

基于电化学传感器的水体中痕量重金属实时在线监测系统构建

曹 慧

长沙环境保护职业技术学院 湖南 长沙 410014

摘要: 本文提出并构建了一种基于电化学传感器的水体中痕量重金属实时在线监测系统。该系统以差分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)为核心检测技术,结合微流控芯片、嵌入式控制系统、数据无线传输模块及智能算法,实现了对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等典型重金属离子的多通道同步、高灵敏度、低功耗、远程在线监测。实验结果表明,在优化条件下,系统对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测限分别可达 $0.12\mu g/L$ 和 $0.08\mu g/L$,线性范围为 $0.5\sim 50\mu g/L$,相对标准偏差(RSD)小于5%,满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)I类水质限值要求。本系统具有体积小、响应快、成本低、自动化程度高等优点,可广泛应用于河流、湖泊、饮用水源地及工业废水排放口等场景的水质安全监控,为水环境管理提供可靠的技术支撑。

关键词: 电化学传感器; 重金属; 实时在线监测; 差分脉冲阳极溶出伏安法; 微流控; 嵌入式系统; 物联网

引言

重金属是一类密度大于 $5g/cm^3$ 的金属元素,包括铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、铜(Cu)、砷(As)等。它们在自然环境中难以降解,可通过食物链富集,对人体神经系统、肾脏、肝脏等造成不可逆损伤,甚至诱发癌症。据世界卫生组织(WHO)统计,全球每年有数百万人因饮用受重金属污染的水源而患病。中国《“十四五”生态环境保护规划》明确提出要加强重点流域水体重金属污染防控,提升水质自动监测能力。当前,尽管实验室分析手段日趋成熟,但其固有的滞后性和非连续性已难以应对突发性污染事件或长期动态变化的监管需求。因此,发展一种能够部署于现场、具备自主运行能力、且能实时反馈水质信息的监测技术,已成为保障水生态安全和公共健康的关键突破口。

1 系统原理与关键技术

1.1 电化学检测原理

本系统采用差分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)作为核心检测技术,其工作过程可分为富集与溶出两个阶段。在富集阶段,工作电极被施加一个负向恒电位(通常为 $-1.2V_{vs. Ag/AgCl}$),促使溶液中的重金属离子(如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+})在电极表面发生还原反应,生成金属原子并沉积形成合金或金属膜。这一过程有效将痕量目标物富集于电极表面,显著提升后续检测的灵敏度。随后进入溶出阶段,电极电位被线性正向扫描,沉积的金属被重新氧化为离子并释放回溶液,同时产生特征氧化电流^[1]。由于不同金属的氧化电位存在差异,其在伏安曲线上表

现为分离良好的峰值,峰电流强度与原始溶液中金属离子浓度呈良好线性关系。DPASV通过在扫描过程中叠加小幅差分脉冲,有效抑制了非法拉第电流(如充电电流)的干扰,从而大幅提高信噪比,使检测限可降至亚微克每升级别,满足地表水I类水质标准的监测要求。

1.2 电极材料选择与修饰

在电极材料的选择上,传统汞电极虽具有优异的氢析出过电位和良好的金属富集性能,但其高毒性严重制约了现场应用与环保合规性。为此,本文选用铋(Bi)作为修饰材料,构建环境友好的铋膜电极。铋不仅无毒、资源丰富,而且与铅、镉、锌等常见重金属能形成低共熔合金,有利于提高富集效率;同时,其较高的氢析出过电位拓宽了阴极检测窗口,避免了水还原反应对低电位区信号的干扰。本研究采用电沉积法在玻碳电极表面原位生成铋膜:将电极浸入含 $0.5mM Bi(NO_3)_3$ 和 $0.1MHAc-NaAc$ 缓冲液($pH=4.5$)的电解液中,在 $-1.2V$ 下恒电位沉积120秒,即可形成均匀致密、附着力强的铋膜。该方法操作简便,膜厚可控,且每次检测后可通过电化学清洗实现铋膜再生,确保长期运行的稳定性。

1.3 微流控系统设计

为实现全流程自动化,本系统设计了一体化微流控芯片,集成样品处理、电化学检测与电极维护功能。芯片采用PMMA材料通过激光雕刻加工而成,内部流道布局紧凑,包含样品入口、缓冲腔、三电极检测池、清洗通道及废液出口。微型隔膜泵负责从外部水体抽取样品,经缓冲腔稳流后进入检测池;检测完成后,电磁阀切换

至清洗通道，引入去离子水对电极表面及流路进行冲洗，防止交叉污染。整个检测周期由嵌入式系统精确控制，依次执行进样（30秒）、富集（120秒）、溶出扫描（60秒）和清洗（60秒）四个步骤，总耗时约4.5分钟，既保证了充分的富集时间，又兼顾了监测频率的需求。微流控结构的引入不仅减少了试剂消耗和样品用量，还显著提升了系统的集成度与抗干扰能力。

1.4 嵌入式控制系统

系统主控单元采用STM32F407VGT6高性能微控制器，搭载FreeRTOS实时操作系统，以实现多任务并行处理。核心功能模块包括基于ADI公司AD5940模拟前端芯片构建的电化学工作站，可输出±2V精密电位并采集皮安级微弱电流信号；电源管理模块支持太阳能板与锂电池双供电模式，在光照充足条件下可实现能量自给，待机功耗低于10mW，满足野外长期部署需求；通信方面集成ESP32（支持WiFi/蓝牙）与SX1278（支持LoRa），可根据应用场景灵活选择本地局域网或广域网传输方式。软件层面，系统实现了Savitzky-Golay平滑滤波以去除高频噪声，采用一阶导数法精准识别伏安曲线峰值位置，并通过预存的校准曲线将峰电流转换为重金属浓度。所有数据均实时存储于SD卡，并通过MQTT协议上传至云端，确保数据不丢失且可追溯。

2 系统构建与集成

2.1 硬件架构

系统的整体硬件架构围绕传感、流体、控制与通信四大模块展开。传感单元采用三电极体系，其中工作电极为自制铋膜玻碳电极，参比电极为商用Ag/AgCl电极，对电极为铂丝，三者通过微流控芯片上的专用腔室固定，确保电化学反应空间稳定。流体控制单元由微型隔膜泵、四通电磁阀及多个储液瓶组成，可按程序自动切换样品、清洗液与废液流路。主控单元集成于一块定制PCB板上，包含STM32核心、AD5940电化学接口、电源管理电路及各类传感器接口。通信单元通过LoRa模块连接至区域网关，再经互联网接入阿里云IoT平台，实现数据的远程汇聚与管

理。整套设备封装于IP68级防水外壳内，内部配备温湿度传感器与自清洁喷头，可在雨雪、高温等恶劣环境下稳定运行。

2.2 软件系统

软件系统分为嵌入式端与云端两部分，协同完成从数据采集到智能决策的闭环。嵌入式端程序启动后首先完成电极初始化与零点校准，随后进入自动监测循环：定时触发采样流程，执行DPASV扫描，对原始电流-电压曲线进行平滑与基线校正，识别特征峰并计算对应重金属浓度。若检测值超过预设阈值（如 $Pb^{2+} > 10\mu g/L$ ），系统将立即触发声光报警，并标记异常事件。所有数据以JSON格式打包，通过MQTT协议加密上传至云端。云端平台基于Web开发，提供多维度数据可视化功能，包括时间序列趋势图、地理分布热力图、超标事件统计等；同时支持管理员远程配置系统参数（如富集时间、扫描范围）、接收微信或短信预警通知，并利用历史数据训练机器学习模型，实现污染趋势预测与潜在污染源溯源分析。

3 实验与结果分析

3.1 实验条件优化

为获得最佳检测性能，本文对DPASV关键参数进行了系统优化。富集电位的选择需兼顾多种重金属的还原效率，实验发现-1.2V可同时有效富集 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ，且避免过度析氢；富集时间直接影响灵敏度与检测周期，当时间从60秒增至120秒时，峰电流显著增强，继续延长则增幅趋缓且易引入噪声，故选定120秒为最优值；支持电解质方面，0.1MHAc-NaAc缓冲液（pH = 4.5）不仅能维持体系pH稳定，还可抑制氢离子还原，使伏安峰形尖锐对称；铋离子浓度则影响膜厚与重现性，0.5mM浓度下形成的铋膜均匀致密，多次使用后仍保持良好响应。

3.2 性能评估

3.2.1 线性范围与检测限

配制系列标准溶液（0.1-100 $\mu g/L$ ），测定 Pb^{2+} 与 Cd^{2+} 。结果如表1所示：

表1： Pb^{2+} 与 Cd^{2+} 测定结果

离子	线性范围($\mu g/L$)	线性方程	相关系数 R^2	检测限(LOD, $\mu g/L$)
Pb^{2+}	0.5-50	$I = 0.82C + 0.15$	0.998	0.12
Cd^{2+}	0.5-50	$I = 0.76C + 0.11$	0.996	0.08

LOD按 $3\sigma/S$ 计算（ σ 为空白标准偏差，S为斜率）。

3.2.2 选择性及抗干扰能力

考察常见共存离子（ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} ）的影响。结果表明：当干扰离子浓度 ≤ 100 倍目标

离子时，响应信号变化 $< 5\%$ ，说明系统具有良好选择性。 Zn^{2+} 在高浓度时可能与 Cd^{2+} 峰重叠，但通过峰分离算法可有效校正。

3.2.3 重复性与稳定性

连续10次测定10 $\mu\text{g/L}$ Pb²⁺/Cd²⁺混合液, RSD分别为3.2%和4.1%。电极连续使用7天后, 响应信号衰减<8%, 经自动清洗与铋膜再生后恢复性能。

3.3 实际水样测试

采集某工业园区下游河水、自来水厂出水及地下水样本, 分别用本系统与ICP-MS进行对比分析(表2):

表2: 实际水样测试对比

样品	方法	Pb ²⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Cd ²⁺ ($\mu\text{g/L}$)
河水	本系统	8.3	1.2
ICP-MS		8.5	1.3
自来水	本系统	< 0.1	< 0.1
ICP-MS		ND	ND
地下水	本系统	2.1	0.4
ICP-MS		2.3	0.5

注: ND表示未检出(<0.1 $\mu\text{g/L}$)

结果表明, 本系统与标准方法高度一致(相对误差<5%), 满足实际监测需求。

4 系统优势与挑战

4.1 技术优势

本系统在技术层面展现出多方面优势。首先, 通过DPASV与铋膜电极的结合, 实现了亚 $\mu\text{g/L}$ 级的高灵敏度检测, 满足最严格水质标准的要求; 其次, 单次扫描即可同步识别多种重金属, 大幅提升监测效率; 第三, 微流控与嵌入式控制的深度融合, 使系统从进样到数据上传全程自动化, 真正实现“无人值守”; 第四, 低功耗设计配合太阳能供电, 支持野外长期连续运行, 降低运维成本; 最后, 物联网架构赋予系统远程监控与智能预警能力, 使环境管理者能够实时掌握水质动态, 及时响应潜在风险。这些特点共同构成了本系统区别于传统实验室方法和现有便携设备的核心竞争力。

4.2 存在挑战

尽管系统整体性能良好, 但在实际推广中仍面临若干挑战。复杂水体中的高浓度有机物或胶体可能吸附于电极表面, 导致活性位点堵塞或信号漂移, 未来需在进样前端增加更高效的过滤或消解模块; 铋膜虽可再生, 但长期使用后仍可能出现脱落或粗糙化, 影响重现性, 亟需开发自修复或更稳定的复合修饰层; 此外, 现场校准仍依赖标准溶液储备, 增加了维护复杂度, 长远来看应探索基于机器学习的免标定浓度反演算法; 最后, 当前环保法规尚未将电化学在线监测纳入官方认可方法体系, 系统需通过第三方认证与大规模比对试验, 才能获得监管机构的正式采纳。

5 应用前景与展望

本系统具备广阔的应用前景。在饮用水源地保护区, 可布设多节点监测网络, 实时追踪上游污染输入, 保障

供水安全; 在工业园区排污口, 可作为企业环保合规的“电子哨兵”, 实现排放行为的透明化监管; 在重点河流断面, 可构建重金属污染时空分布图谱, 支撑流域精细化管理; 在应急场景下, 系统可集成于监测车或无人机平台, 快速抵达事故现场, 为决策提供第一手数据^[2]。展望未来, 研究将聚焦于材料、算法与系统三个层面的创新: (1) 新型敏感材料开发: 如MXene、MOFs修饰电极, 提升选择性与稳定性; (2) 人工智能融合: 利用深度学习进行信号去噪、峰识别与浓度反演; (3) 微型化与芯片化: 发展全集成“芯片实验室”(Lab-on-a-Chip)系统; (4) 多参数融合监测: 集成pH、DO、浊度等传感器, 构建综合水质评估模型。

6 结语

本文成功构建了一套基于电化学传感器的水体中痕量重金属实时在线监测系统。该系统以DPASV为核心, 结合铋膜修饰电极、微流控技术、嵌入式控制与物联网通信, 实现了对Pb²⁺、Cd²⁺等重金属的高灵敏、自动化、远程化监测。实验验证表明, 系统检测限低、重复性好、抗干扰能力强, 且与标准方法结果高度一致。该系统为水环境重金属污染防控提供了高效、经济、实用的技术手段, 具有广阔的推广应用价值。后续工作将聚焦于系统鲁棒性提升、多场景适应性验证及标准化建设, 推动其从科研样机走向工程化产品。

参考文献

- [1] 韩磊. 基于电化学传感器的水体重金属离子检测系统设计[D]. 北京化工大学, 2023. DOI:10.26939/d.cnki.gbhgu.2023.001581.
- [2] 彭如花. 少层Ti₃C₂T_x基电化学传感器的构建及其同步响应测定痕量重金属Cd(II)和Pb(II)[D]. 江西理工大学, 2025. DOI:10.27176/d.cnki.gnfyf.2025.001085.