑后的数据。系统采取七点三次法平滑处理, 可以很大程度上消减噪声。

由于被测物质会在激励信号的条件下发生氧化还原反应, 不同被测物质出峰位置不同, 不同被测物浓度的峰电流大小也不同, 因此通过被测物质的出峰位置和峰电流的大小来检测被测物的种类和浓度大小。寻峰算法步骤为: 通过平滑后, 找出数据中最大与最小值, 也就是出峰的峰-谷位置, 计算峰-谷的垂直距离, 由于氧化还原峰的大小一致, 所以取平均就可以得到该体系下的峰高, 进而可以得出对应的峰电流大小, 以及出峰的电位大小。

4 测试与结果分析

4.1 单元电路测试

所设计的基于 FPGA 的信号源能够产生正弦波、差分脉冲波、三角波、锯齿波和常规脉冲波, 其实测输出波形如图 6 所示。

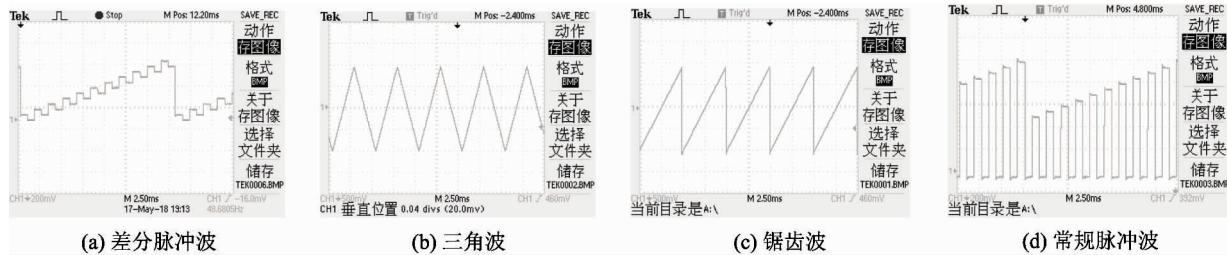


图 6 信号源输出的波形

4.1.1 电流/电压转换电路测试

电化学检测系统中,电流/电压转换(I/V转换)电路是电化学检测系统的关键电路,可以直接采用电阻采样方式实现,如图4所示。

该电位仪系统有3个电阻档位可选,分别为 10Ω 、 100Ω 、 1000Ω ,以满足不同扫描速率和不同电化学电流信号的需要。不同的采样电阻将I/V转换电路的电流检测分为3个量程,可以完成对 20nA ~ 7mA 的电流测量。

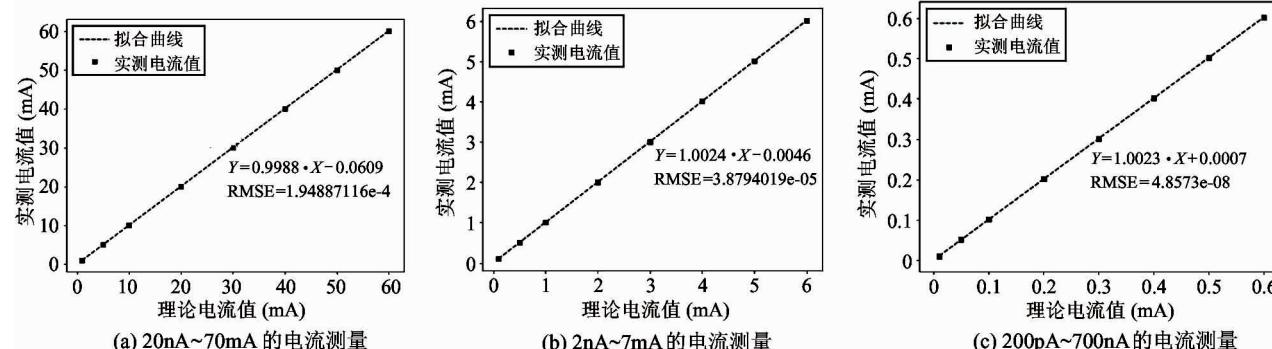


图 7 电流的实测值与理论值曲线图

4.1.2 恒电位仪与 I/V 转换电路的系统测试

为了更好地分析恒电位仪电路和I/V转换电路的工作性能,由于电化学池在工作时等效于一个电阻电容串联,将图4中的电化学池用 R_c 和 C_c 等效代替如图8所示。其中RE为对电极,WE为工作电极, R_c 为 100Ω 电阻, C_c 为 $2\mu\text{F}$ 电容,输入正弦波频率在 $10\sim400\text{Hz}$ 。在补偿电位为100%条件下,计算出该电路中的理论阻抗 Z_s :

$$Z_s = \sqrt{R_c^2 + \left(\frac{1}{\omega C_c}\right)^2} \quad (8)$$

并测试计算出该恒电位仪电路的实际阻抗 Z_s' :

$$Z_s' = \frac{V_a - V_{out}/(1 + R_f/R_g)}{V_{out}/((1 + R_f/R_g)R_s)} \quad (9)$$

做出两者的线性关系如图9所示。

70mA 、 $2\text{nA} \sim 7\text{mA}$ 、 $200\text{pA} \sim 700\text{nA}$ 的电流测量。在每个量程中均匀选取5个点进行测试,记录电流的理论值与实测值之间的关系如图7。其中均方根误差(root mean square error, RMSE)代表的是实测值与理论值的标准差,从图中可以看到该结果具有良好的线性关系,说明了该硬件电路对检测 $200\text{pA} \sim 70\text{mA}$ 范围内电流具有很好的灵敏度。

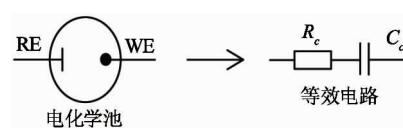


图 8 电化学池等效电路

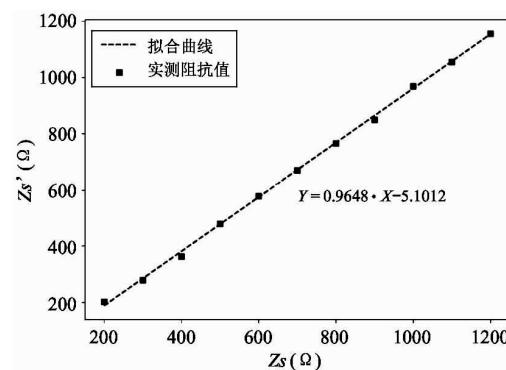


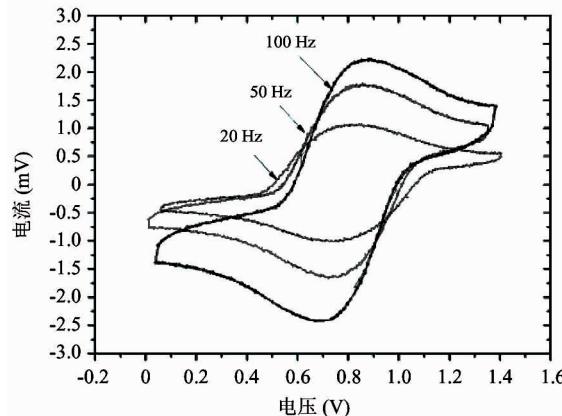
图 9 理论阻抗与实测阻抗测量

由图 9 可以看出二者呈现出良好的线性关系, 表明了该电路在工作时具有良好的稳定性。

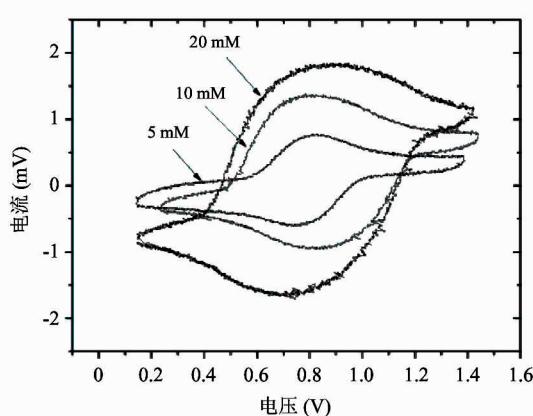
4.2 系统功能测试

使用二茂铁($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)溶液作为检测对象, 验证所设计硬件平台的功能与性能。选用直径 3 mm 玻碳电极作为工作电极, 铂丝电极作为对电极, 构成两电极体系。本实验使用 10 mmol/L 的二茂铁溶液, 溶剂为 0.2 mmol/L 的四丁基四氟硼酸

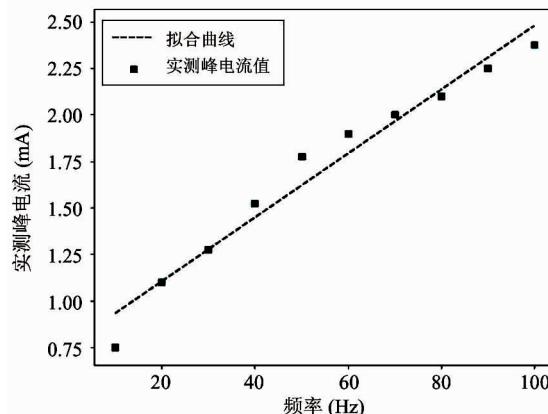
胺。扫描速率分别为 52 V/s、130 V/s 和 260 V/s 三角波作为输入信号进行测试, 其循环伏安图如图 10(a)所示。由图 10(a)可以看出该特定的反应物质在发生氧化还原反应时所对应的出峰电位为 0.8 V 左右, 随着扫描频率的提高, 峰电流信号也在成比例上升。扫描速度为 130 V/s 不同浓度的二茂铁循环伏安图如图 10(b)所示, 可以看到随着浓度的升高, 峰电流也在成比例增大。



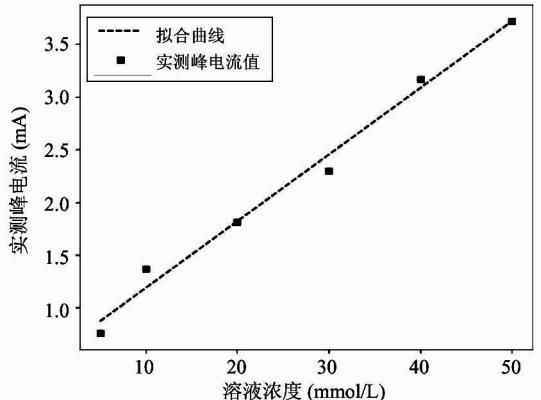
(a) 不同频率的伏安曲线



(b) 不同浓度的伏安曲线



(c) 频率与峰电流响应关系



(d) 浓度与峰电流响应关系

图 10 二茂铁浓度、频率和峰电流响应

本硬件平台检测物质的方式采用定量分析方法, 其依据是伏安曲线的峰电流高度, 峰电流的高度在一定范围内和离子的浓度成正比例的关系。在相同的实验条件下, 分别对已知的不同浓度重金属离子进行测定, 记录每个标准溶液的峰电流值和出峰电位值。在微处理器内部进行运算, 通过多圈扫描取平均的方式, 得到最终的峰电流大小和出峰电位, 进而和标准曲线对比检测出该被测物质的种类和被测物的浓度大小。不同频率和不同浓度所对应的峰

电流线性关系如图 10(c) 和 10(d) 所示。可以看出, 峰电流的大小正比于物质的浓度和扫描电压的速率。

5 结 论

本文介绍了快速伏安法便携式电化学检测仪软硬件平台的工作机制。通过对硬件的设计、软件的设计和算法的优化, 使得设计稳定可靠。基于此硬

件平台,完成了对单元电路三部分测试。信号源性能指标测试:信号能够提供三角波、锯齿波、常规脉冲波和差分脉冲波4种信号,满足常规电化学检测对信号源的要求。电流/电压转换测试:理论电流值和实测电流在200 pA~70 mA之间具有很好的线性度。恒电位仪与I/V转换电路的系统测试:该系统的理论阻抗和实测阻抗具有很好的线性关系,系统有很好的稳定性。以二茂铁溶液为检测对象,分析了不同电压扫描速率对电化学反应信号的影响,得到同一浓度的检测溶液随着扫描速率的提高,所对应的峰电流也随之增大,由此来提高检测的灵敏度,其检测电流的灵敏度下线为2e-3 A/V。经实际测试该检测仪的最大动态功耗在4.86 W,关闭该检测平台的WiFi模块可以使功耗降低到4.46 W。目前,该硬件设备的传感器部分需要进一步改进,以提高测试数据的稳定性、重现性和抗干扰能力,使该硬件平台检测更加灵敏、性能更加稳定。

参考文献

- [1] 时圣刚.重金属对环境与人体健康影响浅议[J].安徽农业科学,2013,41(14):6425-6426
- [2] Watt G C, Britton A, Gilmour H G, et al. Public health implications of new guidelines for lead in drinking water: a case study in an area with historically high water lead levels [J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2000, 38 (S.): 73-79
- [3] World Health Organization. Exposure to cadmium: a major public health concern [EB/OL]. <http://www.who.int/ipcs/features/cadmium.pdf>; WHO, 2010
- [4] Davies M J. Heavy metal detection [J]. *Trends in Biotechnology*, 2001, 19(10):380-380
- [5] Aragay G, Pons J, Merkoçi A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 3433-3458
- [6] Ring G, O'Mullane J, O'Riordan A, et al. Trace metal determination as it relates to metallosis of orthopaedic implants: Evolution and current status [J]. *Clinical Biochemistry*, 2016, 49(7,8): 617-635
- [7] Rana M, Balcioglu M, Robertson N M, et al. Low picomolar, instrument-free visual detection of mercury and silver ions using low-cost programmable nanoprobe [J]. *Chemical Science*, 2017, 50(8): 1200-1208
- [8] Biyani M, Biyani R, Tsuehihashi T, et al. DEP-On-gO for simultaneous sensing of multiple heavy metals pollutants in environmental samples [J]. *Sensors*, 2017, 17(1): 45-58
- [9] 于庆凯,李丹.阳极溶出伏安法同时测定海水中铜、铅、镉、锌[J].化学工程师,2009(10):25-27
- [10] Jiang Y, Li Y, Li Y, et al. A sensitive enzyme-free hydrogen peroxide sensor based on a chitosan-graphene quantum dot/silver nanocube nanocomposite modified electrode [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(11): 2448-2455
- [11] 吴征,苏淑婧.基于FPGA+PWM的多路信号发生器设计[J].电子技术应用,2014,40(3):38-40+44

Design and implementation of electrochemical detector based on fast voltammetr

Liu Peng*, Wu Yangbo*, Meng Weiqiang**, Chen Geng*, Guo Zhiyong**

(* School of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211)

(** School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract

Aiming at the current situation that most portable electrochemical detectors have low sensitivity, slow detection speed, and single display operation, a hardware detection platform based on fast voltammetry is designed. The hardware system includes four parts: controller, potentiostat circuit, I/V conversion circuit and signal source. The controller is used to complete the display and human-computer interaction of the cyclic voltammogram. The potentiostat is used to ensure that the potential difference between the working electrode and the reference electrode in the electrochemical cell is stable. The I/V conversion circuit performs current voltage conversion and signal amplification. The signal source produces the input signal required for electrochemical detection. Test results show that the signal source output amplitude resolution is high, the frequency precision is high, and the potentiostat system output has good linearity, by measuring 10 mmol/L ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) solution, the peak current is proportional to the scanning rate and meets the system design requirements.

Key words: hardware detection platform, fast voltammetry, potentiostat, electrochemical, signal source