

具有欧姆压降自动补偿的电化学检测系统设计

陈庚¹, 谢建军¹, 章政焕¹, 张春风², 邬杨波^{1*}

(1. 宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 提出了一种具有欧姆压降自动补偿功能的基于快速伏安法的电化学检测系统。系统使用微控制器内建模数转换器结合外部电平调节电路产生快速扫描信号, 用数字电位器实现溶液欧姆压降的正反馈补偿, 通过测量输出信号频率判断是否实现欧姆压降的完全补偿, 然后通过调整数字电位器抽头位置调整补偿信号大小, 从而实现检测系统溶液欧姆压降自动补偿功能。二茂铁($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)溶液的实际测试结果表明, 在不同溶液浓度和不同扫描速度情况下, 系统能较好地实现溶液欧姆压降自动补偿, 以及输出电流信号的自动检测功能。

关键词: 欧姆压降; 自动补偿; 快速伏安; 电化学

中图分类号: TP23

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 05-0023-07

随着工业化进程的持续加速, 越来越多的违法开采、超标排污等行为导致许多有害重金属进入生态环境, 造成环境污染^[1]; 进入生态系统的有害重金属可通过呼吸道、消化道以及皮肤等途径进入到人体, 对人类健康造成极大危害^[2]。因此, 在有限的重金属污染治理技术中, 找到一种经济、可靠、灵敏的方法来识别和量化水中的这些离子是极其重要的^[3-4]。

目前重金属离子检测方法众多, 如原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、紫外可见分光光度法和电感耦合等离子体质谱法等^[5]。虽然在这些检测方法中, 大多数有较高的灵敏度和准确性, 但也存在预处理复杂、仪器体积庞大以及仪器操作复杂等缺点^[6-10], 造成此类方法难以满足现场检测的要求。电化学法具有检测速度快、体积小、价格低廉等特点, 因此电化学法在现场、实时、在线检测方面有很大优势; 然而传统电化学检测法也存在灵敏度较低、选择性较差等缺点^[11]。

快速扫描伏安法通过提高信号源扫描速率来增强电化学信号, 但随着信号源扫描速率的增加, 由于溶液欧姆压降所造成的伏安特性曲线歪曲就越严重。为了消除溶液电阻带来的影响, 传统采用

加入电位器的方法来引入正反馈进行溶液欧姆压降的补偿, 但该方法往往需要配合示波器来观察补偿情况, 同样也不适用于进行现场检测。

针对高灵敏度、低成本、便携式电化学检测仪器的迫切需求, 本文提出一种基于快速伏安法的具有欧姆压降自动补偿功能的便携式电化学检测系统。系统以 STM32 嵌入式微控制器为核心, 结合信号调理电路形成信号源, 再经过具有欧姆压降自动补偿功能的恒电位仪、自动增益功能的信号转换电路、整形电路以及信号处理电路, 实现对电化学池的信号扫描、反应电流的转换与放大、输出信号的频率检测, 以及对转换信号波形的采集与显示, 为进一步实现重金属离子的现场检测奠定基础。

1 两电极电化学体系简介

典型的电化学体系分为两电极电化学体系和三电极电化学体系, 其中三电极体系由参比电极、辅助电极和工作电极组成。工作电极和参比电极形成测试回路, 该回路往往可被视为断路, 所以工作电极与参比电极之间的电位差保持恒定; 又因参比电极的电势已知, 且不随化学反应的进行而

收稿日期: 2019-04-16.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(81773483, 41576098); 宁波市自然科学基金(2018A610401); 浙江省基础公益研究计划(LGF19B050003)。

第一作者: 陈庚(1995-), 男, 浙江温州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 嵌入式系统设计。E-mail: 472273599@qq.com

*通信作者: 邬杨波(1972-), 男, 浙江奉化人, 博士/副教授, 主要研究方向: 嵌入式系统设计。E-mail: wuyangbo@nbu.edu.cn

发生改变,因此可用参比该电势为基准,测量工作电极电势.工作电极和辅助电极形成电流回路,该回路在发生化学反应过程中会有电流通过,因此可以通过该回路进行化学反应电流测量,具体三电极体系原理图如图1所示.图中, E 为利用参比电极(RE)为工作电极(WE)施加的工作电位, I 是在化学反应过程中,工作电极(WE)和辅助电极(AE)构成的回路上所产生的反应电流.

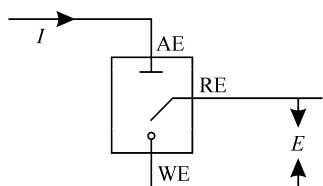


图1 三电极体系原理图

由3个电极各自的作用可知,只要辅助电极能够在进行化学反应时提供稳定的电位,并且具有不易极化和导电性较好的特点时,就可摒弃参比电极,使用工作电极和辅助电极组成两电极体系.在该体系下,施加电压于两电极之间,化学反应产生的电流信号可在辅助电极上采集.

图2为两电极体系的典型检测电路.由于在电路中加入由运放A1构成的恒电位仪,为电解池提供稳定的电位以及足够的输出功率,因此该电路可以摒弃参比电极,仅使用工作电极和辅助电极组成的两电极体系.运放A2构成I/V转换电路,使得化学反应产生的电流信号转换为电压信号.为了消除溶液欧姆压降所造成的伏安特性曲线歪曲,将图中 R_3 代替为虚线中的电位器,形成正反馈补偿电路,以消除溶液电阻带来的影响.然而鉴于传统正反馈补偿电路使用手动调节电位器,并且需要配合示波器观察补偿情况.因此,该方法并不适用于现场检测,由此本文提出一种具有欧姆压降自动补偿功能的电化学检测电路.

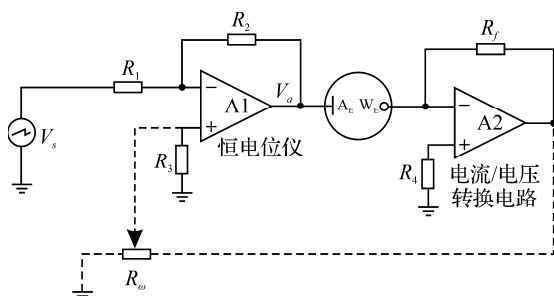


图2 两电极体系典型检测电路

2 具有欧姆压降自动补偿的电化学检测系统设计

2.1 总体结构设计

系统总体结构如图3所示,主要包括电源管理模块、通信模块、信号调理模块、恒电位仪、电流信号处理模块、整形电路以及高性能嵌入式微控制器及其外围电路.其中,信号调理模块用来处理嵌入式微控制器所产生的各种波形信号,进而形成电化学检测时所需信号;恒电位仪为电化学反应提供电位以及足够的功率输出;电流信号处理模块将电化学反应产生的电流信号转换为电压信号,并进行信号放大;整形电路用于将信号转换为方波信号,并输入嵌入式微控制器进行频率检测.电源管理模块用来产生系统各个模块所需工作电压.高性能嵌入式微控制器用于产生波形信号以及各种控制信号,实现系统的人机交互、电流信号的采集、频率检测以及对检测结果的显示等工作.通信模块用于将采集到的信号数据进行传输,实现远程终端设备对信号数据的读取.

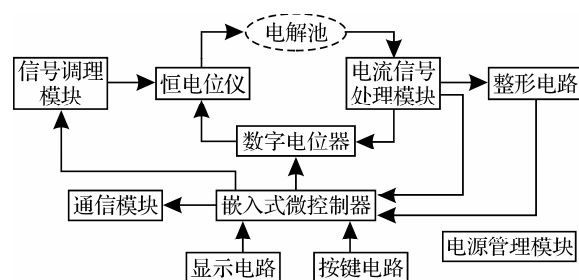


图3 系统总体结构图

该系统能够产生快速伏安法所需的多种信号,可实现信号扫描电压和扫描速率可控以及准确采集电化学反应所产生的电流信号,具体性能指标见表1.

表1 系统性能指标

指标	参数
扫描电压范围	$\pm 3\text{ V}$
扫描电压分辨率	0.8 mV
扫描速率	$1\ 000\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$
采样率	$<450\text{ kHz}$
电流检测范围	$60.0\ \mu\text{A}\sim 4.0\text{ mA}$

2.2 嵌入式微控制器最小系统设计

系统结构如图4所示.嵌入式微控制器选用型号为STM32F103ZET6,其外围电路包括静态随机

存储器(SRAM)、液晶显示屏、按键电路和下载电路等组成。其中 SRAM 采用 IS62WV51216 芯片, 用于数据存储及读取。液晶显示电路和按键电路用来实现系统人机交互和工作逻辑控制的功能, 其中液晶显示电路采用分辨率 800×480 触摸屏显示器。下载电路采用 JTAG 下载模式, 用来对微控制器进行代码烧写。通信模块由 WIFI 模块构成, 采用 ESP8266 模块用来与终端设备进行数据传输。

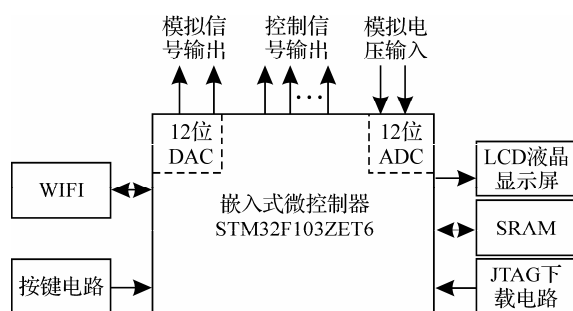


图4 嵌入式微控制器最小系统结构框图

2.3 信号源与检测电路设计

2.3.1 信号源设计

信号源可以提供系统工作所需的多种信号。产生的信号扫描电压范围为 ± 3 V, 最高扫描速率为 $1\,000\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。信号源由嵌入式微控制器 D/A 和信号调理模块两部分构成, 电路原理图如图5所示。其中, R_5 、 C_1 和 R_6 、 C_2 分别构成 RC 滤波电路, 为滤除 DAC 输出的高频信号, 使得信号更加平滑。运放 A3 和 A4 分别构成电压跟随器, 用来增强微控制器 STM32F103ZET6 内部 12 位 DAC 的驱动能力。

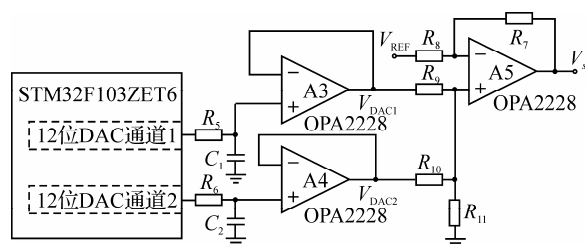


图5 信号源调理电路设计

运放 A5 构成加减运算电路, 其中 V_{REF} 是由基准源芯片 ADR510 输出的基准电压 1.0 V , R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 分别为 3 、 1 、 3 、 3 、 $1.5\text{ k}\Omega$ 。因此, 信号源输出信号 V_s 的表达式可表示为:

$$V_s = V_{\text{DAC1}} + V_{\text{DAC2}} - 3V_{\text{REF}} \quad (1)$$

2.3.2 具有欧姆压降自动补偿的检测电路设计

具有欧姆压降自动补偿的检测电路由恒电位

仪、 I/V 转换电路、正反馈电路以及整形电路三部分构成。其中, 恒电位仪使得工作电极与辅助电极之间的电位差恒定, 不受电化学反应的影响。由于工作电极上的电流信号不易于直接检测, 因此加入 I/V 转换电路, 将该电流信号转换为电压信号, 并通过程控增益放大器进行信号放大。随着电位扫描速率的增加, 溶液欧姆压降引发的伏安特性曲线歪曲也越严重, 使得化学反应出峰电位发生偏移, 最终导致系统不能准确检测出被测元素, 因此加入正反馈电路, 以补偿电化学池的溶液电阻所造成的欧姆压降。正反馈电路将输出信号反馈至恒电位仪的同相输入端, 并通过控制数字电位器抽头位置来改变反馈信号的大小, 由此来消除溶液电阻和反馈电阻 R_f 带来的影响。若反馈信号过大, 系统将发生自激振荡现象, 因此加入整形电路, 将系统输出信号转换为方波信号后, 输入微控制器进行频率测量, 根据信号频率输出控制信号, 调整数字电位器抽头位置, 由此来改变反馈信号的大小。相关补偿检测电路如图6所示。

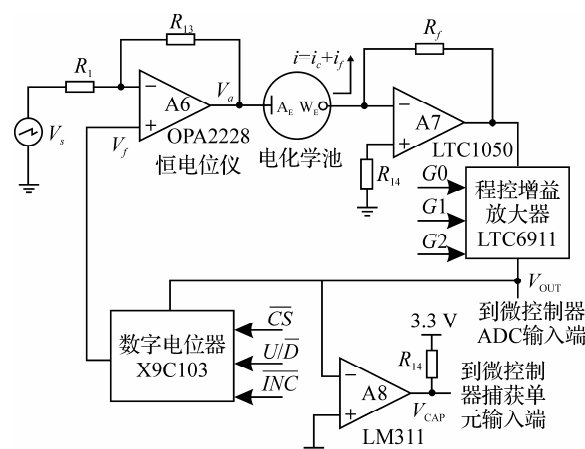


图6 具有欧姆压降自动补偿检测电路

图6中, V_s 为信号源输出的扫描信号, 运放 A6 所构成的反向比例电路为系统的恒电位仪。运放 A7 和电阻 R_f 构成单电阻反馈式 I/V 转换电路, 其中 R_f 用于设定 I/V 转换增益, 为了让输出信号可以根据不同的电流信号改变 I/V 转换增益, 由此加入了程控增益放大器 LTC6911。数字电位器将输出信号反馈回恒电位仪, 实现对溶液电阻和反馈电阻所造成的压降进行补偿。运放 A8 所构成的整形电路将输出信号转变为方波信号, 用于微控制器进行频率检测, 控制器根据检测结果发出控制信号调

整数字电位器抽头位置, 来改变反馈信号的大小, 由此避免发生自激现象。

因此, 恒电位仪的输出信号 V_a 可表示为信号源输出信号 V_s , 与正比于电流 i 的反馈信号 V_f 相叠加, 表达式如下:

$$V_a = -V_s + 2V_f = -V_s + iR_c = -V_s + 2\beta(-iR_f)(-G_{\text{Gain}}), \quad (2)$$

$$i = i_f + i_c, \quad (3)$$

其中, i_f 为化学反应产生的法拉第电流; i_c 为电极电容充放电产生的电流; R_c 为补偿电阻; β 为反馈比例系数, 微控制器可根据频率检测的结果输出控制信号改变 β 值; G_{Gain} 为程控放大器的增益, 可根据 AD 采集到的数据改变 G_{Gain} 值。当电路实现完全补偿时, 可得到:

$$R_c = R_f + R_e + R_o, \quad (4)$$

$$R_o = 1/(\omega C_d), \quad (5)$$

其中, R_f 为反馈电阻; R_e 为溶液电阻; R_o 为电极电容等效电阻; C_d 为电极电容; ω 为角频率。系统可用微控制器自动调整 β 值, 使得 R_c 满足(4)式, 从而实现欧姆压降完全补偿。

3 测试与结果分析

3.1 扫描信号源测试

鉴于微控制器信号源可以产生多种扫描信号, 本文采用快速伏安法以三角波作为扫描信号, 而所设计信号源可产生的三角波信号扫描速率最大可达 $1000 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描电压范围为 $\pm 3 \text{ V}$, 电压分辨率为 0.8 mV , 实测波形如图 7 所示。

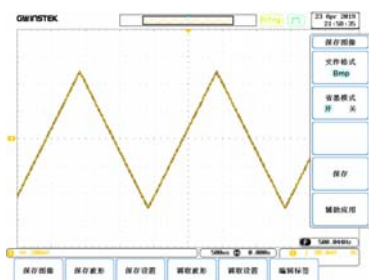


图 7 信号源输出波形图

3.2 I/V 转换电路与自动增益控制电路测试

系统采用单电阻反馈式 I/V 转换电路和程控增益放大器, 实现将化学反应产生的电流信号转换为电压信号, 并将信号放大至便于检测的范围内。

该电路的放大倍数可表示为:

$$G = R_f \times G_{\text{Gain}}, \quad (6)$$

其中, R_f 为 220Ω , G_{Gain} 可由单片机控制, 其增益档位分别为 -1, -2, -4, -8, -16, -32 和 -64, 因此, 整体放大倍数也可分为 7 档, 分别为 -220, -440, -880, -1760, -3520, -7040, -14080, 微控制器将根据不同的扫描速率自动调整档位, 以便于进行信号采集。由于输出信号为双极性, 而 ADC 只能采集单极性信号, 因此加入电平偏移电路, 将双极性信号偏移 $+1.5 \text{ V}$, 实现单极性信号的转换, 再根据微控制器 ADC 参考电压为 3.3 V , 可由(7)式计算出电流检测范围为 $60.0 \mu\text{A} \sim 4.0 \text{ mA}$ 。图 8 为理论电流值与实测电流值的关系曲线, 从图中可直观看出, 理论值与实测值有着良好的线性关系, 说明该电路在检测 $60.0 \mu\text{A} \sim 4.0 \text{ mA}$ 范围内的电流时, 具有良好的线性度。

$$i_d = (3.3 \text{ V} - 1.5 \text{ V}) / (2G). \quad (7)$$

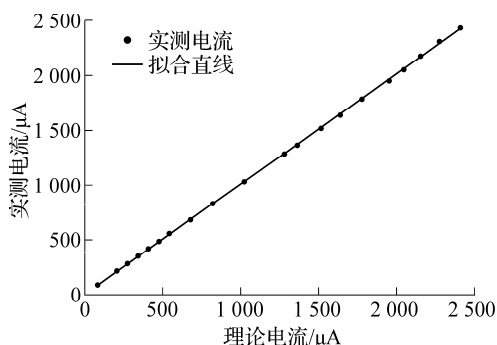


图 8 电流的实测值与理论值曲线

3.3 欧姆压降自动补偿功能测试

系统工作时, 电化学池可等效为 1 个电阻和 1 个电容串联的结构, 因此, 为了更好地分析欧姆压降自动补偿的工作性能, 将图 2 中的电化学池用图 9 中的 R_c 和 C_c 串联结构代替。

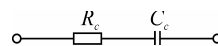


图 9 电化学池等效电路

使用电化学工作站对实际两电极体系进行阻抗检测, 可得到 R_c 为 220Ω , C_c 为 $0.68 \mu\text{F}$ 。

采用数字电位器将输出信号反馈回恒电位仪的同相输入端, 微控制器根据输出信号频率调整反馈信号的大小, 实现欧姆压降自动补偿功能。在信号源扫描速度范围内, 选取 4 个扫描速度进行欧姆压降自动补偿功能测试。从图 10 中可以直观地看出, 在未进行自动补偿时, 由于溶液欧姆压降造

成曲线上升沿和下降沿较为平缓, 而自动补偿很好地消除了溶液电阻和反馈电阻带来的欧姆压降, 从而缩短了曲线上升沿和下降沿时间。

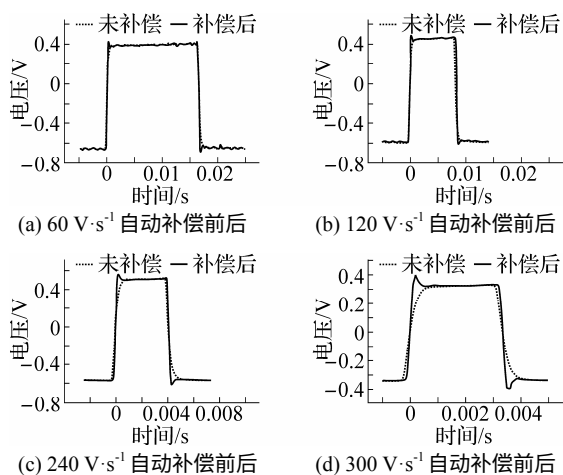
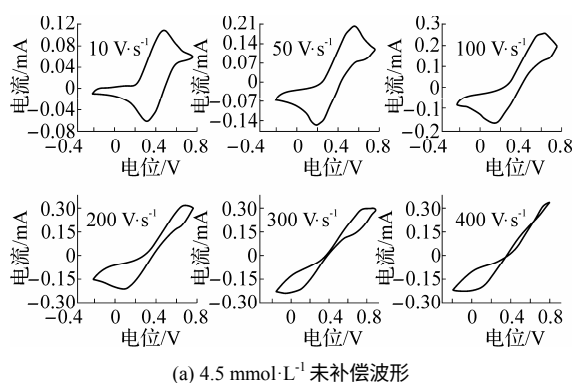


图 10 模拟池自动补偿功能测试波形图

3.4 系统在实际两电极体系中的功能测试

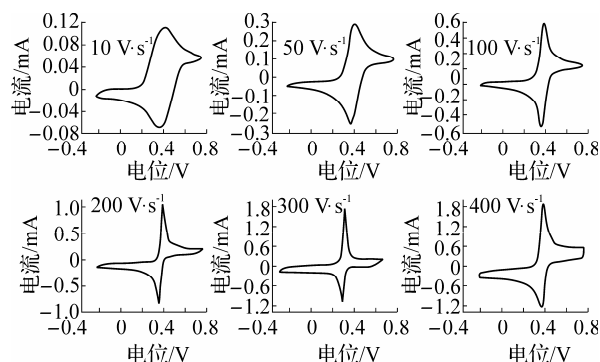
使用二茂铁($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)溶液作为检测对象, 选用直径 1 mm 的玻璃碳电极作为工作电极, 铂丝电极作为辅助电极, 构成两电极体系, 进行实际化学体系功能测试。本实验使用浓度为 4.5, 10, 20, 30 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的二茂铁溶液, 溶剂为乙腈。信号源输出扫描速率分别为 10, 50, 100, 200, 300, 400 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的三角波作为扫描信号, 使用系统的自动补偿功能, 得到图 11 和图 12 所示波形。

其中图 11(a)、(c)、(e)、(g)为系统未进行补偿时的波形, 图 11(b)、(d)、(f)、(h)为系统进行补偿后的波形, 可以看到系统的自动补偿功能很好地消除溶液电阻和反馈电阻所造成的伏安特性曲线歪曲, 其出峰电位大约在 0.45 V, 而且在补偿后得到的伏安特性曲线中, 峰间距均在 60 mV 左右, 符合二茂铁溶液峰间距理论值。图 12(a)和图 12(b)是在

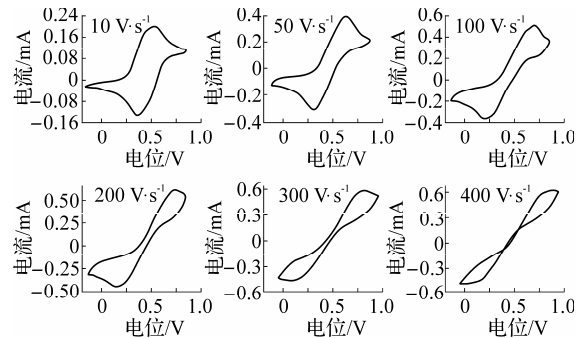


(a) 4.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 未补偿波形

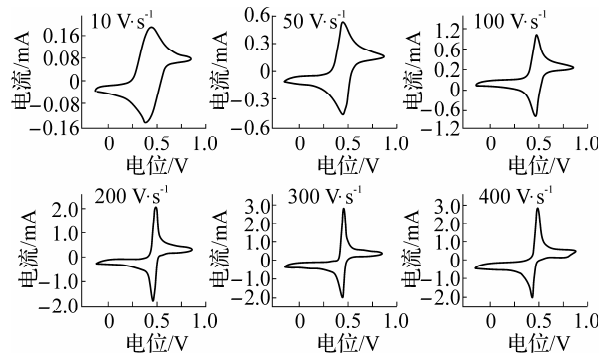
扫描速率分别为 50, 100 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 情况下, 系统在不同溶液浓度中的自动补偿情况。由图可得, 在固定扫描速率时, 随着溶液浓度的增大, 峰电流也随之增大, 且浓度和峰电流之间呈现良好的线性关系。



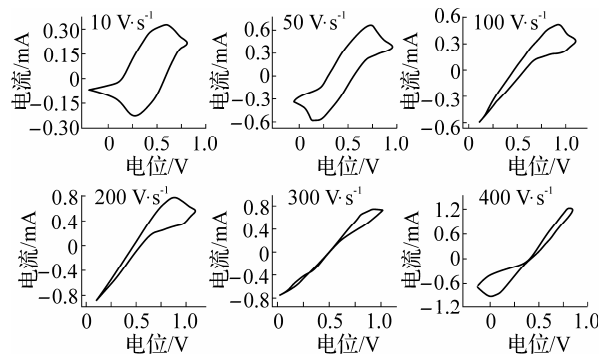
(b) 4.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 补偿后波形



(c) 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 未补偿波形



(d) 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 补偿后波形



(e) 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 未补偿波形

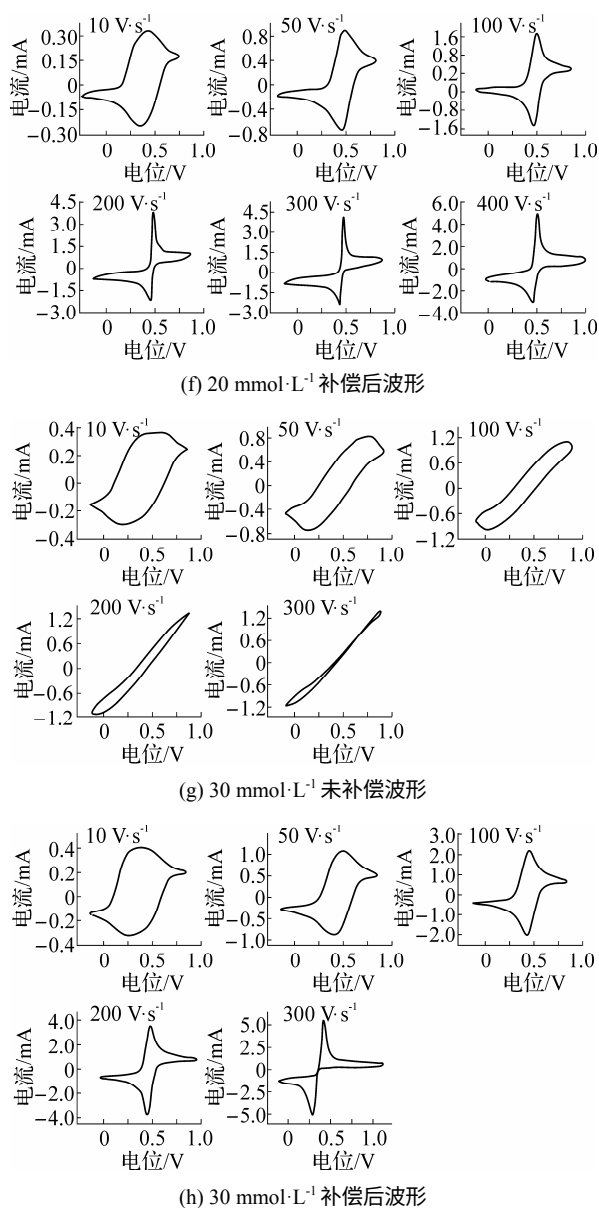


图 11 二茂铁溶液中自动补偿功能测试图

4 结论

介绍了具有欧姆压降自动补偿功能的基于快速伏安法电化学检测电路的工作机制,并对电路的信号源、 I/V 转换电路与自动增益控制电路和欧姆压降自动补偿分别进行功能测试。信号源能够输出最大扫描速率为 $1\,000\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描电压范围为 $\pm 3\text{ V}$ 的三角波,满足基于快速伏安法的电化学检测对信号源的要求。 I/V 转换电路与自动增益控制电路在 $60.0\text{ }\mu\text{A}\sim 4.0\text{ mA}$ 范围内有着良好的线性关系,并且能够在检测不同电流时,自动进行增益调整。

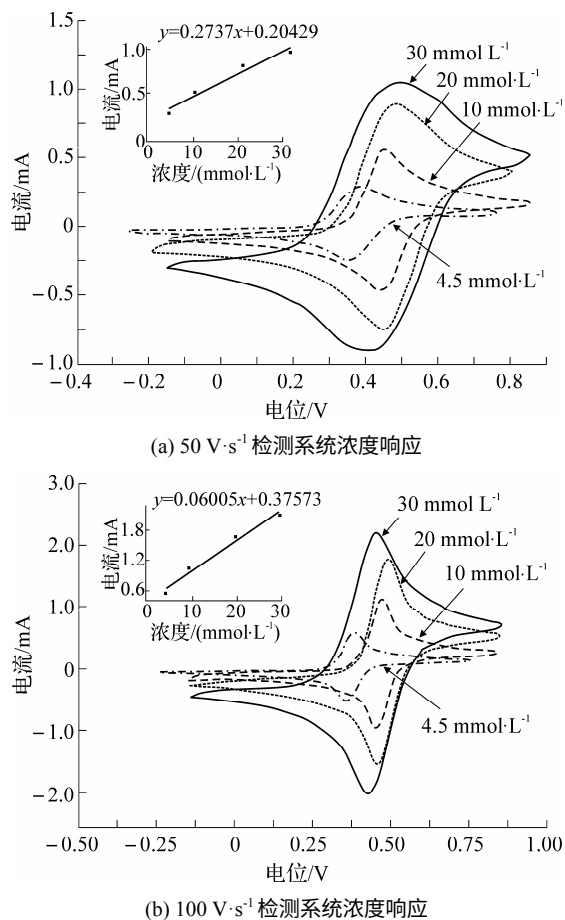


图 12 固定扫描速率下检测仪对溶液浓度的响应测试

二茂铁溶液的实际测试结果表明:对于不同浓度的二茂铁溶液和不同的扫描速度情况,系统都能够实现自动补偿功能;在一定溶液浓度下,峰电流随扫描速率的增大而增大;而在扫描速率一定的情况下,峰电流随溶液浓度的增大而增大,浓度和峰电流之间呈现良好的线性关系。所提出的具有溶液欧姆压降自动补偿功能的快速伏安电化学检测系统为进一步实现便携式现场电化学检测仪器具有现实意义。

参考文献:

- [1] Pacyna J M, Pacyna E G, Aas W. Changes of emissions and atmospheric deposition of mercury, lead, and cadmium[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(1):117-127.
- [2] 阮玉龙, 李向东, 黎廷宇, 等. 喀斯特地区农田土壤重金属污染及其对人体健康的危害[J]. 地球与环境, 2015, 43(1):92-97.
- [3] Aragay G, Pons J, Merkoci A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for

- heavy-metal detection[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5):3433-3458.
- [4] Dutta S, Strack G, Kurup P. Gold nanostar electrodes for heavy metal detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 281(1):383-391.
- [5] 王文华, 吴胜旭, 李思东, 等. 重金属离子的光学检测方法综述[J]. 传感器与微系统, 2019, 38(1):7-9; 17.
- [6] Bagherian G, Chamjangali M A, Evvari H S, et al. Determination of copper(II) by flame atomic absorption spectrometry after its preconcentration by a highly selective and environmentally friendly dispersive liquid-liquid microextraction technique[J]. Journal of Analytical Science and Technology, 2019, 10(1):3-9.
- [7] Mofid N J, Reza J M, Shabnam S, et al. In-syringe solvent-assisted dispersive solid phase extraction followed by flame atomic absorption spectrometry for determination of nickel in water and food samples[J]. Microchemical Journal, 2019, 144(1):88-92.
- [8] Chen Y W, Alzahrani A, Deng T L, et al. Valence properties of tellurium in different chemical systems and its determination in refractory environmental samples using hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy[J]. Analytical Chemical Acta, 2016, 905(1):42-50.
- [9] Leng G, Hu Q, He W F, et al. A simple field method for the determination of sulfite in natural waters: Based on automated dispersive liquid-liquid microextraction coupled with ultraviolet-visible spectrophotometry[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1584(1):72-79.
- [10] Cieslak W, Pap K, Bunch D R, et al. Highly sensitive measurement of whole blood chromium by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Clinical Biochemistry, 2013, 46(3):266-270.
- [11] Pierini G D, Llamas N E, Fragoso W D, et al. Simultaneous determination of acesulfame-K and aspartame using linear sweep voltammetry and multivariate calibration[J]. Microchemical Journal, 2013, 106(1):347-350.

Design of electrochemical detection system with automatic ohmic drop compensation

CHEN Geng¹, XIE Jianjun¹, ZHANG Zhenghuan¹, ZHANG Chunfeng², WU Yangbo^{1*}

(1.Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.School of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In this paper, we propose a novel fast voltammetry electrochemical detection system with automatic electrolyte ohmic drop compensation. The fast sweeping waveform is produced by the build-in digital-to-analog converter of the microcontroller. The positive feedback of ohmic drop compensation is realized using a digital potentiometer. By measuring the output signal frequency to determine whether or not the ohmic drop is fully compensated, the microcontroller is utilized to adjust the compensation signal level by tuning the tap position of digital potentiometer, so that the ohmic drop automatic compensation is attained. The experimental results show that the proposed electrochemical detection system can better realize automatic compensation of ohmic drop and automatic detection of output current in the case of different solution concentration and different scanning speed using ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) solution.

Key words: ohmic drop; automatic compensation; fast voltammetry; electrochemistry

(责任编辑 章踐立)