

水质综合毒性在线检测仪设计

何祥长¹ 张荣福¹ 吴晓²

(1. 上海理工大学光电信息与计算机工程学院 上海 200093; 2. 上海科源电子科技有限公司 上海 201101)

摘要: 目前我国在水质毒性检测领域,以人工现场采样、实验室仪器分析为主要方式,存在采样误差大、检测工序繁琐、不能及时反映水体受污染变化状况等缺陷,难以满足水环境监测发展需求。鉴于此,本文在发光细菌法的基础上设计了一种可实现在线监测的水质综合毒性检测仪。硬件部分设计了一种新型光电检测电路,以 STM32F103ZGT6 为核心,利用光电倍增管将采集到的荧光信号转化为微弱的电流信号,经后续电路放大处理并 A/D 转换后传输至单片机,再通过 RS232 和 RS485 与 PC 端通信。辅助相关软件系统可以对水质综合毒性数据进行实时监控和在线智能分析。实验结果表明,该仪器可在 10 min 内完成检测,能有效分辨出 1 mg/L 的毒性物质,具有良好的灵敏度、准确性和重复性,适用于绝大多数水体的综合毒性在线监测。

关键词: 水质综合毒性;发光细菌法;光电检测电路;在线监测

中图分类号: TH710 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** D510

Design of water synthetic toxicity online detector

He Xiangchang¹ Zhang Rongfu¹ Wu Xiao²

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai Cohere Electronics Technology Co., Ltd, Shanghai 201101, China)

Abstract: At present, artificial field sampling and laboratory instrument analysis are the main ways to test water toxicity, which has defects that sampling error is big, detection process is complex, fails to reflect the status of polluted water changes in time. It is difficult to meet the demand of the water environment monitoring development. Therefore, this paper designs a kind of water synthetic toxicity online detector based on luminescent bacteria. It has designed a photoelectric detection circuit in the hardware. The device with STM32F103ZGT6 as the core, using photomultiplier tubes to collect fluorescence signals and turning into a weak current signal, after a follow-up circuit amplification processing and A/D conversion transmit to MCU. Then communication with PC through RS232 and RS485. With related software system, it can be real-time monitoring and online intelligent analysis. The experiments show that it can be finished within 10 minutes, and it can effectively distinguish 1 mg/L of toxic substances. The detector has good sensitivity, accuracy and repeatability, which is suitable for most kinds of water synthetic toxicity online monitoring.

Keywords: water synthetic toxicity; luminescent bacteria; photoelectric detection circuit; online monitoring

1 引言

随着我国经济的快速发展,水质污染问题也日益突出,许多起重大水污染事故的接连发生,不仅造成了巨大的经济损失,而且严重危害了人们日常饮用水安全和生态环境健康发展。建立污染源和监测点的水质综合毒性在线监测系统,对水污染状况进行实时、在线的自动检测,是改善水污染状况、控制污染物排放量的重要前提和保障^[1]。在分析和评价水质的综合毒性指标中,发光细菌法与其他监测方法相比具有快速、简便、灵敏等特点,已在水质、环境评价

以及生态规划中得到了广泛的应用,这种方法被列为水质急性毒性检测的国家标准方法^[2-3]。目前国内外学者对在线监测技术都进行了一些研究,但大都存在缺陷,其毒性数据的精确度以及准确度都不高,因此开发一种实验时间短、操作方便、水质毒性数据准确,并且能够达到早期预警目的的在线水质毒性检测仪是水质毒性监测领域发展的最主要方向^[4-6]。根据实际水体综合毒性检测需求,本文基于发光细菌法上设计了一种可实现在线监测的水质综合毒性检测仪,获得了良好的效果。

2 水质综合毒性在线检测仪的方案设计

根据发光细菌法原理,细菌发出荧光强度与毒性物质呈负相关性,可以用发光抑制率来反应水体的综合毒性^[7-9]。本文设计的水质综合毒性在线检测仪采用发光细菌法,其反应体系是荧光素-荧光素酶:在荧光素酶催化作用下,ATP、荧光素和氧气会发生反应,生成氧化荧光素、PPi 和发出荧光。在给定的实验条件下,发光细菌可以产恒定的荧光强度,而毒性物质会衰弱这种荧光强度。发出的荧光需要高灵敏度的光电传感器将光信号转化为电信号才能进行后续的处理和分析。以 STM32 为核心,将获取的微弱电流信号通过光电检测电路进行放大、滤波、模数转换等处理后转化为 0~5 V 的电压信号并传输至单片机处理,外围电路完成串口通讯、电机控制等系统需要的其它功能,以便准确测量出荧光强度变化。水质综合毒性检测仪的检测方案如图 1 所示。

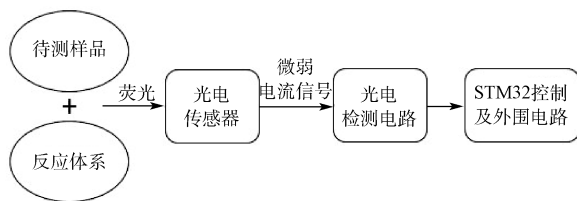


图 1 水质综合毒性检测仪方案

复苏和待测样品综合毒性检测两部分。针对传统的毒性检测仪结构简单、运行不流畅等缺点,对该仪器整体结构采用优化方法来对平台结构进行优化以提高其动态性能^[10]。采用双滑块并行导轨,直流电机和异步电机配合使用,可以有效减少机械动作阻力。其开发实施方案主要包括电机模块、横纵向导轨、光电传感器、四联水槽、蠕动泵、溶液存取器、冻干粉存储器和制冷模块等,整个系统通过各种导管和线路相连接。其中制冷模块用于恒温 4℃ 制冷,将冻干粉维持 4℃ 保存,即使关机,制冷模块也要维持工作,如图 2 所示。

3 仪器开发实施方案设计

发光细菌法进行实验时,主要流程可以分为发光细菌

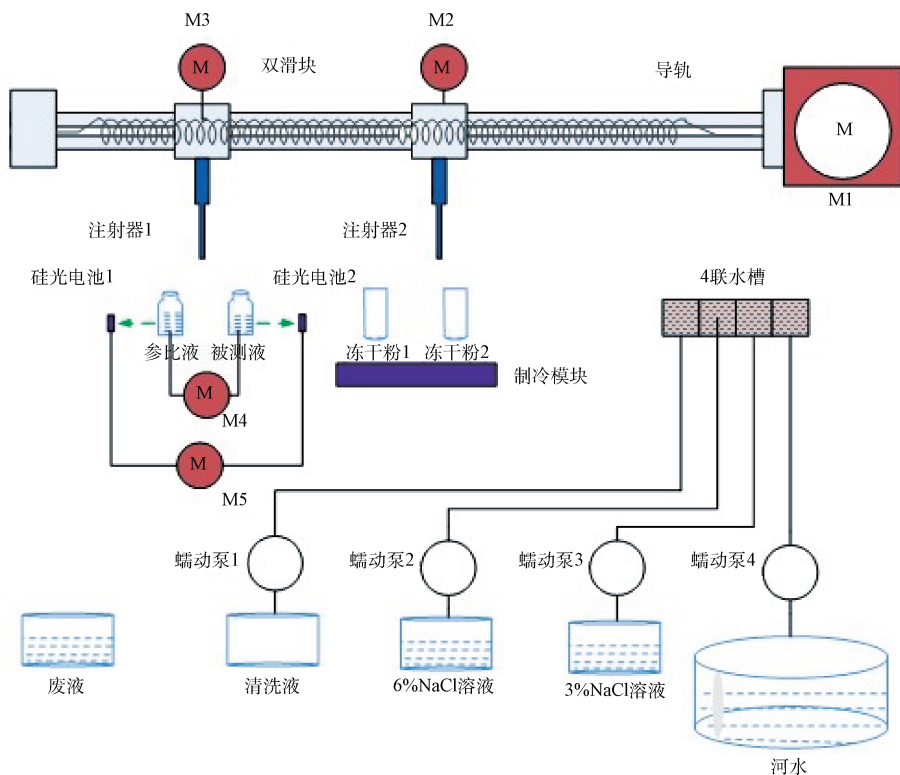


图 2 仪器开发实施方案

4 水质综合毒性检测仪的硬件设计

4.1 硬件结构设计框图

硬件部分以 STM32F103ZGT6 为核心,主要由电源模

块、电机驱动模块、光电检测模块、制冷模块、通信模块、16 位 AD 采集模块、EEPROM 模块和上位机等部分组成。其硬件结构如图 3 所示。

本系统电源模块采用 24 V 直流电源分别给平板和主

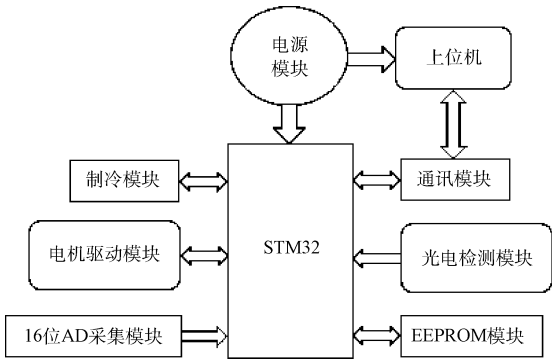


图3 硬件结构

控板供电。电机驱动模块采用两个 TMC429 芯片控制 6 个 TMC260 电机驱动芯片,从而实现传动装置电机动作。通讯模块由 RS232 和 RS485 组成通过 Modbus 协议与上位机通讯,以实现实时监测和在线智能分析。

4.2 光电检测电路设计

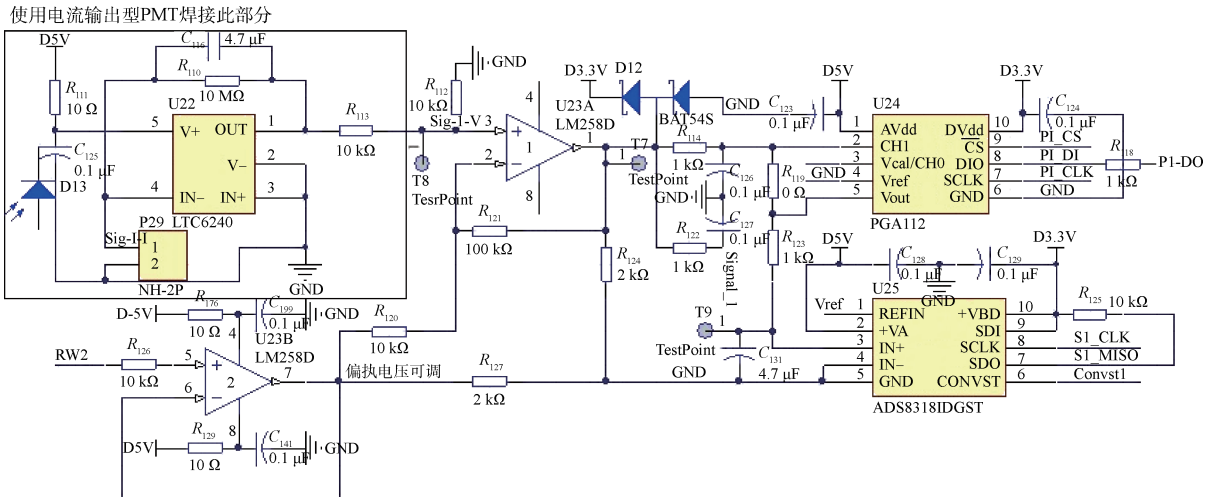
水质综合毒性检测仪的关键技术是采集和处理发光细菌发出的荧光信号,从而准确地检测出发光强度变化,计算出抑制率^[9-11]。本文选取日本滨松公司产的光电倍增管 H10721 系列为光电传感器,其光谱响应范围为 230~700 nm,一般发光细菌可以产生波长为 490~560 nm 的荧

光,本传感器在此波段最为敏感,且因其具有低噪声、高灵敏度等优点,极大降低了电路设计的难度和提高了准确性。发光细菌发出的荧光信号是微弱信号,经光电倍增管采集转换后也很弱,通常只有微量级,很难测量。因此要高精度、不失真地采集和分析光电倍增管产生的电流信号,必需有后续检测电路的设计^[11-14]。本文设计思路为发光细菌发出的荧光照射到光电倍增管(相当于恒流源且发光强度与电流成正比),经光电倍增管采集处理后将光信号转化成微弱的电流信号(通常微安级),再经 I/V 转换电路输出电压信号,再通过差动运放电路继续放大,若放大倍数还不够,还可以选择 PGA 放大电路再次放大(放大倍数最高可达 128 倍),并采取外围电路滤波去噪,然后通过 AD 转换电路将模拟信号变成数字信号,最后送到 MCU 控制模块作进一步的处理和分析,从而检测出待测样品的荧光强度变化。图 4 为光电检测电路结构。



图4 光电检测电路结构

基于以上分析,使用 Altium Designer 软件设计出一种具有低噪声、高稳定性等特点的光电检测电路,其主要电路如图 5 所示。



低噪声(12 nV/√ Hz),误差小的可编程运算放大器。A/D 转换电路选用的芯片是 ADS8318IDGST,它是 16 位分辨率,采样频率为 500 kHz,全速零延迟,低功耗(18 mW),4 个 SPI 接口(SDI、SDO、SCLK 和 CONVST),微型的模数转换器。MCU 采用单片机 STM32F103ZGT6,它是一款 32 位基于 ARM 核心的自带 1 M Flash 的微处理控制器。

5 水质综合毒性检测仪的软件设计

软件设计包括窗口主程序、系统初始化程序、RS232 和 RS485 串口通信程序、流程控制程序、定时程序、中断程序、AD 采集程序和数据存储程序等。其整体程序流程如图 6 所示。

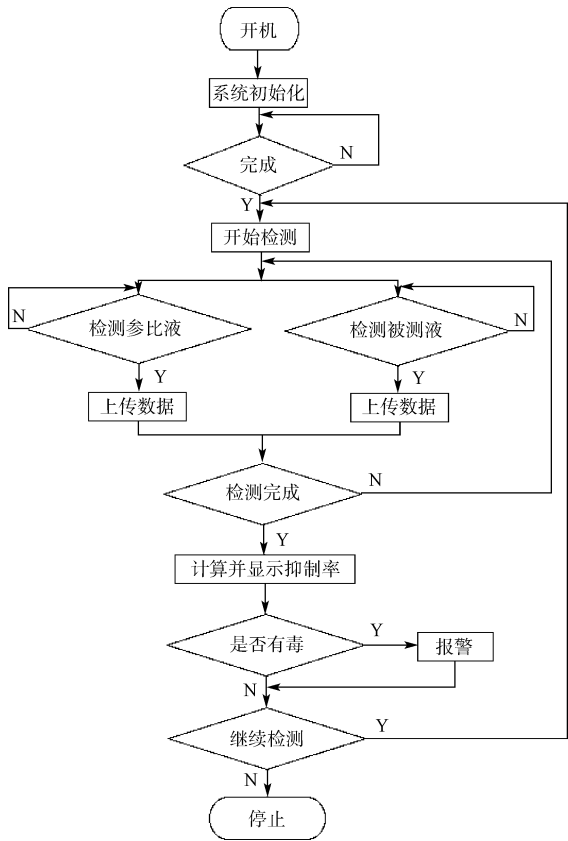


图 6 软件程序流程

图中的程序流程,是按照用户操作来编写的,程序运行开始时将进行系统初始化。它包括 MCU 中 IO 端口、系统时钟复位、电机模块、光耦限位开关引脚定义、定时器、16 位 AD 采集和串口通信等的初始化。判断初始化完成后,再按照用户的操作,进行检测。其抑制率计算公式为:

$$Y = ((B1 - B2) / B1) \times 100\% - ((A1 - A2) / A1) \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y 表示抑制率,A1、A2 为参比液反应体系中 15 min

前后的发光强度,B1、B2 为被测液反应体系中 15 min 前后的发光强度,且规定 $Y < 10\%$,无毒; $Y > 10\%$,有毒。

6 实验与分析

先进行样机性能实验,以甲拌磷作为有毒物质,自动采集实验数据,再通过曲线拟合,可得到发光菌的相对发光强度^[15]。发光菌经甲拌磷毒害后,在不同时刻的相对发光强度如表 1 所示。

表 1 发光菌在不同时刻的相对发光强度

处理时间/min	0	1	2	3	4	5	6	7	8
相对发光强度	2.412	1.367	1.359	1.348	1.335	1.321	1.312	1.308	1.299

绘制成曲线图 7,从图中可以看出,发光菌经毒害后的 1 min 内相对发光强度快速下降,一分钟后的相对发光强度无显著变化。这说明该样机可以快速检测出水样中的毒性物质,且可以在 10 min 内完成检测,其重复测试的相对标准偏差小于 2%,具有良好的灵敏度和重复性。

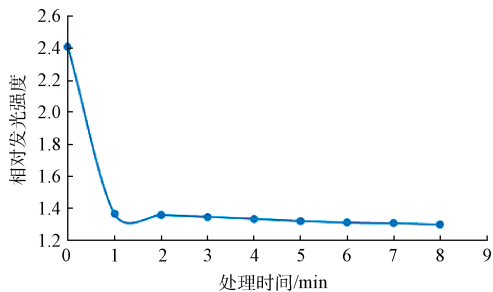


图 7 发光菌在不同时刻的相对发光强度

再配置不同浓度的甲拌磷溶液,用样机进行模拟检测实验,取值时间为 0.5 min,其他实验条件完全相同。先检测无毒的标准液,再检测添加了甲拌磷的待测液相对发光强度值,然后计算出抑制率。其拟合曲线如图 8 所示,从图中可以看出毒性物质浓度越高,发光菌相对发光强度就越弱,抑制率就越高,能有效分辨出 1 mg/L 的毒性物质,这说明该样机具有良好的准确性。

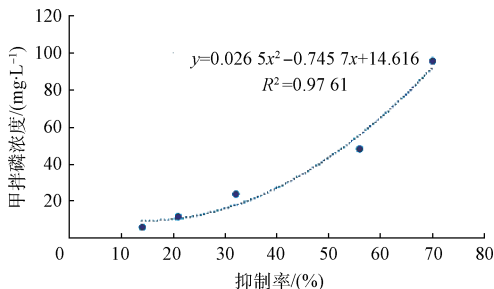


图 8 甲拌磷样机检测曲线

然后进行实际水样检测,分别采集来源不同的水样,并与 RFL-1 型化学发光仪机作对照实验。从表 2 可以看

出本文设计的水质综合毒性检在线检测仪相对于 RFL-1 型化学发光仪有更高的灵敏度。

表 2 实际水样检测结果

水样序号	水质综合毒性在线检测仪			RFL-1 型化学发光仪		
	相对发光值	抑制率(标准样本均值为 1 573)/(%)	毒性判断	相对发光值	抑制率(标准样本均值为 1 573)/(%)	毒性判断
1	1 982	49.64	有毒	1 036	36.58	有毒
2	3 768	6.86	无毒	1 582	4.12	无毒
3	2 713	31.24	有毒	1 195	28.17	有毒
4	2 947	27.57	有毒	1 253	25.46	有毒
5	2 789	30.28	有毒	1 209	27.65	有毒

7 结 论

本文设计的水质综合毒性在线检测仪,实现了对水质综合毒性数据进行实时监控和在线智能分析,有助于相关部门及时掌握水体毒性信息,预防事故发生。本文已搭建了相关实验平台,对该检测仪的准确性及稳定性做了系统验证,适用于绝大多数水体的综合毒性在线监测。不过该检测仪在传输距离上有所限制,以后可以考虑利用通信技术进行远程监控。

参考文献

- [1] 徐建英,赵春桃,魏东斌.生物毒性检测在水质安全评价中的应用[J].环境科学,2014,35(10):3991-3997.
- [2] APPELS J, KAZLAUSKAITE L, RIBO J, et al. Evaluation of an automated luminescent bacteria assay for in situ aquatic toxicity determination[J]. Science of the Total Environment,2012, 440(3): 307-313.
- [3] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. GB/T 15441-1995 Water quality-determination of the acute toxicity-luminescent bacteria test [S]. Beijing: Standards Press of China, 1995.
- [4] 赵淑玲,卓平清,田凤鸣.发光细菌法在水质毒性检测中的应用研究进展[J].中国资源综合利用,2015, 33(10):39-41.
- [5] 唐雪惠,谢海英,刘艺,等.发光菌综合毒性在线分析仪的应用研究[J].供水技术,2015,9(3):55-59.
- [6] 朱丽娜,刘瑞志,夏建新,等.发光细菌法测定水质综合毒性研究进展[J].中央民族大学学报:自然科学版,2011,20(4):14-20.
- [7] 何桂华,田松坡,谭剑亮,等.新型水质毒性分析仪研制[J].电子测量与仪器学报,2012,26(10):889-894.
- [8] SEDKY H A, SANG E O. Improved detection of

toxic chemicals by photobacterium phosphoreum using modified boss medium [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2010, 101(1):16-21.

- [9] 黄灿克,林天来.发光细菌毒性法在饮用水水质评估与预警中的应用[J].资源节约与保护,2015,7(3):4-8.
- [10] 王平,李家燕,李永刚,等.机载光电平台外框架结构优化设计[J].电子测量与仪器学报,2015,29(1):84-91.
- [11] 邓芳明,何怡刚,张朝龙,等.低功耗全数字电容式传感器接口电路设计[J].仪器仪表学报,2015,35(5):994-998.
- [12] 张志文,袁久兴.基于 FPGA 和 AVR 单片机的惯组电源板信号检测[J].国外电子测量技术,2014, 33(2):78-83.
- [13] 周玉蛟,任侃,钱惟贤,等.基于光电二极管反偏的光电检测电路的噪声分析[J].红外与激光工程,201645(1):1-6.
- [14] 刘剑,孙善会.微弱光电信号测量电路的设计[J].新型工业化,2011,1(9):69-72.
- [15] 刘刚.光电型综合毒性检测仪设计[D].上海:上海交通大学,2010.

作者简介

何祥长,1987 年出生,硕士研究生,研究方向为电力电子技术和自动测量与在线检测技术。

E-mail: hexiangchang@foxmail.com

张荣福,1971 年出生,教授,博士生导师,研究方向为:光电在线检测系统,图像处理与应用和机器视觉与检测等。

E-mail: zhangrongfu@usst.edu.cn