

便携式余氯检测仪的研究

曾永权 陈娟

(北京化工大学信息科学与技术学院环境有害化学物质分析北京市重点实验室 北京 100029)

摘要: 余氯的检测对于严格控制水质质量,保证用水安全具有重要的实用意义。提出了一种基于电化学余氯传感器的便携式余氯检测方法,并设计了便携式低功耗余氯检测仪。该检测仪基于超低功耗 STM32L151 单片机和低失调电流的放大电路,系统软件中嵌入了滑动加权滤波算法,能够对水体中的余氯含量进行稳定精确测量。选用美国 HACH 公司的便携式 DR2800 水质分析仪与自制检测仪进行实际测量对比,实验结果表明本仪器最大引用误差为 0.4%,具有较高精度,为日常生活用水的余氯浓度检测提供了便捷有效的手段。

关键词: 余氯;电化学传感器;便携式检测仪

中图分类号: TN06 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.8040

Study of the portable residual chlorine detector

Zeng Yongquan Chen Juan

(Beijing Key Laboratory of Environmentally Harmful Chemical Analysis, College of Information Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Measurement of residual chlorine is of great significance for ensuring water safety. Based on electrochemical residual chlorine sensor, this paper proposes a detection method of residual chlorine, and a low-power portable residual chlorine detector has been designed. The detector was based on STM32L151 ultra low power microcontroller, and the accuracy and stability of the instrument was improved by using low offset current amplifier in input circuit of sensor and sliding weighted filtering algorithm in system software. The comparison of the test result between HACH's DR2800 portable water quality analyzer with the proposed instrument shows that the maximum referenced instrument error is 0.4%, which can provide a convenient and effective approach to detect the residual chlorine in water.

Keywords: residual chlorine; electrochemical sensor; portable detector

1 引言

氯消毒作为经济有效的饮用水消毒方法,已被城市自来水厂使用 100 余年,余氯检测也随之成为城市用水检测中的一个重要指标。世界卫生组织建议饮用水标准规定 2~3 mg/L 的余氯浓度(最高不能超过 5 mg/L)可以达到正常的消毒效果^[1]。我国 2006 年颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)规定,氯气及游离氯制剂与水的接触时间应不低于 30 min,出厂水中余氯含量应大于 0.3 mg/L,但不能超过 4 mg/L,最终到达管网用户末梢的余量应大于 0.05 mg/L^[2]。余氯的主要作用是对水体提供持续杀菌和消毒的效力,但如果余氯超标,会与水中的

其他有机物质反应生成三氯甲烷等致癌物质,对人们身体健康造成危害^[2]。因此精确地检测出利用氯气及游离氯制剂消毒后的水中余氯含量,对于严格控制各类用水指标具有重要的经济和社会效益。

经过多年的研究发展,水中余氯测定方法一般可分为化学分析法、分光光度法、离子色谱分析法和电化学传感器检测法^[3]。目前国外对水质检测的研究较为深入,如澳大利亚高原公司(GREENSPAN)生产的 CS304 系列水质传感器能够同时测量电导率、温度、溶解氧和 pH 值 4 种参数,以及美国 HACH 公司推出的基于分光光度法的便携式水质检测仪 DR2800,可测量余氯、硬度及硝酸盐等参数,另外瑞士、德国等国家也有类似产品^[4]。这些仪器

收稿日期:2015-03

虽然能测量多种参数,但是由于体积较大、价格昂贵、需要额外试剂和操作烦琐,因此研究出价格低廉、精度高和使用便捷的水质检测仪,成为了近年来科研人员研究的重要方向。

基于电化学余氯传感器的检测原理,采用超低功耗的 STM32L151 单片机,研究便携式低功耗的余氯检测仪。该仪器具有价格低廉、误差小、体积小、使用方便和功耗低,可以满足较长时间的离线余氯检测。

2 电化学余氯传感器的检测原理

余氯是一类物质的统称,一般指液氯或其他含氯消毒剂加入到被处理水体后,与水接触一定时间并与其中的还原性物质作用后所剩余的游离氯。本文中所提到的余氯检测即为次氯酸(HClO)为主的游离氯的检测。

余氯传感器的结构如图 1 所示。余氯传感器的电极以金(Au)作工作电极 WE(阴极),银(Ag)作辅助电极 CE(阳极),内部的电解液为 0.1 mol/L 氯化钾(KCl),使用对次氯酸有选择性的微孔渗透膜,这种渗透膜只有次氯酸分子可以自由渗透,而次氯酸根离子(ClO⁻)和氯均不能透过^[5-7]。

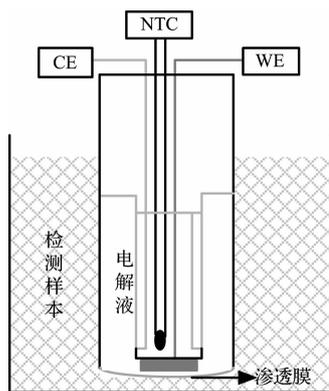


图 1 余氯传感器结构

检测时,在工作电极和辅助电极之间加上恒定的极化电压,工作电极(阴极)上次氯酸根据式(1)的反应被还原:



在辅助电极(阳极)上,银被氧化成银离子:



根据法拉第电解定律:物质在电解过程中,参与电极反应的质量与通过电极的电量成正比。传感器在工作期间,工作电极不断消耗从被测溶液扩散至电解液中的余氯,反应过程持续不断产生的电流与余氯的扩散速率成正比,而扩散速率与被测溶液中余氯的浓度成正比。通过测量工作电极的输出电流便可以得出被测溶液中的余氯含量。分子在溶液中和渗透膜上的扩散速率都取决于温度^[7],因此,在余氯检测时需要有个温度传感器(NTC 热敏电阻),允许对温度进行自动补偿。

3 检测仪的硬件设计

检测仪以超低功耗的 STM32L151 单片机为控制核心,以低电压供电实现高性能,有效延长了便携式设备的工作时间。STM32L151 利用 Cortex-M3 内核和频率介于 32 kHz~32 MHz 的 CPU 时钟扩展了超低功耗理念,并且不会降低性能。除了动态运行和低功耗运行模式以外,还有另外 2 种超低功耗模式,同时还能保持 RTC、后备寄存器内容与低压检测器的工作,满足了便携式设备对高性能与低功耗的双重需求。

如图 2 所示余氯检测仪的硬件系统结构。其中包括:余氯信号检测模块、温度检测模块、人机交互模块、单片机 A/D 模块以及电源模块。

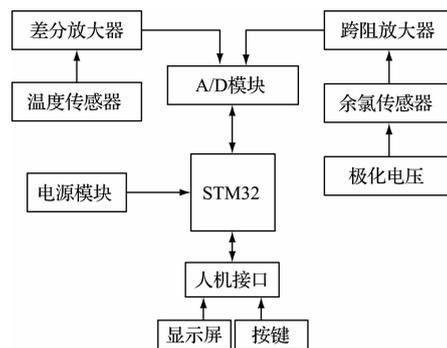


图 2 检测仪硬件系统结构

3.1 余氯传感器极化电压电路设计

电化学余氯传感器工作的时候需要在工作电极和辅助电极之间加上 50 mV 的极化电压,电路设计如图 3 所示,5 V 的模拟电源经过低功耗的 ADR130 精密基准电压源得到 0.5 V 的电压基准,再利用 2 个精密电阻进行分压得到余氯传感器工作所需的 50 mV 极化电压。由于极化电压源输出电阻较大,为了提高驱动能力,在输入端加入了一个由 ADA4505-1 组成的电压跟随器。

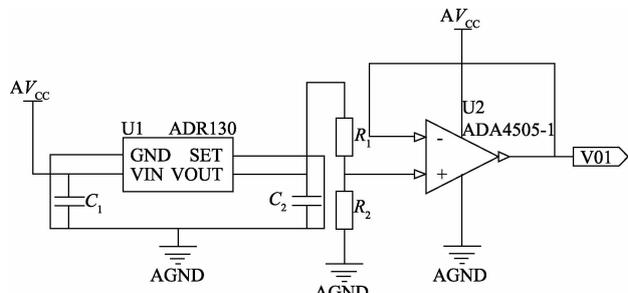


图 3 极化电压电路

3.2 余氯传感器信号检测电路设计

为了达到低功耗、高精度的余氯检测,余氯信号采集模块中采用了微功耗 2.5 V 基准电压源、单电源低功耗运算放大器和 16 位低功耗 Σ - Δ 型 A/D 转换芯片。

余氯信号检测电路如图4所示,基准电压源 ADR291 分别为跨阻放大器(电流电压转换器)和 A/D 转换电路

建立基准电压,在支持单电源供电的同时消耗极低的静态电流。

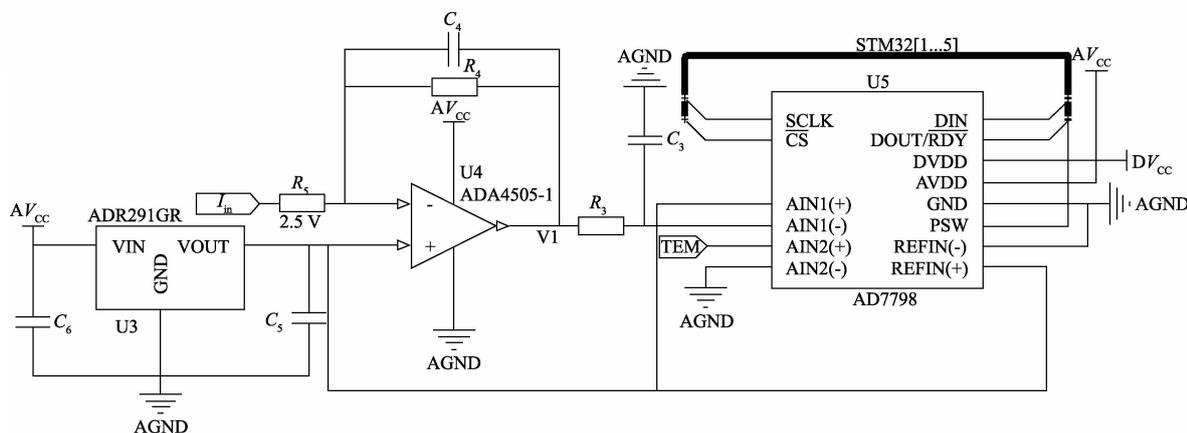


图4 余氯信号检测电路

由于电化学伏安法分析中,传感器输出的电流是个缓慢变化的直流型信号,其带宽较窄,所以信号检测电路中采用跨阻放大器^[8-9]。由理想跨阻放大器的工作原理可知,输入电流与输出电压成线性关系,因此跨阻放大器的输出电压为:

$$V_{out} = V_{ref} - I_{in} \times R_f \quad (3)$$

式中: I_{in} 是余氯传感器工作电极的输出电流, R_f 是跨阻反馈电阻, V_{ref} 为跨阻放大器的参考电压。

余氯传感器在正常工作时,每 0.01 mg/L 余氯浓度对应工作电极的输出电流大概为 2.5 nA,因此将输入电流转换为输出电压需要极低输入偏置电流的跨阻放大器(TIA)。本设计选择了 ADA4505 运算放大器,该放大器在室温下具有最大输入偏置电流为 2 pA 的 CMOS 输入,对于 nA 级以上的信号最大输入误差为 0.2%。电阻 R_5 和电容 C_4 分别抑制了输入端噪声和输出端噪声。跨阻放大器的输出端使用了由 R_3 和 C_3 组成的截至频率为 5 Hz 的低通滤波器,主要作用是去除掉工频干扰噪声。

余氯传感器的检测余氯的输出信号经过跨阻放大器的转换后输出电压在 0.3~38 mV,仍然不能满足 A/D 转换芯片的采集要求,因此需要进一步的放大。该系统的 A/D 转换芯片采用了低功耗、低噪声的 AD7798,其内置了一个最大增益为 128 的低噪声仪表放大器,因而跨阻放大器输出的信号可以直接输入 A/D 转换芯片后进行二次放大。16 位的 AD7798 精度(积分非线性度)为 15LSB,当基准电压采用 2.5 V 时,其分辨率达到 38 μ V,转换误差为 ± 0.57 mV,因此能够很好的满足系统检测精度需求,多差分模拟输入功能可以同时实现温度的现场检测。

3.3 温度检测电路设计

电化学传感器输出的电流信号随着溶液温度的变化而发生变化,所以温度补偿功能是便携式余氯检测仪器的

重要组成部分,温度检测电路的设计直接影响到仪器工作性能。本温度检测电路设计采用恒压式 NTC 比值测温方法,主要由 ADR291 提供的 2.5 V 恒压源、NTC 热敏电阻测温桥和仪表放大器构成。如图 5 所示。

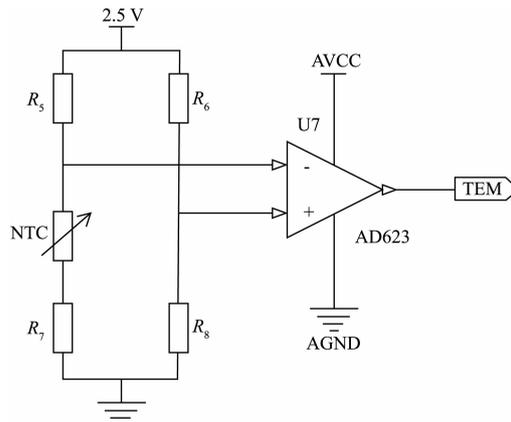


图5 温度检测电路

本测温模块的基本工作原理为:仪表放大器放大测温电桥中随温度变化而产生的压差信号,后经 A/D 转换送入单片机计算得出该环境温度所对应的 R_T 值,再根据式(4)与数值分析法进行非线性拟合,从而得出该环境对应的温度^[10]。

$$R_T = R_0 \cdot \exp B \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (4)$$

式中: T_0 是基准温度(K); R_0 是 T_0 时的电阻(Ω); B 是描述其电阻温度关系的材料常数(K)。

本测量温度模块中采用了 AD623 仪表放大器作为温度信号的放大器,它在单电源下具有低功耗、高共模抑制比,在最小的空间提供很好的线性度,温度稳定性较好,为温度的检测精度提供了可靠的保证。

4 检测仪的软件设计

系统基于单片机 STM32L151 实现现场检测显示, 余氯检测仪的测量分辨率为 10 μg/L, 测量范围为 0~5 mg/L, 系统软件主程序包括余氯采集转换、温度检测、温度补偿、数字滤波等子程序, 采用模块化设计, 便于分步调试。如图 6 所示为便携式余氯检测仪的主程序流程。

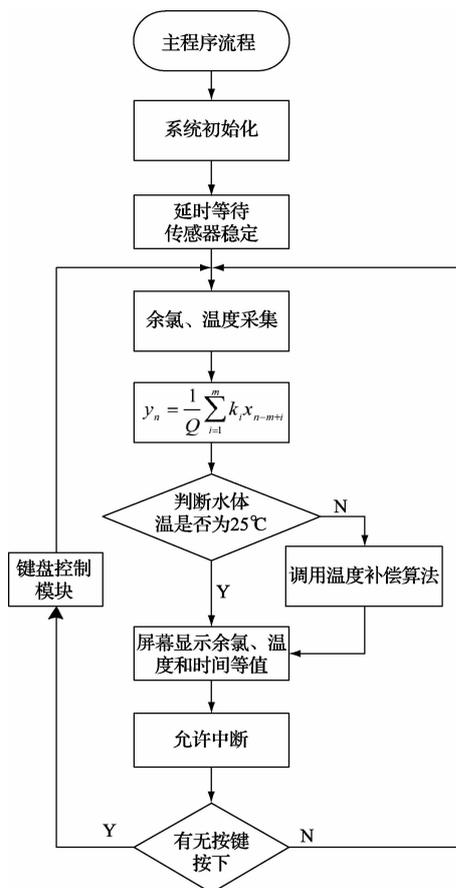


图 6 主程序流程

为了抑制因次氯酸见光易分解带来的扰动干扰, 以及滤除二次放大带了的随机干扰噪声, 便携式检测仪在软件设计中加入了同时具备较强抗噪声干扰能力和较快系统响应速度的滑动加权滤波数字算法。在普通滑动平均滤波算法中, 窗口中的所有采样数据样本以相同权值的身份参与运算, 虽然这有利于抑制随机干扰, 但对于检测系统将有超时严重的滞后效果, 同时降低系统的实时反应速度, 不利于便携式检测仪的快速检测的实现。为了提高系统的反应速度, 滤波算法的输出应该及时反映当前采样值中包含的有效信息, 既增加即时数据样本和近期数据样本的权重, 降低早期数据样本的权重。为此为滑动窗口中的各个数据样本分配不同的“加权系数”, 进行加权平均运算。滑动加权滤波算法的数学描述为:

$$y_n = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^m k_i x_{n-m+i} \quad (5)$$

式中: $x_{n-m+1} \sim x_n$ 共 m 个采样值为当前滑动窗口中包含的余氯数据样本; $k_1 \sim k_m$ 为 m 个加权系数; Q 为全部加权系数的和; y_n 为第 n 次采样后滑动加权滤波算法的输出结果, 供检测函数使用。

5 检测仪的标定和实验测试分析

5.1 检测仪的标定

在实验测试中采用次氯酸钠溶液代替标准溶液, 室内温度为 25°C, 压强为标准大气压。次氯酸钠溶液的 pH 通常在 10 以上, 而这个 pH 范围内, 溶液中不存在次氯酸。因此, 适当的把待测样品溶液预酸化, 利用 pH 缓冲液(稀硫酸)将测试余氯溶液的 pH 值调节至 7 左右, 与自来水相近。标定实验中采用国家环境保护标准规定的 N, N -二乙基-1,4-苯二胺(DPD)滴定法作为检测样品中余氯含量的标准方法^[11]。标定实验中, 首先将自制仪器的余氯传感器放置于纯水中, 进行零点标定, 然后进行多点标定。如表 1 所示, 为余氯样品在水温 25°C 时所得到的标定数据, 图 7 为余氯标定曲线。通过线性拟合得到直线方程, 见式(6), 拟合度为 0.999 77。

$$y = 2.04068x - 0.04966 \quad (6)$$

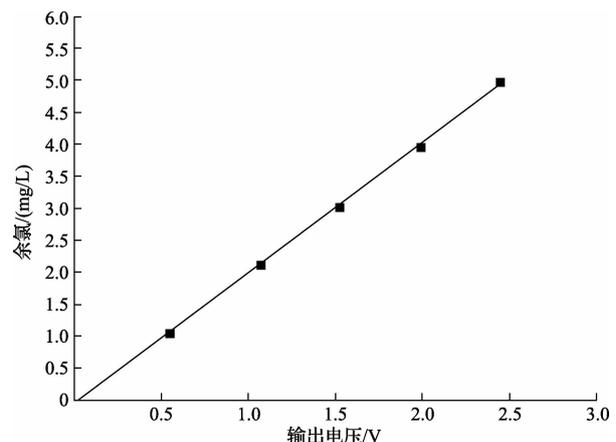


图 7 余氯标定曲线

表 1 自制检测仪标定数据

取点	自制仪表输出电压/V	DPD 滴定法/(mg/L)
1	0.014	0.00
2	0.543	1.05
3	1.066	2.12
4	1.516	3.03
5	1.985	3.97
6	2.446	4.98

5.2 检测仪的实验测试

为了检验检测仪器的测量精度, 分别以水温 25°C 和 16°C 为例, DPD 滴定法检测结果作为约定真值, 通过与美

国 HACH 公司的便携式 DR2800 水质分析仪对比,实验结果如表 2 所示。通过表中实验数据可以得出基于电化学余氯传感器的便携式余氯检测仪在余氯浓度 0~5 mg/L 范围内的最大引用误差为 0.4%,接近于基于分光光度法的 DR2800 的最大引用误差 0.2%。可见,基于电化学余氯传感器的余氯检测仪具有较好的线性效果,误差较小,0~5 mg/L 的余氯检测范围可以满足日常生活用水的检测要求。

表 2 自制检测仪性能测试 mg/L

25°C			16°C		
DPD 滴定法	本仪器	DR 2800	DPD 滴定法	本仪器	DR 2800
0.08	0.09	0.08	0.09	0.08	0.08
0.46	0.44	0.45	0.25	0.23	0.24
0.77	0.78	0.77	0.59	0.58	0.59
0.98	0.96	0.99	1.73	1.75	1.74
1.39	1.39	1.40	1.82	1.81	1.82
1.89	1.87	1.90	2.47	2.49	2.47
2.76	2.75	2.76	2.55	2.57	2.56
3.07	3.06	3.08	3.68	3.69	3.68
3.61	3.59	3.60	4.32	4.34	4.32
4.83	4.85	4.83	4.57	4.55	4.57

6 结 论

研究了基于电化学余氯传感器和 STM32L151 的便携式低功耗余氯检测仪,电路设计中采用了单电源供电的微功耗放大器、高值电阻和低频滤波器,再加上温度补偿以及滑动加权滤波算法,在确保检测精度的同时,使得本检测仪具有较长的续航能力。通过对比试验结果表明本检测仪的误差为±0.02 mg/L,最大引用误差接近于基于分光光度法的检测仪器,具有操作简单、精度高、低功耗等特点,能够实现日常生活用水中余氯浓度的精确检测。受文章篇幅限制,对于温度补偿算法的研究将在后续文章中阐述。

参 考 文 献

- [1] GB 5749—2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 2006.
- [2] HRUDEY S E. Chlorination disinfection by-products public health risk tradeoffs and me[J]. Water Research, 2009, 43(8): 2057-2092.
- [3] 康苏花,任毅斌,高康宁,等. 余氯分析方法研究进展[J]. 河北工业科技, 2013, 30(5): 398-402.
- [4] 赵树延,于金涛,王翥,等. 基于 RVM 的多功能自确认水质检测传感器[J]. 仪器仪表学报, 2011, 32(8): 1690-1696.
- [5] 李超,祁欣. 余氯在线检测系统的研究[J]. 北京化工大学学报, 2012, 39(6): 105-110.
- [6] 凌荣耀,欧林林,俞立,等. 便携式灭弧气体检漏仪的设计及实现[J]. 电子测量与仪器学报, 2013, 27(6): 572-576.
- [7] 辛联庆,陈娟,朱祥庭. 微量溶解氧传感器的研制[J]. 电子测量技术, 2014, 37(3): 89-92.
- [8] 鲁云峰,赵建亭,张钟华,等. 基于低温电流比较仪的微弱电流精密测量技术[J]. 仪器仪表学报, 2013, 34(12): 2812-2817.
- [9] 桂彩云,杨宏亮. 室内甲醛含量自动检测系统的设计与实现 [J]. 国外电子测量技术, 2014, 32(7): 40-44.
- [10] 范寒柏,谢汉华. 基于 NTC 热敏电阻的三种高精度测温系统研究 [J]. 传感技术学报, 2010, 23(11): 1576-1579.
- [11] HJ 585-2010. 水质游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法[S].

作 者 简 介

曾永权,1989 年出生,硕士研究生。主要研究方向为仪器仪表与自动化方向。

E-mail:jchen@mail. buct. edu. cn