

# 基于虚拟仪器的远程控制砷/ 氟离子自动检测系统

孙亚运, 张德祥, 沙文

(安徽大学 电气工程与自动化学院, 合肥 230601)

**摘要:** 叙述了一种基于虚拟仪器的远程控制砷、氟离子自动检测系统设计, 主要介绍了仪器的整体技术路线、液体自动进样、采集电路、控制软件以及信号处理; 当待测水环境中的砷、氟含量发生变化时, 仪器通过三电极方法全自动的检测出电流变化, 然后通过基于小波分析的信号去噪分析方法和峰面积计算方法计算出相应的离子浓度; 实验结果表明, 氟含量检测指标为最小分辨为 0.2 ppm, 检测范围是 0.2~50 ppm; 砷含量检测指标为最小分辨为 0.1 ppb, 检测范围是 1~500 ppb; 检测系统能够实现无人值守和远程无线控制, 使饮用水中有害离子的现场实时快速监测成为可能。

**关键词:** 信号处理; 无线通信; 数据采集; 仪器仪表

## Arsenic/Fluoride Ion Automatically Detecting System Based on Virtual Instrument

Sun Yayun, Zhang Dexiang, Sha Wen

(College of Electrical Engineering and Automation, Anhui University, Hefei 230601, China)

**Abstract:** An approach remote control arsenic fluoride ion automatic detection system based on Labview was described, the article mainly introduce the overall technical route, liquid instrument automatic sampling, sampling circuit, control software and signal processing. When the measured arsenic, fluoride content in water environment changes, the three electrode method to detect the automatic current changes, and then through the noise analysis method and the peak signal based on wavelet analysis area calculation method to calculate the ion concentration of the corresponding. The experimental results indicate the index of fluorine content minimum resolution is 0.2ppm, the detection range is 0.2~50ppm; detection index for arsenic minimum resolution is 0.1ppb, the detection range is 1~500ppb. The instrument is possible for detecting harmful ions in drinking water on-site monitoring of real-time.

**Keywords:** signal processing; wireless communications; data acquisition; instrumentation

## 0 引言

近年来, 我国的在环境保护方面虽然取得了一定的进展, 但环境污染形势严峻的状况尚未得到根本扭转<sup>[1]</sup>。长期严重的水污染影响着水资源利用、水生态系统的完整性以及人们的身心健康。水污染问题已经对我国经济社会的可持续发展产生重大负面影响。因此, 实时在线监测饮用水中重金属元素的浓度, 对人类生产生活具有及其重要的意义<sup>[2]</sup>。

目前常见的用于检测重金属的方法有原子光谱、质谱分析、紫外-可见分光光度、化学发光和电化学分析等<sup>[3-4]</sup>。水中重金属离子的检测多数使用离线检测, 这种测试方式的缺点是样品在采集、运输、检测等过程中受到的污染较为严重, 因而影响到了测试结果的准确性, 而且整个测试的周期很长<sup>[5]</sup>。因此, 实地检测水样的重金属离子浓度并将数据发送至服务器端是水样检测仪器发展的趋势。

本项目设计的远程控制砷、氟离子自动检测系统是基于

Labview 上位机控制软件, 它采用三电极恒电位电路测量自动进样的待测水。针对响应信号比较微弱的特点, 本文建立了基于小波分析的信号去噪和峰面积计算方法计算出相应的离子浓度。该仪器实现了完全自动化测量, 避免了很多的人为干扰因素, 使实地饮用水中有害离子的监测成为可能。

## 1 远程控制砷氟离子自动检测系统设计

### 1.1 饮用水砷/氟自动检测系统的硬件结构设计

近年来, 随着制造工艺的发展和电路结构的更新, 高性能的集成三电极电化学传感器得到了迅速发展, 使得微弱电流检测这一重要而实用的电子电路广泛应用于信号处理、传感器和测量技术等领域。本系统采用了意法半导体公司推出的一款的基于 ARM-Cortex 的 16/32 位 RISC 微控制器 STM32, 其具有一个高性能 2.4 GHz 射频收发器、一个工业级 8051 微处理器、32/64/128k 字节的可选 RAM 存储空间及强大的外围模块。该芯片在整个检测系统中充当核心处理器角色, 主要功能包括: 完成微弱信号的采集, 自动进样的控制, 整个检测系统的连接及原理如图 1 所示。

### 1.2 饮用水砷/氟自动检测系统的三电极反馈控制设计

本文采用的三电极电化学传感器包含工作电极 (WE), 参比电极 (RE) 和辅助电极 (AE), 其分别为银基汞膜电极、Ag/AgCl 电极和金电极 WE 的作用是在电极表面产生化学反应; RE 在没有电流通过的前提下, 用来维持工作电极与参比

收稿日期: 2014-03-11; 修回日期: 2014-05-08。

基金项目: 国家自然科学基金项目(61272025)。

作者简介: 孙亚运(1990-), 男, 安徽含山人, 硕士研究生, 主要从事模式识别和智能信息处理方向的研究。

张德祥(1968-), 男, 安徽六安人, 教授, 主要从事模式识别和智能仪器方向的研究。

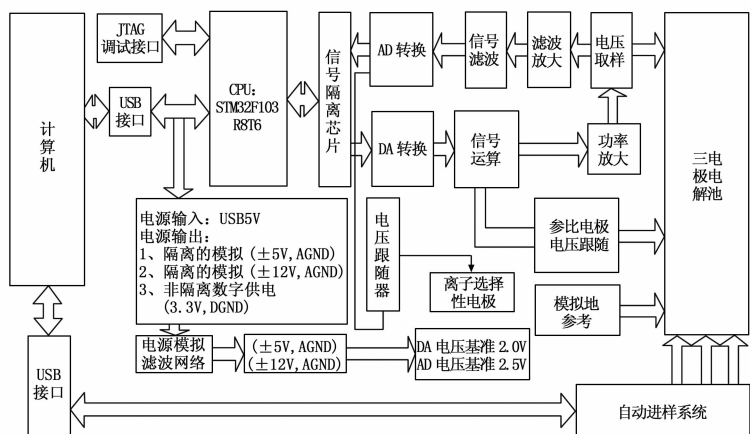


图 1 检测系统的连接及原理框图

电极间电压的恒定；AE 用来输出反应产生的电流信号，由测量电路实现信号的转换和放大<sup>[6]</sup>。在 WE 和 RE 端并联万用表，通常选取 6 位半万用表，基准电压源在 1~3.3 V 之间变化。分别测试不同 R 时，对应的实际电压值。得到的测试结果在仪器基准电压源变化范围内，控制电压几乎不随改变而变化，且电压控制精度误差都在 1 mV 以内（最大 0.6 mV）。

参比电极与辅助电极通过具有高输入阻抗（大于  $10^{12} \Omega$ ）、低输入失调电流和电压的运算放大器构成恒电位三电极系统，运算放大器放由专用电源供电。其工作流程为：在控制程序中选择微分脉冲冲出伏安法，然后通过设置扫描电压的初始值、终点值、步进值、脉冲幅度、脉冲宽度、脉冲周期、采样间隔、静息时间、富集时间、富集电压等参数，开始运行程序。电路中，电压反向器将数字模拟转换器提供的精准电压反向后，通过一个缓冲器输出作为控制参比电位的基准电位，反相器电路如图 2 所示。数字模拟转换中采用了一个串行 16 位数字模拟转换芯片，它的参考电压为 2.048 V。数字模拟转换芯片可以根据设定的参数，输出相应的电压值，最高的可调输出范围为 0~4.096 V，精度在 1 mV 以内。在该电路中，由于采用的电源范围是  $\pm 5$  V，电压跟随器并非轨对轨输出，所以只保证基准电位在 3.3 V 的范围内。恒电位电路就是用来维持工作电极和参比电极间电位差恒定，其精简电路如图 2 所示。

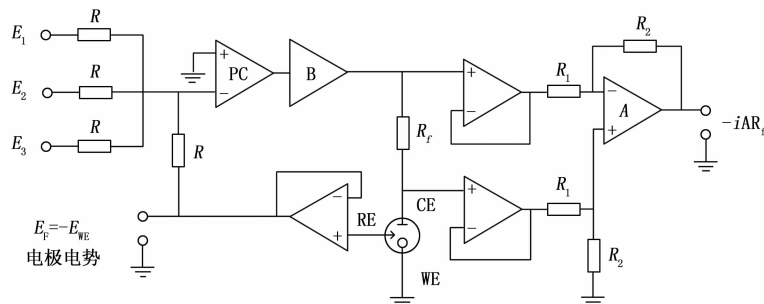


图 2 三电极反馈控制电路

### 1.3 多元素重金属在线监测系统的技术路线

整个检测系统的技术路线以在线检测和识别多种重金属元素为目标。检测单元包括重金属形态分离预处理单元和重金属检测单元过程，其分别采用的是基于膜过滤和消解技术相结合的重金属形态分离原理和基于高性能电极的阳极溶出伏安法多元素检测

原理。上位机系统的控制程序模块实现了单元之间的互联和数据传输控制<sup>[7]</sup>。上位机通过发送远程启动指令，现场检测仪器收到指令后将启动整个测试流程，由于整个测试流程的周期可能比较长，检测仪器会定时的发送当前的工作状态给服务器，整个测试结束后，测试的源数据以及计算得出的重金属离子浓度数据会一并发送至服务器端，其中重金属离子浓度数据会在指定的网页上显示，测试的源数据也可以在指定的位置下载供研究人员做进一步的分析。

### 1.4 液体自动进样系统设计

重金属检测过程中需要加入待测试液体和各种反应液，加入到反应池的溶液量是确定的，砷离子检测过程中，需要多次加入微量量级的标准液，标准液的精确加入是准确分析的前提，如果稍有偏差就会对检测结果产生重大的影响<sup>[8]</sup>。

本自动检测系统提供了一种高效、交叉污染少、重复性好的自动进样系统，包括注射泵、蠕动泵、多歧管基板和电磁阀等。由于仪器多工作在潮湿的环境下，需要泵和阀具有较高的稳定性、安全性和精密度。根据砷/氟自动检测系统的仪器的功能设定和所需自动进样试剂的种类，自动进样系统管路包括水样采集系统、砷、氟离子检测自动进样系统，其管路连接如图 3 所示。

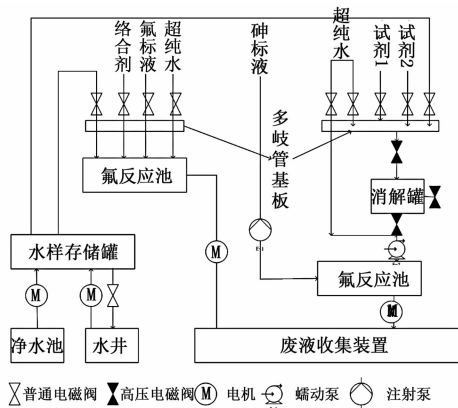


图 3 检测系统中的自动进样系统管路连接图

## 2 砷氟离子自动检测系统软件设计及数据处理

### 2.1 自动进样系统与数据传输模块的软件设计

自动控制系统需要硬件和软件的良好衔接才能构成一个完整的控制系统。饮用水砷/氟自动检测系统的软件设计主要包括：自动进样控制系统的软件设计；氟离子的检测软件设计；砷离子检测软件设计和信号小波分析及其软件实现等。检测系统的程序设计基于 LabVIEW 软件开发平台，它是一种图形化的编程语言软件驱动带有程序编程接口，具备用于创建设备的测量应用所需的 VI、函数等。基于虚拟仪器的检测系统后面板原理如图 4 所示。

### 2.2 采集信号处理

在对砷元素进行离子浓度测量时，由于信号微弱，信号的溶出峰形状不规则，特别是低浓度时，由于受峰形的影响，难于准确测出峰高，很难准确的给出峰电流，从而影响了测定的

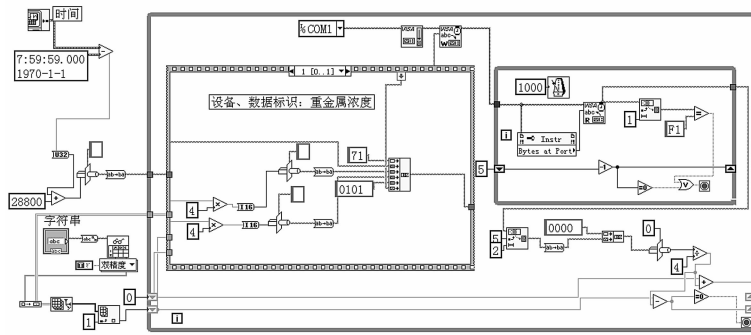


图 4 基于虚拟仪器的后面板原理图

线性范围。针对上述情况, 本文研究采用的差分脉冲伏安法结合小波去噪分析复分析方法, 可将噪声从有效信号中分离出, 提高检测下限。本文采用 DOG 小波函数提取差分脉冲伏安曲线的砷离子溶出峰。

如果函数  $\psi(x)$  满足容许性条件:

$$C_\psi = \int_{\mathbf{R}} |\hat{\psi}(\omega)|^2 |\omega|^{-1} d\omega < \infty \quad (1)$$

则称  $\psi(x)$  为一容许小波, 则化学信号  $f(x)$  以  $\psi(x)$  为基的连续小波变换为:

$$W_\psi f(a, b) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \int f(x) \overline{\psi\left(\frac{x-b}{a}\right)} dx \quad (2)$$

$(f \in L^2(\mathbf{R}), (a, b) \in \mathbf{R}, a \neq 0)$

引入符号  $\psi_{a,b}(x)$  定义为:

$$\psi_{a,b}(x) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi\left(\frac{x-b}{a}\right) \quad (3)$$

$(a, b \in \mathbf{R}, a \neq 0)$

$\psi_{a,b}(x)$  称为由母函数  $\psi$  生成的依赖于参数  $a, b$  的连续小波变换基。 $a$  被称为尺度因子,  $b$  被称为平移因子。可见连续小波变换  $W_\psi f(a, b)$  是函数  $f(x)$  在函数  $\psi_{a,b}(x)$  上的投影。它将一个一维函数  $f(x)$  变换为一个二维函数。

为了使小波变换在时间域与频率域有较好的局部性, 希望  $\psi_{a,b}(x)$  与  $\hat{\psi}_{a,b}(\omega)$  的窗口宽度愈小愈好。小波变换的窗宽是可变的, 它在高频时使用窄窗口, 而在低频时使用宽窗口, 这充分体现了常相对带宽频率分析和自适应分辨分析的思想。在实际应用中, 为了将小波变换应用于信号分析的实践, 必须对变换参数进行离散化。利用离散小波变换的性质, 同时考虑到差分脉冲伏安标准数据为高斯信号, 选取 DOG (Difference of Gaussian) 小波函数, 它的时域公式是两个尺度差一倍的高斯函数之差, 表达式为:

$$W(x) = e^{-\frac{x^2}{2}} - \frac{e^{-\frac{x^2}{8}}}{2} \quad (4)$$

其频域公式为:

$$\hat{W}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbf{R}} W(x) e^{-i\omega x} dx = e^{-\frac{\omega^2}{2}} - e^{-2\omega^2} \quad (5)$$

选取一定的时间间隔  $T$ , 则 DOG 连续小波函数可以离散为:

$$W(a, iT) = T \frac{1}{\sqrt{a}} \sum_n \psi\left[\frac{(n-i)T}{a}\right] f(nT) \quad (6)$$

砷、氟离子测试浓度曲线和浓度拟合如图 5 所示, 实验结

果表明, 氟含量检测指标为最小分辨为 0.2 ppm, 检测范围是 0.2~50 ppm; 砷含量检测指标为最小分辨为 0.1 ppb, 检测范围是 1~500 ppb。

### 3 结论

实时检测饮用水中重金属离子的含量在生态环境检测、临床、食品方面具有极其重要的意义, 对人们的生活健康极其重要。基于虚拟仪器的砷、氟离子检测系统实现了完全自动化测量, 避免了众多的人为干扰因素, 对于采集到的数据, 自动检测系统提供基于小波分析的信号去噪分析和用于电化学数据分析的峰面积计算方法, 以使得金属离子浓度的计算快速准确,

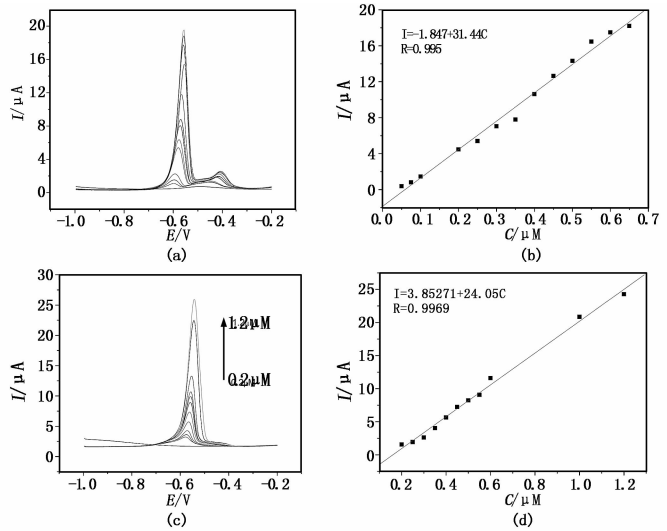


图 5 砷离子测试浓度曲线 (a), 浓度拟合 (b); 氟离子测试浓度曲线 (c), 浓度拟合 (d)

测试结果及原始数据能通过无线网络传送至远程服务器端供研究人员做进一步的分析。

### 参考文献:

- [1] Gordon G E. Receptor models [J]. Environmental Science & Technology, 1988, 22 (10): 1132-1142.
- [2] Sofowote U M, Meeary B E, Marvin C H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: Comparison of two factor analysis methods [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (16): 6007-6014.
- [3] 姚毓升, 解永平, 文涛. 三电极电化学传感器的恒电位仪设计 [J]. 仪表技术与传感器, 2009, (9): 23-25.
- [4] 袁慎芳, 陶宝祺, 石立华. 测控技术在智能材料结构研究中的应用 [J]. 测控技术, 1998, (6): 12-14.
- [5] 黄泽建, 林君. 电化学伏安分析中放大器的低噪声设计 [J]. 仪器仪表学报, 2005, 26 (5): 518-521.
- [6] 王银瓶. 海水重金属元素现场分析仪器的软件设计 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [7] 赵强, 刘松风, 程鹏. 基于信息模型的通用自动测试系统体系结构研究 [J]. 计算机测量与控制, 2011, 19 (12): 2887.
- [8] 戴顶峰, 袁媛, 冯孝辉. 基于工作流的小卫星自动化测试系统设计方法研究 [J]. 计算机测量与控制, 2011, 19 (12): 2912.