

## 痕量铬检测传感器的设计与实现

郑守国<sup>1,2</sup>, 李 森<sup>2</sup>, 曾新华<sup>2\*</sup>, 江海洋<sup>2</sup>, 万 莉<sup>2</sup>, 乔 雷<sup>2,3</sup>

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 231500
2. 中国科学院合肥智能机械研究所, 安徽 合肥 231500
3. 安徽农业大学信息与计算机学院, 安徽 合肥 230036

**摘 要** 目前药品胶囊中六价铬的检测多通过实验室化学分析方法, 精度虽高但难以满足现场检测的需求, 针对此问题设计了一种可用于现场检测的痕量六价铬传感器。它包括化学敏感材料、光学激发模块与信号处理模块三部分, 化学敏感材料将六价铬浓度转化为光信号, 光学激发模块完成激光光源的稳定输出, 信号处理模块实现微弱光信号的转换、放大、数据处理与检测结果的显示。实验通过制作的光电转换与信号处理电路完成痕量六价铬的快速检测, 实现了检测仪器的小型化与现场检测。结果表明, 在六价铬浓度  $10 \sim 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内传感器检测结果呈现良好的线性, 拟合后的线性方程为  $Y=1.54247 * X-2.35347$ , 线性度为 0.99862, 检测下限达到  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 传感器响应时间为 90 s, 实验中选取 5 份药用胶囊样品做了对比检测, 结果表明该传感器定量检测数据可靠, 满足了痕量六价铬低成本、快速、现场检测的需求。

**关键词** 毒胶囊; 铬检测; 重金属; 便携式

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2013)08-2299-04

### 引 言

近期媒体曝光的“毒胶囊”事件报道了一些企业在制作胶囊时, 用工业明胶代替药用明胶, 导致药用胶囊中的铬严重超标, 威胁到服用者的生命健康<sup>[1]</sup>。铬是一种银白色金属, 以三价和六价化合物较为常见。铬的毒性与其存在形式有关, 通常认为金属铬毒性最小, 三价铬的毒性较低, 而六价铬毒性最大, 长期接触可致癌<sup>[2,3]</sup>。所以想要准确评价胶囊的毒性, 就需要精确测量其中六价铬的含量。

目前中国药典规定的空心胶囊中铬的检测方法, 是以总铬含量为主要依据<sup>[4]</sup>, 尚无专门的六价铬含量检测标准; 在实验室中, 科研人员大多通过分光光度法检测, 该方法结果准确可靠, 但是检测流程复杂、需要大型仪器, 成本昂贵, 不易于推广与应用; 而化学分析人员经常利用目视比色法进行六价铬的检测, 该方法设备简单, 但是对操作人员要求较高, 而且容易带入人为因素的干扰<sup>[5,6]</sup>。

在改进传统目视比色法的基础上, 利用自行研制的光电采集、转换与处理模块完成痕量六价铬的现场检测, 消除了人为操作带来的误差, 同时降低了检测成本。通过实验验证

了传感器的各项检测性能, 结果表明传感器的检测范围为  $10 \sim 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 线性度为 0.99482, 检测时间为 90 s, 满足现场实时、快速、准确的检测要求。

### 1 六价铬检测传感器设计

设计的传感器是以 Beer-Lambert 定律为理论基础的, 即: 当溶液中的物质在特定波长激光的照射下, 会产生对光的吸收效应, 物质对光的吸收是具有选择性的, 不同物质都具有其各自的吸收光谱。因此当某特定波长单色光通过溶液时, 其强度会由于被吸收而减弱, 光强减弱的程度与物质的浓度呈正比例关系

$$t = I/I_0 = e^{K(\lambda)cL} \quad (1)$$

其中  $t$  为透射比,  $I_0$  为入射光强,  $I$  为透射光强,  $K(\lambda)$  为吸收系数,  $L$  为光程,  $c$  为溶液浓度。可以看出, 当入射光与光程(溶液中的光径长度)不变时, 透射光是根据溶液的浓度而变化的, 所以测量透射光强度就可以反演出溶液的浓度。

$$c = \frac{\ln(I/I_0)}{KL} \quad (2)$$

收稿日期: 2012-09-19, 修订日期: 2013-02-20

基金项目: 国家科技支撑项目(2012BAJ24B02)资助

作者简介: 郑守国, 1985 年生, 中国科学院安徽光学与精密机械研究所博士研究生 e-mail: zhshg1985@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: xhzeng@iim.ac.cn

根据此基本原理,设计了痕量六价铬检测传感器,主要包括化学敏感材料、光学激发模块与信号处理模块三个部分。化学敏感材料实现六价铬浓度信号的转换,光学激发模块完成激光光源的稳定输出。其中,参比光路的引入消除了

光源的功率波动对检测结果带来的干扰,信号处理模块实现弱光信号的光电转换、电信号放大以及检测数据的处理与显示。检测系统总体结构如图 1 所示。

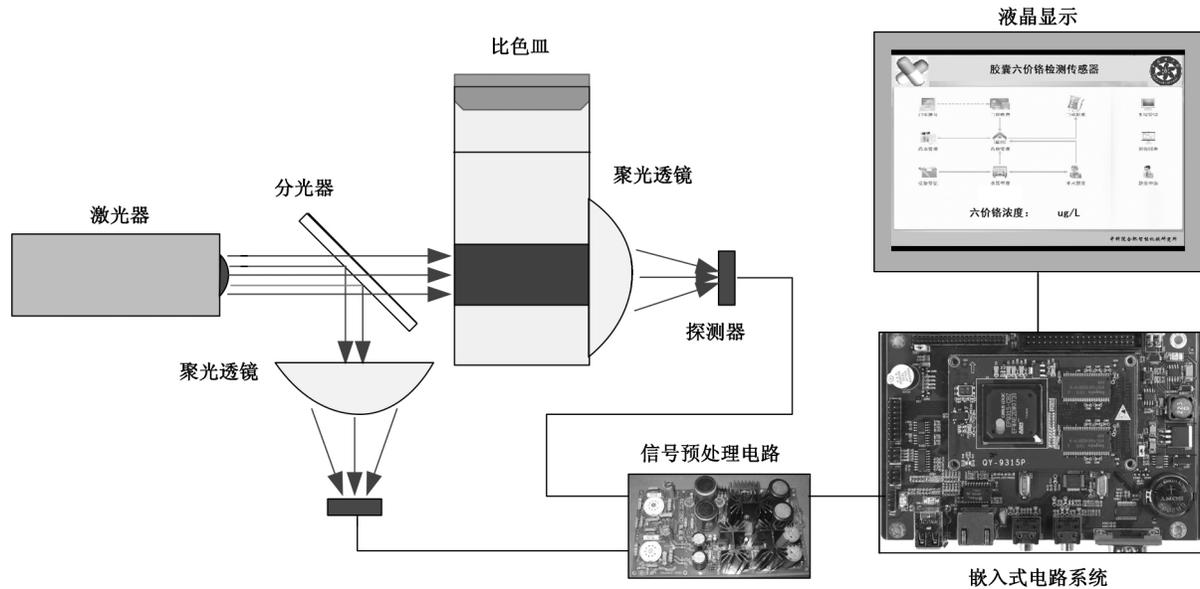


Fig 1 Structure of sensor

### 1.1 化学敏感材料

二苯碳酰二肼(DPC)是一种苯基荧光酮类有机显色试剂。在酸性介质条件下能被六价铬离子氧化生成苯肼羰基偶氮苯,同时六价铬离子本身被还原成三价铬<sup>[7,8]</sup>。新生成的三价铬离子具有很强的络合能力,能与苯肼羰基偶氮苯络合生成一种紫红色(中心波长 540 nm)的配位化合物。

### 1.2 光学激发模块

光学激发模块包括:半导体激光器及其功率稳定电路(Oxxius 公司,中心波长 540 nm,输出功率 250 mW,正常工作功率波动小于 $\pm 0.5\%$ ,噪声不高于 0.5%,光束质量小于 1.35)、分光器(1:9)、比色皿(石英,10 mm $\times$ 10 mm)、聚光透镜(焦距)等组成。半导体激光器自带温度补偿电路,有相对稳定的输出功率与波长;系统引入了 1 $\rightarrow$ 2 分光器,将光源发出的激光按光强 1:9 的比例分为两路:检测光路和参比光路,其中检测光路激光经过敏感材料光谱吸收后经汇聚透镜到达光电探测器,而参比光路中的光则直接进入光电探测器。参比光路的引入消除了由于光源功率波动与环境噪声对检测结果造成的影响,从原理上消除了干扰,提高了检测结果的精度与准确性。

### 1.3 信号处理模块

信号处理模块负责微弱光信号到电信号的转换、强杂波背景弱电信号放大与滤波、检测信号与参比信号的差分对比、铬浓度检测结果的显示,该模块主要包括光信号检测电路和嵌入式数据处理电路两部分。光信号检测电路主要由光电转换电路(光强 $\rightarrow$ 电流)与放大滤波电路组成。前级光电转换电路的主要器件是探测器——硅雪崩光电二极管(型号 PerkinElmer C30737E,暗电流 100 pA,光敏面积 6 mm $\times$ 6

mm,光谱响应范围 400~1 000 nm),实验中激光通过聚光透镜汇聚在焦点探测器位置,保证了透射后的激光信号能够全部进入光电探测器的感光面。后级滤波放大电路中,通过二阶压控电压源实现低通滤波,由两级 RC 滤波电路结合反相比例放大电路组成。

嵌入式数据处理电路工作流程:配置一系列六价铬标准溶液,通过检测试验实验得到一个“六价铬浓度-输出电压”标准曲线,将该标准曲线内置于嵌入式 ARM 微处理器中;在实际检测当中,当经 A/D 模数转换后的数字信号值进入系统后,嵌入式系统将检测值与标准曲线进行对比,从而得到六价铬的浓度数值,在 ARM 微处理器的控制下,系统多次采样取平均值后,检测结果在 LCD 液晶显示屏中显示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 传感器的线性

配制浓度为 800  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (指铬浓度,下同)的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液,加去离子水逐次稀释,分别得到浓度范围在 0~800  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液,经设计的传感器检测,以输出的电压幅值作为坐标 Y 轴,铬浓度值作为 X 轴,检测结果散点图如图 2 所示。

由图可见,在六价铬浓度为 0~800  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内,检测结果的线性关系不是很理想。通过分析发现:在浓度低于 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,检测结果波动较大,没有明显规律,这说明了传感器检测下限为 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,低于此值的检测结果不再可信;从图中可以看出当溶液浓度大于 500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  后,检测结果曲线上升速度变慢,呈现非线性;检测结果在  $\text{Cu}^{2+}$

浓度 10~500  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内具有较好的线性关系, 如图 3 所示, 通过 Origin 软件进行线性拟合后的直线方程为  $Y = 1.54247 \times X - 2.35347$ , 线性度为 0.99862。

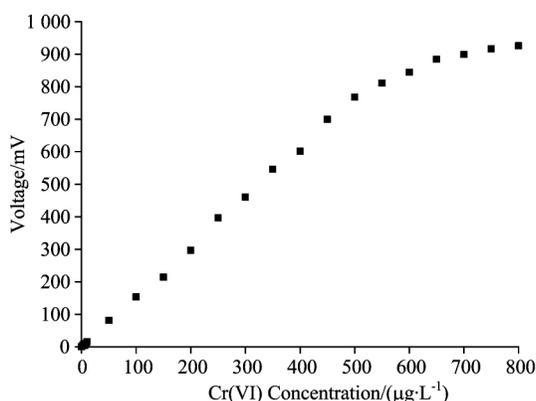


Fig 2 Test results of different concentrations of Cr

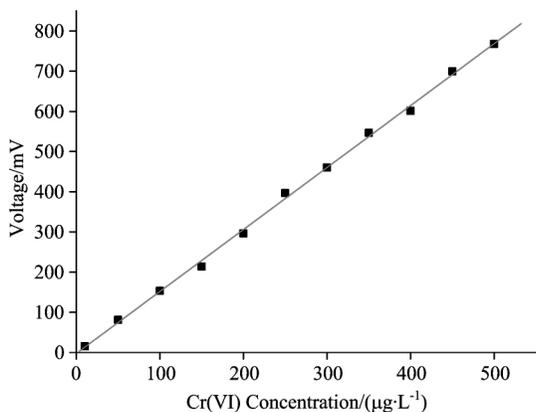


Fig 3 Standard curve

### 2.2 传感器检测时间

由于设计的传感器是基于物质对光的特异性吸收原理, 在向比色皿加入样品的过程中, 不可避免的会产生微小气泡, 该气泡会对光源发出的激光形成折射造成的检测偏差。向传感器比色皿内加入  $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液, 每隔 10 s 记录一次传感器的输出电压值, 结果如图 4 所示。可以看出反应刚开始时检测电压变化的速率较快, 但 50 s 后电压增强的速率变慢, 90 s 后电压变化很小, 趋于稳定, 说明传感器对铬检测的时间为 40 s, 满足现场快速检测要求。

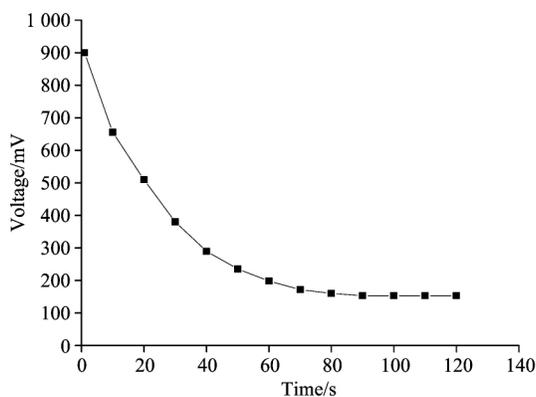


Fig 4 Effect of the time

### 2.3 传感器重复性实验

由于溶液微小气泡的存在, 给传感器检测结果带来一定的误差, 采用多次测量的相对标准偏差来反应系统的重复性。首先, 配制浓度为  $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液; 然后, 向本传感器中加入 2 mL 该溶液, 接着加入敏感材料; 待 90 s 稳定后记录传感器检测的铬浓度值; 清洗比色皿, 重复以上步骤, 完成 10 次测量, 显示值: 203.1, 201.2, 197.8, 200.8, 204.2, 197.2, 198.2, 201.2, 195.8, 203.5  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 重复性结果: 平均值  $\bar{a} (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$  为 200.3,  $\xi$  系统误差 (%) 为 0.84,  $\delta$  标准偏差为 2.90, 相对标准偏差  $C_v$  (%) 为 1.45。最后, 根据检测结果, 计算测量的系统误差、标准偏差与相对标准偏差<sup>[9]</sup>。

$$\xi = \frac{\max |a_i - a_0|}{R} \times 100\% = 0.84\% \quad (3)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=10} (a_i - \bar{a})^2}{n-1}} = 2.90 \quad (4)$$

$$C_v = \frac{\delta}{a} \times 100\% = 1.45\% \quad (5)$$

其中:  $a_i$  为单次测量值;  $a_0$  为标准溶液浓度  $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $R$  为传感器测量范围  $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2.4 干扰实验

在实际检测环境当中, 溶液中除了六价铬外, 一般还存在如  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  等其他干扰离子, 这些离子可能对六价铬的检测结果造成交叉干扰。实验中配制 100 mL 浓度为  $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液样品 4 份, 分别向其中加入 1 克  $\text{CrCl}_3$  晶体、1 克  $\text{FeCl}_3$  晶体、1 克  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体, 分别进行干扰离子检测实验, 检测结果见表 1。根据相对误差公式  $\sigma = \frac{b_1 - b_0}{R} \times 100\%$  计算得到: 干扰离子  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  对本系统的干扰误差分别为 0.66%, 0.36%, 0.10%, 均未超过系统误差 0.84%, 可以认为对检测结果无影响。

Table 1 Disturbing experiment

干扰物	加入前测量值 $b_0$ / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加入后测量值 $b_1$ / %	干扰误差 / %
$\text{CrCl}_3$	200	203.3	0.66
$\text{FeCl}_3$	200	198.2	0.36
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200	200.5	0.10

### 2.5 现场检测实验

(1) 样品前处理 随机从药店购买胶囊药品 5 份, 分别称取胶囊样品 5.000 g (精确到 0.001 g), 置于坩埚中缓慢升温炭化, 冷却后加浓硝酸数滴, 缓慢加热, 待气体停止逸出时移入高温炉中, 在  $600^\circ\text{C}$  下加热至黑色颗粒消失 (2 h)。待冷却后加  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸 50 mL 使残渣全部溶解; 将溶解后的溶液过滤到 100 mL 容量瓶中, 加去离子水定容。

(2) 对比检测 取经前处理后的样品 1 溶液 3 mL 加入传感器的比色皿中, 加入敏感材料, 摇匀静置 90 s 后检测, 记录检测结果; 清洗比色皿, 同样方法依次完成样品溶液 2, 3, 4, 5 的测量, 记录检测结果。同样准确称取胶囊样品 1.000

g(精确到 0.001 g)5 份, 利用分光光度法分别检测器铬含量, 记录检测结果。

Table 2 Comparative experiment

样品	分光光度法检测结果 $m_0$		传感器检测结果 $m$	
	溶液中铬含量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	计算胶囊中铬 含量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	溶液中铬含量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	计算胶囊中铬 含量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
1	36.9	0.738	37.2	0.744
2	25.2	0.504	25.9	0.518
3	1.5	0.03	8.6	0.172
4	105.1	2.102	105.8	2.116
5	21.3	0.426	20.8	0.416

从表 2 中可以看出: 设计的传感器检测结果与分光光度法检测结果相比较, 样品 3 中的六价铬含量过低, 已经超出传感器的检测下限  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围, 检测结果不再可靠; 其余几个样品检测结果基本一致, 传感器最大检测偏差  $\eta =$

$\max \frac{|m_i - m_0|}{m_0} \times 100\% = 2.77\%$ , 能够较准确地反应胶囊中的六价铬含量。值得注意的是, 样品 4 中胶囊的六价铬含量高达  $2.116 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 超过国家标准  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 食用后会对人体造成较大危害。

### 3 结 论

设计了一种现场快速检测六价铬的传感器, 检测实验结果表明, 该传感器在  $10 \sim 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内具有较好的线性关系, 拟合后的直线方程为  $Y = 1.54247 * X - 2.35347$ , 线性度 0.99862, 检测下限达到  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 响应时间约 90 s。另外, 对胶囊样品随机检测结果表明, 传感器检测数据与实验室分析方法最大偏差 2.77%, 检测结果较可靠, 达到了痕量六价铬低成本、快速、现场检测的目的。

### References

- [1] Legeai S, Bois S, Vittori O. J. Electroanal. Chem., 2006, 591: 93.
- [2] Wong C S, Wu S C, Duzgoren-Aydin N, et al. Environmental Pollution, 2007, 145: 434.
- [3] Cai Q, Long M L, Zhu M, et al. Environmental Pollution, 2009, 157: 3078.
- [4] SU Zhong-hua, WANG Ya-jing, ZHAO Huan, et al(苏中华, 王亚静, 赵环, 等). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2011, 7(28): 842.
- [5] Tsai H C, Doong R A, Chiang H C, et al. Anal. Chim. Acta, 2003, 481(1): 75.
- [6] Zhang Kui, Mei Qingsong, Guan Guijian, et al. Anal. Chem., 2010, 82: 9579.
- [7] Mei Qingsong, Zhang Kui, Guan Guijian, et al. Chem. Commun., 2010, 46(39): 7319.
- [8] Wu C F, Bull B, Christensen K, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48(15): 2741.
- [9] ZHENG Shou-guo, LI Miao, ZHANG Jian, et al(郑守国, 李淼, 张健, 等). Optics and Precision Engineering(光学精密工程), 2012, 10(10): 2154.

## Design and Development of Trace $\text{Cr}(\text{VI})$ Sensor

ZHENG Shou-guo<sup>1,2</sup>, LI Miao<sup>2</sup>, ZENG Xin-hua<sup>2\*</sup>, JIANG Hai-yang<sup>2</sup>, WAN Li<sup>2</sup>, QIAO Lei<sup>2,3</sup>

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 231500, China
2. Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 231500, China
3. School of Information & Computer, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

**Abstract** Hexavalent chromium detection in medicine capsules is generally analyzed in the laboratory, it is difficult to meet the demand for field detection, and to address this problem, a sensor which can be used for on-site detection of trace amounts of hexavalent chromium was designed. It mainly includes chemically sensitive materials, optical sensing module and signal processing module, the chemical sensitive materials is to achieve the conversion of the hexavalent chromium concentration signal, the optical sensing module is to complete a stable output of the laser light source, and the signal processing module is to complete a photoelectric conversion of the weak fluorescence signal, signal amplification, and data processing and displaying. With using the indigenously developed photoelectric acquisition, conversion and signal processing system to complete the rapid detection of trace amounts of hexavalent chromium, so the miniaturization of testing instruments and on-site detection were achieved. Experimental results show that: the sensor detection results have a good linear relationship when the hexavalent chromium concentration is  $10 \sim 500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the linear equation is  $Y = 1.54247 * X - 2.35347$ , and the linearity is 0.99862, the detection limit reaches  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the sensor response time is about 90 seconds, 5 capsule samples were selected to do the contrast detection, and the results show that the sensor quantitative detection data is reliable, which meets trace hexavalent low cost, fast and field detection demands.

**Keywords** Poison capsule; Hexavalent chromium detection; Heavy metal; Portable

\* Corresponding author

(Received Sep. 19, 2012; accepted Feb. 20, 2013)