

In-Situ Heavy Metal Detection in Field Aquatic Environment Based on Wireless Sensor Network and Micro Electrode Array*

SUN Qiyong, ZHANG Wen, LI Haibo, ZHAO Yan, WAN Hao, ZHAO Huixin, WANG Xu, WANG Ping*

(Biosensor National Laboratory, Key Laboratory of Biomedical Engineering of Education Ministry,
Department of Biomedical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: To realize heavy metal detection in field aquatic environment, a method of *in-situ* heavy metal detection based on wireless sensor network and micro electrode array is presented. A homemade band micro electrode array (MEA) is introduced to detect heavy metal ions as Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} . Automatic heavy metal monitoring instrument is developed based on the band MEA. In addition, wireless sensor network for field heavy metal monitoring can be constituted by distributed instruments via 802.11 b/g standards. The instrument is certified by standard heavy metal solutions with different concentrations and shows good precision. Transmission range and network organizing are validated in nature water area. Finally, measuring precision of the instrument has been validated by monitoring natural Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} concentrations and comparing with atomic absorption spectrometry (AAS).

Key words: band micro electrode array; *in-situ* heavy metal detection; field aquatic environment; wireless sensor network
EEACC: 7230J doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2013.07.001

基于微电极阵列和无线传感器网络的水环境重金属检测系统研究*

孙启永, 张文, 李海波, 赵炎, 万浩, 赵会欣, 王旭, 王平*

(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, 生仪学院, 杭州 310027)

摘要: 为对区域水环境中重金属进行有效检测, 提出了一种基于微电极阵列和无线传感器网络的重金属现场检测技术。为此, 提出了一种带状微电极阵列芯片, 用于锌、铅、铜等三种重金属离子的测量; 基于带状微电极阵列芯片, 开发了自动化的水环境重金属现场检测仪器; 多台仪器通过 802.11 b/g 无线协议组成无线传感器网络, 对区域水环境中的重金属含量进行检测。在实验室通过重金属标准溶液对仪器性能进行验证, 表明仪器具有较好的精确度; 在自然水域进行了传输距离、无线组网测试; 完成了自然水域样品重金属浓度检测, 并同原子吸收法进行了对比验证。

关键词: 带状微电极阵列; 重金属现场检测; 区域水环境; 无线传感器网络

中图分类号: TP216

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2013)07-0907-05

当前人类活动范围日益扩大, 各种工业、农业与生活废弃物被排入河流、湖泊及海洋; 不可避免地造成水环境重金属污染, 并已经开始威胁人类生存环境。重金属元素种类多样, 因毒性及生物富集特性, 以铅、汞、镉、砷、铜等对人体危害较大。即使在很低的浓度下 ($10 \mu\text{g/L}$ 数量级), 上述重金属元素仍然可能对人体造成明显影响; 且某些重金属元素一旦进入人体, 很难通过新陈代谢排出体外, 因而加重其危害^[1]。

原子吸收法 AAS (Atomic Absorption Spectrometry) 和电感耦合等离子质谱法 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 是实验室检测重金属含量的重要标准方法。上述两种方法具有精度高、检出限

低、能够检测多种重金属等优点; 然而, 由于仪器价格昂贵、试剂准备工作繁琐、检测过程操作复杂等缺点, 无法在现场对自然水样重金属含量进行检测^[2]。与此对比, 溶出伏安法 SV (Stripping Voltammetry) 具有灵敏度高、成本低、易于实现快速检测等特点, 已经成为水环境重金属现场检测的最重要方法之一^[3-7]。特别地, 随着微机电加工技术进步, 在电化学系统中, 微米或纳米尺度的微电极阵列 MEA (Micro Electrode Array) 发展迅速^[8-9]; 相对传统电化学电极, 微电极阵列具有传质速率高、电流密度大、时间常数小、信噪比高、一致性好等优良特性, 在水环境重金属现场检测中应用愈加广泛^[10-12]。

项目来源: 国家 973 课题项目 (2009CB320303)

收稿日期: 2012-12-24 修改日期: 2013-06-05

进入21世纪之后,无线传感器网络 WSN (Wireless Sensor Network) 因为分布式、自组织、低成本等特点,得到了迅速发展。通过引入无线传感器网络,可以将水环境重金属现场检测的范围,由单点扩展到区域^[13];如图1所示,多个传感节点分布于大范围水域,共同检测区域水环境中重金属含量;节点之间通过射频通讯,组织成网络并将数据发往岸边的信息节点或岸边计算机;最后通过互联网、卫星通讯等方式传送至远程监测中心。

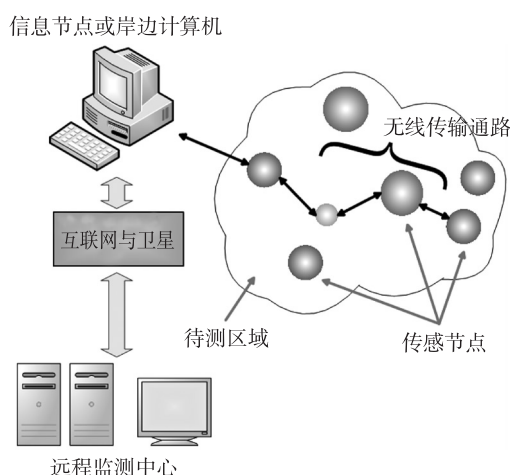


图1 无线传感器网络用于区域水环境重金属检测

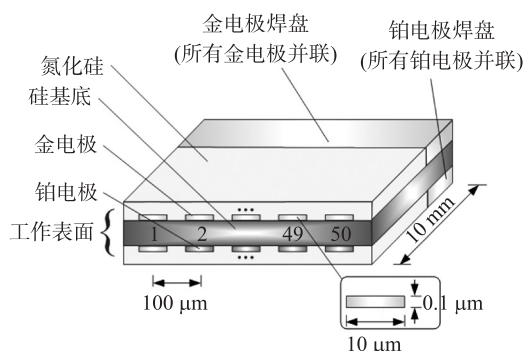
因此,提出了一种基于无线传感器网络的现场检测技术:以自行研制的带状微电极阵列为核心敏感器件,开发了自动化重金属现场检测仪器;多台仪器通过802.11 b/g无线协议组成无线传感器网络,共同检测区域水环境中重金属含量,并将检测结果传送至岸边计算机,从而实现区域水环境重金属检测。

1 系统结构与与设计

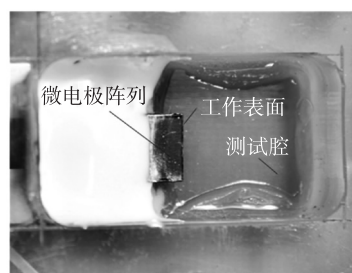
1.1 带状微电极阵列

如图2(a)所示,带状微电极阵列由多个带状微电极组成。各电极彼此隔开,间距等于或大于工作维度尺寸的10倍,保证相邻电极的扩散层不会因重叠而相互干扰,电流具有可加性。带状微电极阵列的制作工艺如下:微电极阵列的基底为N型硅材料($15 \Omega \cdot \text{cm}$),厚度为 $300 \mu\text{m}$;将硅基底通过标准工艺清洗后,在两侧外延生长厚度为 100 nm 厚的 SiO_2 层;通过磁控溅射的方法,在 SiO_2 层表面生成 20 nm 厚的TiW黏附层;随后,在基底两侧的TiW黏附层上,分别溅射厚度为 100 nm 的金/铂电极层,其中金电极作为工作电极,铂电极作为对电极;最后,使用等离子增强化学气相沉积法沉积绝缘层,并光刻局部绝缘层,形成焊盘区域。

使用导电银浆将加工完成的带状微电极阵列封



(a)微电极阵列结构



(b)微电极阵列封装

图2 带状微电极阵列介绍

装在PCB上;封装过程可以使用两片PCB叠加的方式完成,带状微电极阵列工作表面高出测试腔内液体底部一定高度(约 2 mm 左右);在封装完成后,带状微电极阵列施加导电银浆部分及不必要的PCB导电区域均以绝缘硅橡胶密封,防止与待测溶液接触,如图2(b)所示;在此基础上,使用聚甲基丙烯酸甲酯材料加工测试腔,测试腔容积约为 2.47 mL 左右,并以密封硅橡胶作防水处理;为构成三电极系统,使用外置 Ag/AgCl 电极作为参比电极。

1.2 仪器整体设计

如图3(a)所示,重金属现场检测仪器主要由水路系统、检测电路、包含微电极阵列的测试腔及无线网卡等四部分组成。其中,水路系统以注射泵与多通阀为核心(注射泵型号Micro CSP-3000,美国FIALab公司;多通阀型号Vici C22-6186E,加拿大Valco仪器公司),完成清洗测试腔、进样品、加缓冲液、加标、排样品等功能。检测电路均为自行研制;检测电路主要功能包括仪器工作流程控制、水路系统控制、数据采集/传输以及算法功能实现,具体表现为:接收远端计算机发送的控制命令以及检测参数,通过微处理器的接收解析并完成指定任务(如上述水路系统功能);定时采集工作电极溶出电流数据,并通过微处理器将经过预处理的数据打包发送回远端计算机(通过无线网卡实现);测量与数据传输完成后,微处理器按照预设程序,通过泵阀接口控制水路,排空并清洗管路,准备下一阶段的检测。

特别地,恒电位仪通过使用差分脉冲溶出伏安法进行扫描,具体设置参数为:富集电压-1.1 V,富集时间 85 s;扫描电压范围-1.0 V 至 0.25 V;脉冲高度 24 mV;电压步进 5 mV;脉冲周期 50 ms。微电极阵列在测试腔内完成检测过程,测试腔对微电极阵列提供一定的保护,避免或减轻环境温度、湿度、灰尘、振动等各种外部因素影响。除无线网卡外,仪器其他部分均安装在金属机箱内,如图 3(b)所示。

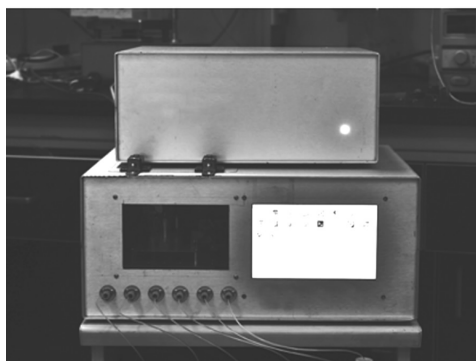
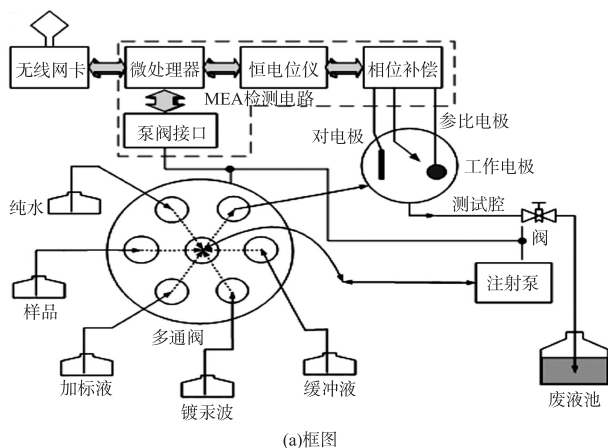


图3 重金属现场检测仪器

为避免金属机箱屏蔽效应,无线网卡外置;无线网卡使用了适应室外应用的工业级商品化设备,型号为 LP-9387 802.11b/g USB(台湾 LOOPCOMM 公司)。

1.3 无线及组网功能实现

以重金属现场检测仪器为基础,构成水环境重金属检测系统,这个过程可以分为两个步骤实现:第一,单台仪器与岸边计算机通过 802.11 b/g 无线协议进行连接,构成基本的无线检测系统,实现某一地点的水环境重金属现场检测;第二,多台仪器无线互联,构成无线传感器网络,并与岸边计算机通讯,实现区域水环境重金属现场检测。

图 4(a)所示为基于单台仪器的水环境重金属检测系统。仪器以专用浮标为载体:浮标布置于自然水域,由太阳能和蓄电池提供电源;仪器安装在浮标上,由浮标供电;在岸边布置有计算机,为远程监

测中心和仪器之间提供指令和数据的中继;岸边计算机与无线路由器由网线连接,两者与浮标之间的距离控制在 1 km 以内,并通过 802.11 b/g 无线协议连接;无线路由器同样选用工业级商品化设备,型号为 CPE-2630A/B/G/N(台湾 ARGTEK 公司)。为保证无线传输质量,无线网卡固定在浮标桅杆顶部。在基于单台仪器无线监测系统的基础上,可以引入多台仪器构建区域水环境重金属检测系统:如图 4(b)所示,在天然水域内布置多个安装测试仪器的浮标;临近浮标可以通过安装在桅杆顶部的无线网卡进行无线通讯;指令信息通过浮标间的无线中继由岸边计算机传送到预定的目标,而检测数据同样由无线中继传送到距离岸边计算机最近的浮标,并进一步传送到岸边计算机。

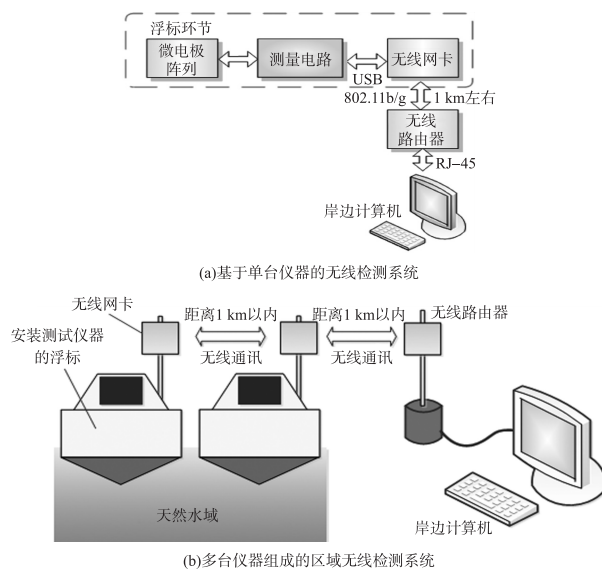


图4 无线及组网功能示意图

2 实验与讨论

2.1 试剂准备

实验用纯水为 Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)制取,电阻率 $\geq 18 \Omega \cdot \text{cm}$ (25 $^{\circ}\text{C}$)。镀汞液为硝酸底液的硝酸汞溶液,硝酸汞浓度为 300 mg/L,溶液 pH=2。纯水背景的锌、铅、铜加标液由国家海洋局第二海洋研究所提供,其中锌、铅、铜的浓度均为 1 mg/L,使用硝酸作为稳定剂(pH=1),室温下保存稳定期一年以上。缓冲液为浓度 0.1 mol/L 醋酸。为验证带状微电极阵列性能及仪器精确度,配置了五种浓度不同的重金属标准溶液:在每种溶液中锌、铅、铜含量均相等;不同溶液中各重金属含量分别 10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$ 、40 $\mu\text{g/L}$ 及 50 $\mu\text{g/L}$ 。上述试剂纯度均为分析纯,使用聚四氟乙烯材料容器密封盛放;容器在使用前均使用稀硝酸浸泡 48 h,并用纯水洗净烘干。

2.2 溶出伏安测量

使用重金属现场检测仪器对上述五种锌、铅、铜重金属标准溶液进行测量,得到五组溶出伏安曲线,如图5(a)所示。由溶出曲线可以看出,锌、铅、铜的溶出峰在电压轴上能较好地地区分;溶出峰形状清晰规则,无明显叠加噪声;由重金属浓度不同,各组溶出曲线之间呈现明显、规则的梯度。以重金属离子浓度为横轴,以经基线校正而得到的溶出峰峰高为纵轴,可得到锌、铅、铜重金属的校准曲线,如图5(b)所示;对于锌、铅、铜重金属,校准曲线的相关系数均在0.99以上,呈现出较好的线性;重复进行多次试验,均可获得基本一致的溶出伏安曲线与校准曲线,且校准曲线相关系数基本不变。另外,通过多次重复测量与标准溶液具有相同基底的空白溶液,取测量结果的三倍方差,确认仪器对锌、铅、铜重金属的检出限分别为0.4 μg/L, 1 μg/L及0.4 μg/L。

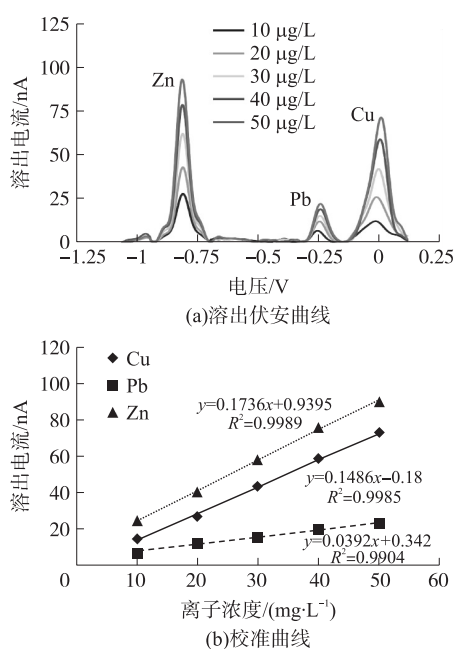
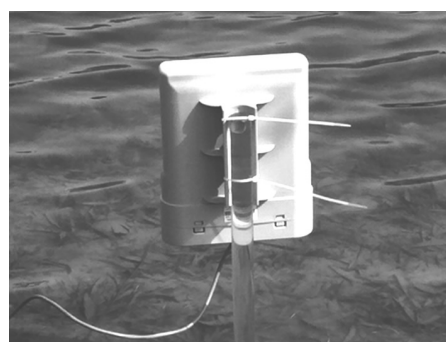


图5 溶出伏安测量结果

2.3 无线传输距离及组网功能验证

为了模拟现场环境,在浙江大学紫金港校区的启真湖水域对仪器通讯功能进行了测试验证。以笔记本计算机作为岸边计算机,通过RJ-45网线接口与无线路由器连接;因水面距离限制,仪器与无线网卡并未安装于浮标,而以置于水域对岸代替;两者建立跨过湖面的无线通讯,如图6所示。由Google Earth软件判断,两者距离约为1 050 m。在1 050 m距离上,岸边计算机均可以远程控制仪器完成对水样的取样与检测。

在重金属现场检测仪器中提取无线网卡及微处理器部分,制作了简化的中继节点;除不具备测量功



(a)靠近水面的无线路由器



(b)置于岸边的外置无线网卡

图6 在启真湖水域进行无线传输测试

能外,中继节点具有与重金属现场检测仪器相同的无线特性;使用重金属现场检测仪器、中继节点和岸边计算机,进行组网功能验证。实验表明:重金属现场检测仪器、中继节点和岸边计算机可以组成无线传感器网络;通过中继节点,岸边计算机可以远程控制仪器完成检测,控制距离不小于2 000 m。可以推论:如果将中继节点替换为重金属现场检测仪器,在完成中继功能的同时,可以对该位置重金属含量进行检测;使用岸边计算机与多台重金属现场检测仪器,可以组成无线传感器网络,实现区域水环境重金属检测。

2.4 自然水域样品测试

使用重金属现场检测仪器对自然水域样品进行了测试,在测试中模拟了浮标应用环境,使用无线传感器网络对仪器进行控制,完成了远程控制与测量过程,证明了可以通过浮标等载体,实现对自然水域重金属元素的自动、无人检测。将仪器法实验结果与原子吸收法进行了对比验证,结果如表1所示。重金属现场检测仪器采用溶出伏安法,检测样品中重金属离子浓度,而原子吸收法检测样品中重金属总量;因此原子吸收法的测量结果高于前者;尽管如此,在同一水域内,样品基底基本近似,因此重金属现场检测仪器测量结果与原子吸收法测量结果之间仍存在较好的相关性。随元素种类不同,水环境中重金属离子占总量比例在35%~70%之间变动;该比例同样因水环境的地域区别而变化^[14]。

表 1 自然水域样品的测试结果

(a) 锌元素	样品 1	样品 2	样品 3
仪器测量结果	27.5 $\mu\text{g/L}$	23.1 $\mu\text{g/L}$	22.8 $\mu\text{g/L}$
原子吸收法	41.2 $\mu\text{g/L}$	33.5 $\mu\text{g/L}$	37.8 $\mu\text{g/L}$
离子占总量比例	66.7%	68.9%	60.4%
(b) 铅元素	样品 1	样品 2	样品 3
仪器测量结果	12.4 $\mu\text{g/L}$	10.8 $\mu\text{g/L}$	13.9 $\mu\text{g/L}$
原子吸收法	26.2 $\mu\text{g/L}$	23.7 $\mu\text{g/L}$	26.5 $\mu\text{g/L}$
离子占总量比例	47.3%	45.6%	52.5%
(c) 铜元素	样品 1	样品 2	样品 3
仪器测量结果	15.9 $\mu\text{g/L}$	12.6 $\mu\text{g/L}$	13.7 $\mu\text{g/L}$
原子吸收法	37.5 $\mu\text{g/L}$	34.8 $\mu\text{g/L}$	38.1 $\mu\text{g/L}$
离子占总量比例	42.4%	36.2%	36.0%

3 结论与展望

提出了一种带状微电极阵列芯片,开发了自动化的重金属现场检测仪器,用于锌、铅、铜等三种重金属离子的检测;重金属现场检测仪器可以作为传感节点,与岸边计算机通过 802.11 b/g 无线协议构成无线传感器网络;在检测过程中,可以使用点对点形式完成对传感节点的远程控制和查询,实现局部水环境重金属检测;同时,也可以对多个检测节点同时进行控制,实现区域水环境重金属检测。

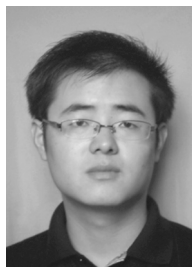
目前,重金属现场检测仪器已经完成实验室样本验证;无线传输距离及组网功能已经由天然水域的现场测试而得到验证;使用仪器测试自然水域样品,并与原子吸收法进行了对比,验证了数据的可靠性。下一步将在太湖水域应用重金属现场检测仪器,组成无线传感器网络,进行更加深入的现场应用。

参考文献:

- [1] Jang A, Seo Y W, Bishop P L. The Removal of Heavy Metals in Urban Runoff by Sorption on Mulch [J]. Environ Pollut, 2005, 133:117-128.
- [2] 孙明星,徐鑫,屠虹,等. ICP-MS 测定化肥中有害元素 Cr、Cd、As、Pb、Hg 的新方法[J]. 分析测试学报, 2009, 28(2):243-246.
- [3] Demetriades D, Economou A, Voulgaropoulos A. A Study of Pencil-Lead Bismuth-Film Electrodes for the Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry [J]. Anal Chim Acta, 2004, 519:167-172.
- [4] 邹绍芳,范影乐,王平,等. 集成多传感器的环境监测电子舌的研究[J]. 传感技术学报. 2007, 20(7):1457-1460.
- [5] 郭红荪,蔡巍,王平,等. 基于光电复合传感器的重金属检测算法的研究[J]. 传感技术学报. 2011, 24(1):18-23.
- [6] Langeloth M, Chiku M, Einaga Y. Anodic Stripping Voltammetry of Zinc at Boron-Doped Diamond Electrodes in Ammonia Buffer Solution [J]. Electrochim Acta, 2010, 55:2824-2828.
- [7] Jovanovski V, Hocevar S B, Ogorevc B. Ex Situ Prepared Antimony

Film Electrode for Electrochemical Stripping Measurement of Heavy Metal Ions [J]. Electroanalysis, 2009, 21:2321-2324.

- [8] Seddon B J, Shao Y, Girault H H. Printed Microelectrode Array and Amperometric Sensor for Environmental Monitoring [J]. Electrochim Acta, 1994, 39:2377-2386.
- [9] Uhlig A, Schanakenberg U, Hintsche R. Highly Sensitive Heavy Metal Analysis on Platinum and Gold-Ultramicroelectrode Arrays [J]. Electroanalysis, 1997(9):125-129.
- [10] Koudelka-Hep M, Van Der Wal P D. Microelectrode Sensors for Biomedical and Environmental Applications [J]. Electrochim Acta, 2000, 45:2437-2441.
- [11] He X, Sujie X, Liping Z, et al. Microwave-Enhanced Voltammetric Detection of Copper (II) at Gold Nanoparticles-Modified Platinum Microelectrodes [J]. J Electroanal Chem, 2009, 625:53-59.
- [12] Gardner R D, Zhou A, Zufelt N A. Development of a Microelectrode Array Sensing Platform for Combination Electrochemical and Spectrochemical Aqueous Ion Testing [J]. Sens Actuat B Chem, 2009, 136:177-185.
- [13] Cai W, Zhao H X, Ha D, et al. Design of Wireless Sensor Node Based on a Novel Hybrid Chemical Sensor for Heavy Metal Monitoring [C] // 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference (TRANSDUCERS), Beijing, China, 2011. 2114-2117.
- [14] Magnier A, Billon G, Louis Y, et al. On the Lability of Dissolved Cu, Pb and Zn in Freshwater: Optimization and Application to the Deûle (France) [J]. Talanta, 2011, 86:91-98.



孙启永(1990-),男,生物医学工程博士研究生,就读于浙江大学生物传感器国家专业实验室,研究方向为电化学传感器与重金属检测, sqy0201@zju.edu.cn;



张 文(1979-),男,浙江大学,博士研究生,主要研究方向为电化学传感器与重金属检测, 10915017@zju.edu.cn;



王 平(1962-),男,浙江大学,教授,博士生导师,主要研究方向为传感器与检测技术、生物芯片与生物电子学、人工嗅觉与人工味觉等, cnpwang@zju.edu.cn.