

余氯在线检测系统的设计及单片机编程优化

陈冲¹ 李哲² 祁欣^{1,2} 耿志浩^{1*}

(1. 北京化工大学 理学院, 北京 100029; 2. 北京农学院 食品科学与工程学院, 北京 102206)

摘要: 研究了余氯传感器的工作原理及结构并设计了一系列信号处理电路, 将余氯传感器的输出电流信号经过电流转电压模块、差分放大模块、二级放大模块、A/D 转换模块输入到单片机(MCU)电路进行处理计算, 在计算结果实时显示在 LED 显示屏的同时, 完成水中余氯值的在线测量。利用 N,N-二乙基对苯二胺(DPD)光度法绘制了标定曲线, 并基于 STC89c52 单片机优化。与美国哈希 SC9184 在线余氯仪进行比较, 结果表明所设计的系统具有较好的稳定性与可靠性, 相对误差小于 5%, 能较好地完成饮用水的在线测量。

关键词: 余氯测量; 传感器; 信号处理电路; 单片机(MCU)编程优化

中图分类号: O657 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.06.019

引言

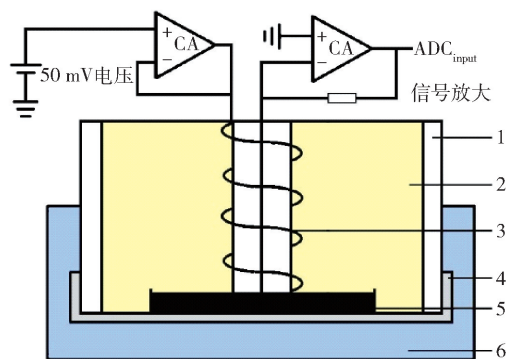
生活饮用水的消毒一直以来是一个难题^[1], 上世纪许多国家都使用氯化方法消毒, 但天然水和氯化消毒剂结合后会产生对人体有害的三氯甲烷。1977 年欧美等国率先使用了二氧化氯消毒并取得了较好的效果。我国 80 年代后期引进二氧化氯生产技术后, 就一直广泛用于饮用水消毒。

二氧化氯在消毒过程中会产生总余氯, 总余氯可以简单分成两类^[2]: 一类是化合性余氯 CRC, 包括 NH_2Cl 、 NHCl_2 和 NHCl_3 等氯和氨的化合物; 另一类是游离性余氯, 包括水中的次氯酸根离子 OCl^- 和次氯酸分子 HOCl 等, 具有较强杀菌能力。对余氯的检测即指对水中游离性余氯的检测。在化学分析中, 电分析化学法是一种快速、准确的微量和痕量分析方法, 它测定的浓度可以低至 10^{-12} mol/L (金属离子)^[3], 而且仪器简单, 价格低廉, 特别是在有机、生物和药物分析中显示出很大的潜力和优越性。我国在这方面的研究起步较晚, 产品很少且不成熟^[4]。本文研究了余氯传感器的原理并设计了后续处理电路, 通过加入单片机智能优化完成了余氯检测系统的标定曲线的绘制及软件编程输入, 实

现了余氯传感器信号从输出到显示的实时在线测量, 精度满足日常饮用水的测量要求。

1 余氯传感器的结构及工作原理

余氯传感器以银为阳极、金为阴极, 次氯酸选择性透过性膜为电化学活性元件, 通过测量阴极与阳极之间的还原电流测量余氯^[5]。余氯传感器结构示意图如图 1 所示^[6]。



1—传感器外壳; 2—支持电解质; 3—银电极; 4—次氯酸选择性透过性膜; 5—金电极; 6—待测溶液。

图 1 余氯传感器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the residual chlorine sensor

将余氯传感器放入流通池中, 流通池能够调节水中流速及去除水中杂质, 待测溶液中的次氯酸分子(HOCl)通过流通池透过选择性透过性膜, 进入到余氯传感器的内部, 而水中的其他杂质如次氯酸根离子等不能透过选择性透过性膜, 防止了其他离子的干扰^[7]。余氯传感器的工作核心是两个电极, 一个是金电极作为阴极, 另一个是银电极作为阳极。

收稿日期: 2017-04-06

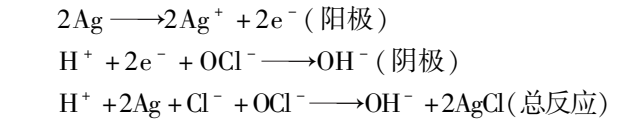
基金项目: 国家自然科学基金(61771034)

第一作者: 男, 1992 年生, 硕士生

* 通讯联系人

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

在两根电极上加一个微弱的极化电压,使金电极达到更负的电势,从而金电极中电子的能量得以提高。当电极中的电子最终达到足以占有电解质中物质上空位,就会发生从电极到溶液的电子流动,即还原电流^[8]。根据能斯特方程计算得到的极化电压的理论值为 50 mV,实验经验得到的理想极化电压为 65 mV,实验中取极化电压为 65 mV。加上极化电压后,电解液中的次氯酸分子与电极发生氧化还原反应。电极的氧化还原反应方程式如下



这个氧化还原反应导致了电荷的定向移动,在金电极上会出现一个微弱的还原电流^[9]。当电极表面消耗的次氯酸与流入电极表面的次氯酸达到平衡时,产生的电流大小可由 Fick 定律推出:

$$i = nFSD \frac{C^*}{d}$$

(1)

其中 n 为转移电子数, F 为法拉第常数, S 为电极的表面积, D 为次氯酸的扩散系数, C^* 为电容, d 为选择性透过性膜的厚度。由公式(1)可以看出,还原电流的大小与次氯酸的浓度成正比,通过测量还原电流的大小及后续信号处理电路的放大处理计算,可以完成水中余氯的测量。

2 信号处理电路

2.1 余氯测量系统框架及流程

余氯传感器电极会输出一个纳安级别的电流信号,此电流信号的大小与测量水中的余氯值对应。为了更好地测量水中余氯,需要设计一系列信号处理电路,将传感器呈现的电流信号信息转换成数字信号。具体电路部分包括:电流转电压电路、差分放大电路、二级放大电路、A/D 转换电路、单片机信号处理电路及显示模块。整体框架与主要工作流程如图 2。

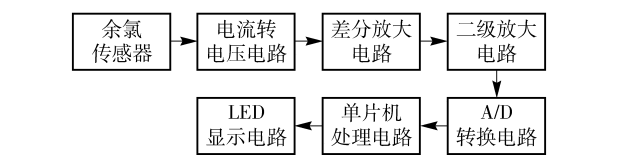


图 2 余氯测量系统工作流程图

Fig. 2 Work flowchart of the residual chlorine measurement system

2.2 电流转电压电路

电极加上极化电压后发生氧化还原反应,产生

一个纳安级的电流信号,为了检测此微弱信号,需要将其转换为电压信号进行下一步处理。由于输出电流信号极低,需要利用超低偏置电流的运算放大器测量。电流转电压信号所选的芯片为 OP27 放大器,电流转电压电路图如图 3 所示。

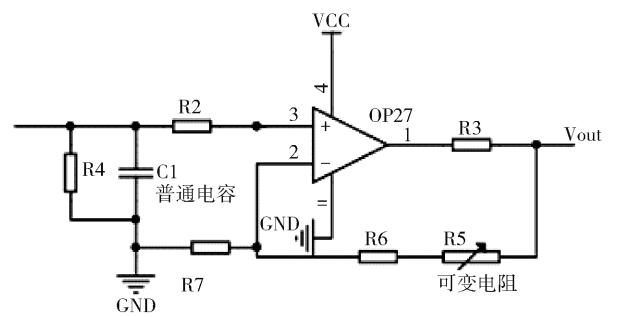


图 3 电流转电压电路

Fig. 3 The current to voltage circuit

图中运算放大器 OP27 的放大倍数 $A = (R_f + R_7)/R_7$, $R_f = R_5 + R_6$, 取 $R_7 = 100\text{ k}\Omega$, $R_f = 150\text{ k}\Omega$, 则 $A = 2.5$ 。电流转电压电路的输出为微伏级的电压信号,将这一电压信号输入到下一级放大电路进行进一步放大。

2.3 差分放大电路

电流转电压模块输出的信号为微伏级的电压信号,如此微弱的电压信号需要进行进一步放大处理才能被单片机识别。本文设计了两级放大电路:第一级是差分放大电路,第二级是二级放大电路。差分放大电路用于第一步放大,对输出的电压信号进行直接耦合,利用电路参数的对称性和负反馈作用有效地稳定静态工作点,并进行差模放大,直接耦合测量电路的输入级。差分放大电路图如图 4 所示。

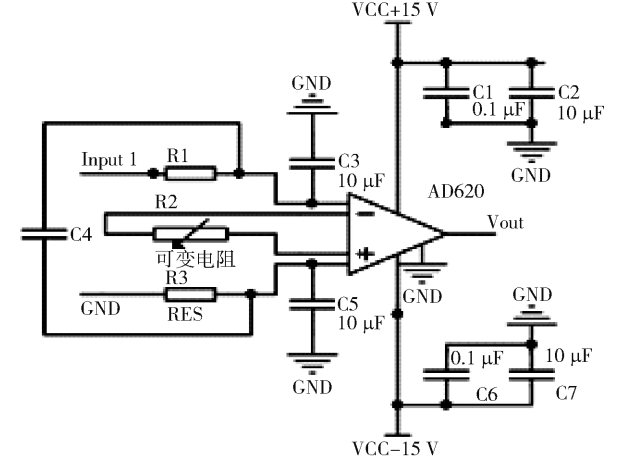


图 4 差分放大电路

Fig. 4 The differential amplifier circuit

差分放大电路选用的 AD620 芯片是一款低成本、高精度仪表放大器,仅需要一个外置电阻来设置增益,增益范围为 1 ~ 10000,具有较高的精度,低失调电压最大为 50 μV ,且低失调漂移很低。AD620 芯片的低输入偏置电流和低功耗特性非常适合于第一步放大。调节电位器使放大倍数为 1000 倍,输出电压信号为 0 ~ 100 mV。

2.4 二级放大电路

经过差分放大电路输出的电压信号约为 0 ~ 0.1 V,为了得到适合 A/D 转换的电压信号,需要将差分放大电路输出端的电压进行进一步放大,放大增益在 30 db 左右。第二步放大过程中加入去噪电路,利用电解电容的特性去除高频噪音,二级放大电路电路图如图 5 所示。

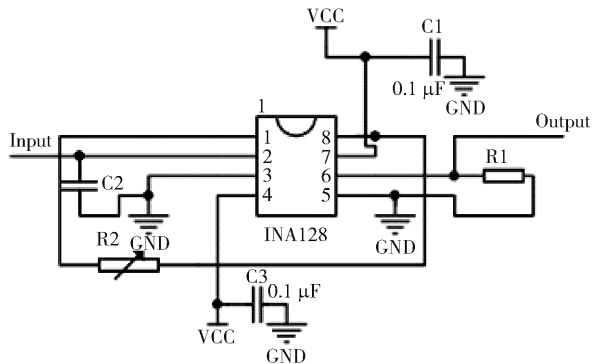


图 5 二级放大电路

Fig. 5 The second amplifying circuit

二级放大电路选用的 INA128 集成芯片为低功耗高精度的通用仪表放大器,3 运放设计,体积小,广泛应用于放大电路。单个外部电阻可实现从 1 ~ 10000 的任一增益选择。使用规定温度范围为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim +85\text{ }^{\circ}\text{C}$,输入电路即使在高增益条件下也可提供较宽的带宽。经过二级放大后的电压信号幅值约为 0 ~ 5 V。

2.5 A/D 转换电路

经过二级放大电路放大的电压信号幅值 0 ~ 5 V 为模拟电压信号。为方便 CPU 计算,需要将电压信号输入到 A/D 芯片中进行转换。集成 A/D 转换器品种繁多,选用时应综合考虑各种因素选取集成芯片,本文选用 ADC0804 做为模数转换器芯片,其转换电路如图 6 所示。

ADC0804 是一款 8 位单通道低价格的 A/D 转换器,模数转换时间约 100 μs ,可以满足差分电压输入。具有参考电压输入端,内含时钟发生器。单电源工作时输入电压范围 0 ~ 5 V,不需要调零且分辨率高,适用于信号处理系统。

2.6 STC89c52 单片机信号处理电路及显示电路

传感器电压信号经过放大转换后,输出的模拟信号由 A/D 芯片转换输出为可供单片机处理的数字信号,分辨率为 8 位,精度较高。输出的数字信号通过 STC89c52 单片机 8 位 I/O 口进行采集取样并进行相应计算,并将计算得到的数值输出到显示电

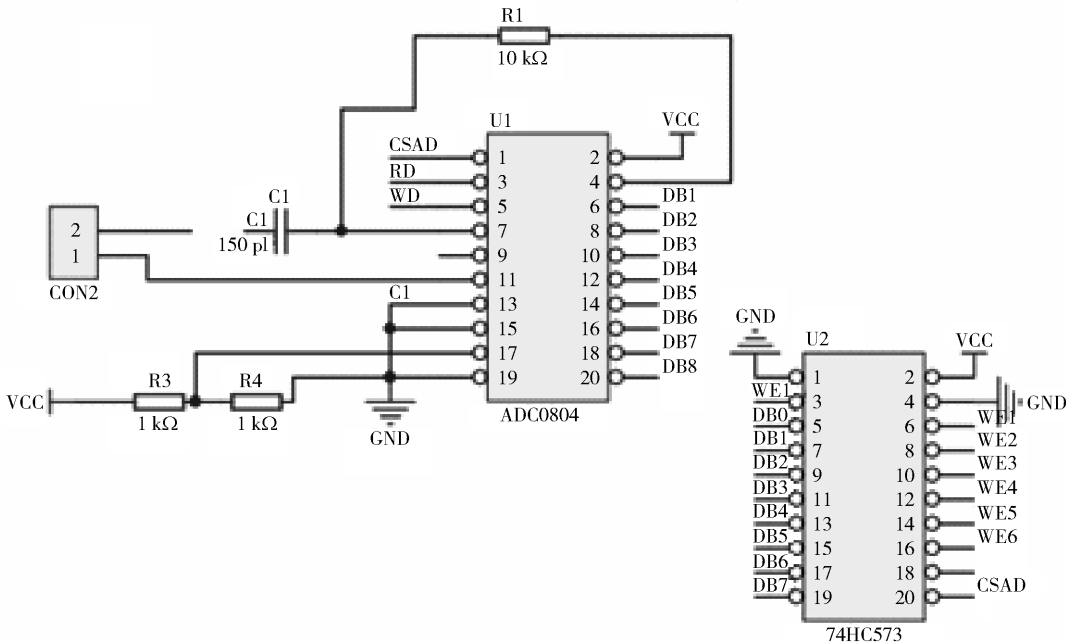


图 6 A/D 转换电路

Fig. 6 The A/D conversion circuit

路。单片机处理电路及显示电路如图 7 所示。

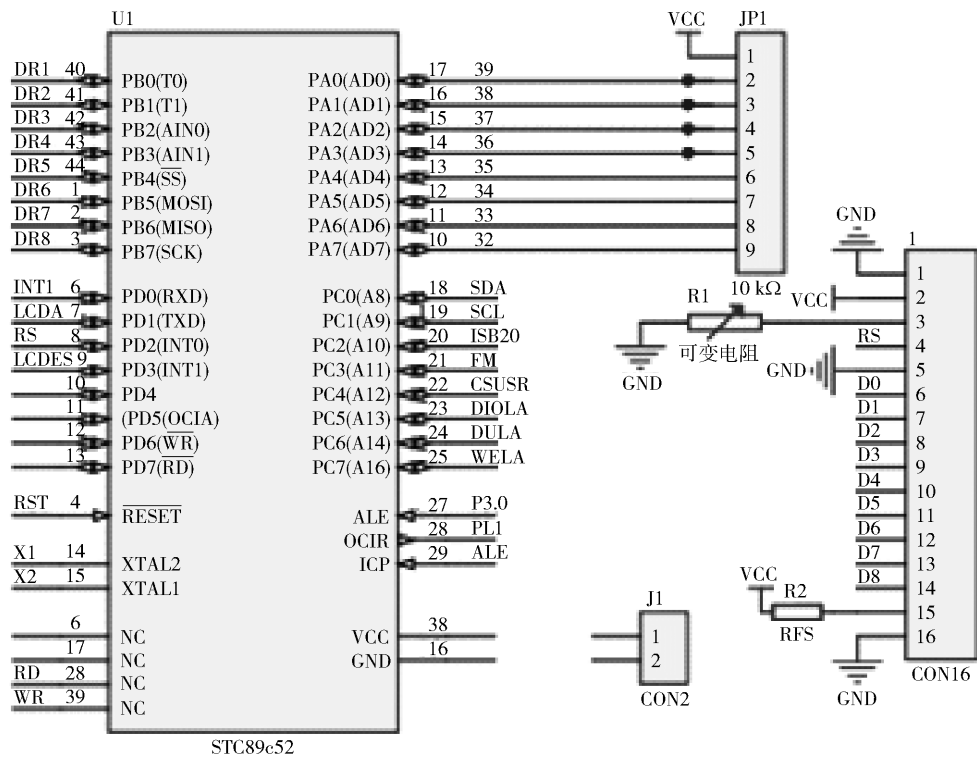


图 7 单片机处理及显示电路

Fig. 7 The MCU processing and display circuit

3 实验部分

3.1 DPD 光度法绘制标准曲线

余氯的标准测量方法有 N,N-二乙基对苯二胺 (DPD) 分光光度法和 3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法。前者可以测定水中的游离氯及各种化合形态氯,后者可以测定总氯及总余氯。本文选用瑞士 SWAN 公司生产的 DPD 分光光度计进行实验并确定仪器的标定曲线。实验过程中保持温度不变,将仪器电极放入超纯水中并用保鲜膜密封样本溶液,逐滴加入次氯酸钙改变水中余氯值,对样本采样并进行 DPD 光度法分析,测量二级放大电路系统输出的电压值及记录 DPD 显示的余氯值,如表 1 所示。

根据测得的数据绘制标定曲线,使用 origin 软件以余氯值为横坐标、输出电压幅值为纵坐标进行线性拟合。为了提高拟合效果,在 0 ~ 1.0 mg/L 和 1.0 ~ 2.0 mg/L 两个量程范围内分别绘制校准曲线,得到两个直线拟合方程。0 ~ 1.0 mg/L 范围内经线性回归处理的标准曲线为 $y = 4.93501x + 0.07819$,相关系数 0.99724,拟合图像如图 8 (a) 所示,可以看出在 0 ~ 1.0 mg/L 范围内余氯值和输出电压值线性关系良好。1 ~ 2.0 mg/L 范围内经线性回

表 1 DPD 测量值及输出电压

Table 1 DPD measurements and output voltages

编号	DPD 测量值/ mg·L ⁻¹	电压/ V	编号	DPD 测量值/ mg·L ⁻¹	电压/ V
1	0.03	0.262	26	0.71	3.553
2	0.07	0.464	27	0.74	3.605
3	0.12	0.717	28	0.77	3.746
4	0.15	0.861	29	0.78	3.792
5	0.18	0.917	30	0.81	4.153
6	0.21	1.039	31	0.84	4.207
7	0.25	1.257	32	0.88	4.504
8	0.28	1.413	33	0.91	4.654
9	0.32	1.704	34	0.93	4.747
10	0.35	1.843	35	0.95	4.846
11	0.37	1.946	36	1.11	5.047
12	0.40	2.110	37	1.06	5.304
13	0.42	2.204	38	1.12	5.602
14	0.43	2.252	39	1.18	5.807
15	0.45	2.246	40	1.23	6.053
16	0.47	2.353	41	1.27	6.252
17	0.49	2.448	42	1.32	6.505
18	0.51	2.547	43	1.40	7.011
19	0.52	2.703	44	1.45	7.257
20	0.53	2.754	45	1.49	7.443
21	0.55	2.848	46	1.53	7.754
22	0.57	2.846	47	1.56	7.901
23	0.62	3.093	48	1.62	8.205
24	0.64	3.193	49	1.66	8.407
25	0.67	3.354	50	1.71	8.554

归处理的标准曲线为 $y = 5.19572x - 0.26957$, 相关系数 0.99702, 拟合图像如图 8(b) 所示, 表明在 1 ~ 2 mg/L 范围内余氯值和输出电压值线性关系也较好。

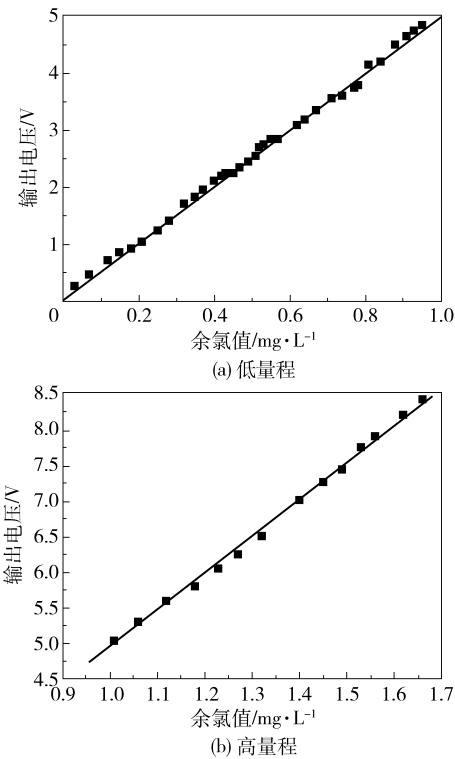


图 8 不同量程标准曲线

Fig.8 Standard curves in different ranges

为了提高测量的精确度, 对不同量程的校准曲线分别进行处理, 利用软件编程自动判断量程范围并自动转换对应的校准曲线, 其逻辑判断图如图 9 所示。

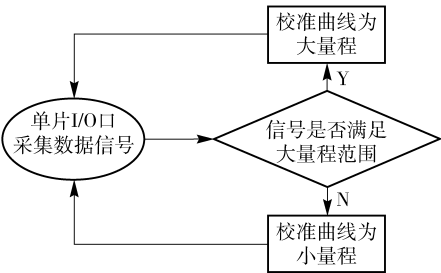


图 9 量程判断逻辑图

Fig.9 Logic diagram of range judgment

3.2 重复性及精确性实验

利用美国哈希 SC9184 余氯仪在同一水样中对含不同浓度余氯的溶液进行测定, 从不同浓度水溶液中取 7 个样本点, 每个样本点重复测量 5 次以检测重复性。测量过程中, 前后间隔小于 1 min, 测量

数据稳定后记录数据并取出电极清洁, 再次将电极放入溶液中读取数值。通过数据可以计算出不同浓度下余氯检测系统的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD); 取 5 次数据的平均值为测量值, 美国哈希 SC9184 余氯仪测量值为真实值, 并计算出二者相对误差 (δ), 结果如表 2 所示。可以看出, 测量相对误差在 5% 以内, 测量精确度较高, 相对标准偏差和相对误差均较小, 表明余氯检测系统的重复性较好, 能够满足日常测试要求。

表 2 重复性及精确性实验数据
Table 2 Repeatability and accuracy test dates

系统测量值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					SC9184 测量值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\delta/\%$	RSD/ $\%$
1	2	3	4	5			
0.08	0.08	0.07	0.07	0.06	0.07	2.80	10.39
0.23	0.23	0.22	0.21	0.21	0.21	4.70	4.07
0.36	0.36	0.35	0.35	0.34	0.34	2.13	2.13
0.56	0.55	0.55	0.54	0.54	0.55	0.36	1.37
0.69	0.69	0.67	0.67	0.66	0.68	0.59	1.78
0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.81	0	1.35
0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.93	0.21	1.26

4 结论

通过设计并搭建一系列电路完成对传感器的信号的智能处理与显示, 实现了余氯的在线测量。对余氯传感器的工作原理及结构研究表明, 水中余氯值与传感器产生的还原电流具有线性关系, 通过测量还原电流的大小可以得到水中余氯值。通过绘制标定曲线并利用单片机编程对测量结果优化后, 与美国成熟产品进行了对比, 最大误差不超过 5%, 表明本文余氯检测系统具有一定精确性, 能够满足日常测量需求。

参考文献:

[1] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水卫生标准: GB5749—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
The Minister of Health of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB5749—2006 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006. (in Chinese)
[2] 白钰, 林博, 欧阳健明, 等. PVC 膜氯离子选择性电极的制备和尿液中氯离子的测定[J]. 暨南大学学报: 自然科学版, 2004, 25(1): 92-96.

- Bai Y, Lin B, Ouyang J M, et al. Preparation of chloride ion selective electrode based on PVC membrane and the determination of chloride ions in urines[J]. Journal of Jinan University: Natural Science, 2004, 25(1): 92–96. (in Chinese)
- [3] 张胜健, 张风云, 王艳娥, 等. Ag/AgCl 氯离子选择性探针电极的制备及其性能表征[J]. 热加工工艺, 2015, 44(22): 43–48.
- Zhang S J, Zhang F Y, Wang Y E, et al. Research on preparation and characterization of Ag/AgCl chloride ion selecting probe electrode[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(22): 43–48. (in Chinese)
- [4] 潘晓东, 叶学松. 三电极系统内部参数的研究与仿真[J]. 医疗卫生装备, 2009, 30(9): 27–30.
- Pan X D, Ye X S. Study and simulation of inner parameters of three-electrode system [J]. Chinese Medical Equipment Journal, 2009, 30(9): 27–30. (in Chinese)
- [5] Gupta V K, Suresh J, Sudeshna C. Chemical sensor for lanthanum (III) determination using aza-crown as ionophore in poly (vinyl chloride) matrix [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 486(2): 199–207.
- [6] Jolanda S, Aleksandar R, Shane P, et al. Solid-contact polymeric membrane electrodes with detection limits in the subnanomolar range[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 523(1): 53–59.
- [7] Vinod K G, Maysoon A K, Singh A K, et al. Nano level detection of Cd(II) using poly(vinyl chloride) based membranes of Schiff bases[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 634(1): 36–43.
- [8] Nastassia R, Karin C T, Eric B. Solid-contact potentiometric polymer membrane microelectrodes for the detection of silver ions at the femtomole level[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 121(1): 135–141.
- [9] 袁佑新, 刘洋, 奉潜江, 等. 新型恒电位仪的设计与实现[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(10): 67–69.
- Yuan Y X, Liu Y, Feng Q J, et al. The design and realization of novel potentiostat [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2004, 26(10): 67–69. (in Chinese)

Design of a residual chlorine on-line detection system and MCU programming optimization

CHEN Chong¹ LI Zhe² QI Xin^{1,2} GENG ZhiHao^{1*}

(1. Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Food Science and Engineering College, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

Abstract: A signal processing circuit has been designed based on the principle of a residual chlorine sensor. The output current signal of the residual chlorine sensor is input to the microcontroller unit (MCU) circuit through the current to voltage circuit, the differential amplifier circuit, the second amplifying circuit and the A/D conversion circuit. The result is displayed on the LED screen by MCU processing. The online measurement of the residual chlorine value is thus completed. N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD) spectral photometric measurements were used to obtain a calibration curve. A STC89c52 single-chip microcomputer was used for the optimization. Compared with the Hash SC9184 residual chlorine online instrument developed in the USA, our system has better stability and reliability; the relative error is less than 5%.

Key words: residual chlorine detection; sensor; signal processing circuit; microcontroller unit (MCU) programming optimization

(责任编辑: 汪 琴)