

微型多参数水质传感器芯片的设计及应用

王鑫, 孙立宁, 施云波

引用本文:

王鑫, 孙立宁, 施云波. 微型多参数水质传感器芯片的设计及应用[J]. *光学精密工程*, 2020, 28(10): 2215–2226.

WANG Xin, SUN Li-ning, SHI Yun-bo. Design and application of miniature multi-parameter water quality sensor chip[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(10): 2215–2226.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/OPE.20202810.2215>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

环氧树脂封装的EFPI-FBG复合压力温度传感器

EFPI-FBG composite pressure and temperature sensor embedded in epoxy resin

光学精密工程. 2019, 27(10): 2080–2088 <https://doi.org/10.3788/OPE.20192710.2080>

温度解耦增敏式光纤光栅应变传感器

Temperature decoupling and high strain sensitivity fiber Bragg grating sensor

光学精密工程. 2018, 26(6): 1330–1337 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182606.1330>

高精度弓型光纤光栅微位移传感器

High-precision bow-shaped fiber Bragg grating micro-displacement sensors

光学精密工程. 2018, 26(3): 556–564 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182603.0556>

新型运载火箭中电容式液位传感器接口专用集成电路

A capacitive liquid level sensor interface application specific integrated circuit for new carrier rocket

光学精密工程. 2018, 26(4): 875–883 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182604.0875>

Parylene增强型声表面波传感器及其温度响应

Parylene-enhanced SAW sensor and its temperature response

光学精密工程. 2017, 25(12): 3048–3055 <https://doi.org/10.3788/OPE.20172512.3048>

文章编号 1004-924X(2020)10-2215-12

微型多参数水质传感器芯片的设计及应用

王 鑫¹, 孙立宁^{1,2}, 施云波^{1*}

(1. 哈尔滨理工大学 测控技术与通信工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080;
2. 苏州大学 机电工程学院, 江苏 苏州 215301)

摘要:针对目前水质参数传感器测量功能单一,且受环境温度影响大等问题,提出了一种具有温度补偿功能的多参数水质传感器芯片。该传感器芯片是使用微机电系统(MEMS)技术制造的,芯片表面集成了 pH 传感器、DO 传感器、氨氮传感器和温度传感器。为实现温度补偿,芯片还设计了一种夹心板式蛇形 Pt 电阻加热器。同时设计与芯片相适应的微流控测试腔,以实现水样测量。采用有限元稳态热分析对 4 种加热器热传递过程进行分析,得到合理的芯片结构布局,通过 MEMS 工艺制作出传感器芯片。采用自制的恒电位仪测试电路,对传感器芯片性能进行了测试。实验结果表明,pH 传感器具有 0.288 mA/pH 的高灵敏度;溶解氧(DO)传感器的灵敏度为 2.22 $\mu\text{A}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$;氨氮传感器的灵敏度为 0.113 9 mA/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);温度传感器的灵敏度为 0.949 $\Omega/^\circ\text{C}$;加热器的功率和温度变化灵敏度为 0.312 6 $^\circ\text{C}/\text{mW}$ 。与单个水质参数传感器相比,该传感器芯片体积小、坚固耐用,能够同时检测水样的多种参数,且温度补偿效果较好。

关键词:微机电系统;多参数传感器;氨氮;溶解氧;温度补偿

中图分类号:TP212.2 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/OPE.20202810.2215

Design and application of miniature multi-parameter water quality sensor chip

WANG Xin¹, SUN Li-ning^{1,2}, SHI Yun-bo^{1*}

(1. Harbin University of Science and Technology, School of Measurement-Control Tech & Communications Engineering, Harbin 150080, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Soochow University, Suzhou 215301, China)

* Corresponding author, E-mail: shiyunbo@hrbust.edu.cn

Abstract: Water-quality sensors feature a single measurement function and are greatly affected by ambient temperature. This paper proposes a multi-parameter water-quality sensor chip with temperature compensation. The sensor chip was manufactured using the micro-electro-mechanical system (MEMS) technology. The chip surface contained integrated pH, dissolved oxygen (DO), ammonia-nitrogen, and temperature sensors. To achieve temperature compensation, the chip was also designed with a sandwich-plate snake Pt resistance heater. At the same time, a microfluidic test chamber that was matched with the chip was designed to realize water-sample measurement. Finite-element steady-state thermal analysis was used to analyze the heat-transfer process of four heaters, and a reasonable chip-

收稿日期:2020-04-30;修订日期:2020-06-01.

基金项目:国防工业技术发展计划资助项目(No. JCKY2017412C003)

structure layout was established. Thereafter, the sensor chip was fabricated using the MEMS technology. The performance of the sensor chip was investigated using a laboratory-developed potentiostat test circuit. Experimental results show that the pH sensor has a high sensitivity of 0.288 mA/pH. The sensitivity of the temperature sensor is 0.949 $\Omega/^\circ\text{C}$ and that of the ammonia-nitrogen sensor was 0.113 9 mA/(mg \cdot L⁻¹). The sensitivity of the DO sensor is 2.22 $\mu\text{A}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ and that of the temperature sensor, which changes with respect to the heater power, is 0.312 6 $^\circ\text{C}/\text{mW}$. Compared with a single water-quality parameter sensor, the as-prepared sensor chip could simultaneously detect multiple parameters of a water sample and exhibited a good temperature-compensation effect. Moreover, the sensor chip was small in size, robust, and highly accurate.

Key words: Micro-electro-mechanical System (MEMS); multiparameter sensor; ammonia nitrogen; dissolved oxygen; temperature compensation

1 引言

保护人类健康是社会发展的目标之一,水在其中发挥着极其重要的作用。但是,工农业的发展导致水污染日益严重。由于水源的持续恶化,与水有关的疾病和死亡人数每年都在增加。因此,开发一种可同时测量多个水质参数的微型低成本传感器具有重要意义^[1]。pH 值是水溶液重要的评价参数之一,它影响着溶液的性质及化学反应速率。世界卫生组织(WHO)建议将饮用水的 pH 值保持在 6.5~8.5^[2]。传统的 pH 测量方法为玻璃电极法。玻璃电极的优点是稳定性较好,但是玻璃电极也有体积大、易碎等缺点,因此研究人员提出了替代电化学 pH 传感器^[3]。氨氮(NH₃-N)也是水质好坏的重要参数之一,氨氮(NH₃-N)包括铵离子(NH₄⁺)和游离氨(NH₃)^[4],氨氮过量会导致水环境富营养化。在各种氨氮测量方法中^[5-7],电化学检测方法具有成本低、灵敏度高、选择性好、能够实时监测的优点,因此目前多种氨氮电化学传感器被研制出来。溶解氧(DO)也是评价水质好坏的另一个重要参数。通常情况下,当溶解氧浓度低于一定水平时,溶液中的厌氧菌大量繁殖,导致水体发臭。传统的溶解氧检测方法为碘量法^[8],但是碘量法步骤费时,系统体积大,无法实时在线监测。电化学测量法具有操作简单、快捷高效,便于实时测量等优点,具有很大的研究价值^[9]。另一方面,温度也是评估水质的重要参数,此外,它也是影响 pH 值、DO 和氨氮测量的重要因素^[7,10-11]。因此,有必要对水溶液的温度进行实时监测。目前,单独测量每

种参数的传感器较多,但是,设计制造一体化的多参数集成传感器芯片技术仍有待探索。

本文报告了一个集成的传感系统,该系统可以同时测量水样的 pH、温度、DO 和氨氮浓度。传感器芯片的电极阵列由 MEMS 技术制成,包括三个三电极阵列和一个电阻式温度传感器,三电极包括工作电极、对电极和参比电极,PANI/CuO 作为 pH 敏感材料修饰工作电极,PANI/Cu 作为氨氮敏感材料修饰工作电极,高纯度的 Pt 电阻传感器用于温度测量。芯片还集成了一个蛇形 Pt 电阻加热器,用于各参数测量的温度补偿。实验结果表明,该传感器芯片达到了预期的测量效果,且该芯片具有体积小和坚固耐用的特点,该传感器可以批量生产,适用于水环境的实时监测。

2 实验

2.1 试剂和仪器

实验所用试剂均为分析纯,所有试剂均来自于国药集团北京化学试剂公司。去离子水用于稀释和清洗。乙醇、苯胺、草酸、过硫酸铵、氯化铜、纳米铜粉和氨水等用于制备 PANI、PANI/CuO 和 PANI/Cu 等聚合物。磷酸、硼酸和 NaOH 用于制备 pH 缓冲溶液。亚硫酸钠颗粒、氯化钾用于制备 DO 测量溶液。氯化铵、氯化钾用于制备氨氮测量溶液。银粉、氯化银粉和黏结剂(聚乙烯醇缩丁醛,乙基纤维素,乙酸乙酯,松油醇混合制备)等用于制备银/氯化银浆料。

实验所用仪器如下:电子天平(JD220-4),超纯水机(QE-50A 去离子水系统),恒电位仪(自制),数据采集仪器(PCI-1716/1716L,研华),信

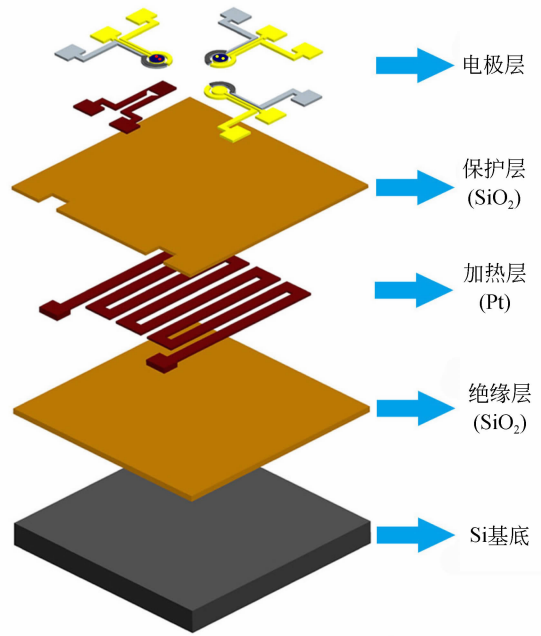
号发生器 (DG1032, RIGOL), 蠕动泵 (迪创 BT100-2J 型), 雷磁 pH 计 (pHS-3E, 雷磁), 热成像分析仪 (Fluke, PTi120), 烧杯、硅胶管等。

2.2 传感器设计

传感器设计主要考虑传感器结构及电极敏感材料两方面因素: 传感器结构是在以往的三电极基础上进行了改进, 形成了三电极阵列结构, 同时考虑到对温度进行实时补偿, 传感器又设计了温度传感器及夹芯板式加热器^[12]。电极的敏感材料是在大量文献报道^[13-15]的材料制备基础上进行改进, 研制了适合检测氨氮及 pH 的新型敏感材料。

传感器结构包含 3 个三电极阵列 (氨氮传感器、pH 传感器、DO 传感器) 和 1 个 Pt 电阻温度传感器 (图 1(a))。电极阵列的三电极包括 1 个工作电极、1 个对电极和 1 个参比电极。3 个传感器的工作电极使用不同的敏感材料修饰, DO 传感器的工作电极为 Au 基底, 未加修饰; 氨氮传感器的工作电极采用 PANI/Cu 修饰; pH 传感器的工作电极采用 PANI/CuO 修饰。考虑到温度对参数测量的影响, 制备了夹心式蛇形加热器, 用 SiO₂ 绝缘层将它与电极层和 Si 基底隔离开 (图 1(b))。

当电化学反应发生时, 如果温度过低, 可根据实时监测的温度调整加热器的加热功率, 使电化学反应表面达到一理想温度, 减少温度对各参数测量的影响。为了获得最佳的加热效果, 用铂材料来设计加热器, 设计的 4 种加热器结构如图 2 所示。



(b) 传感器各层示意图

(b) Schematic diagram of each sensor layer

图 1 传感器芯片结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sensor chip

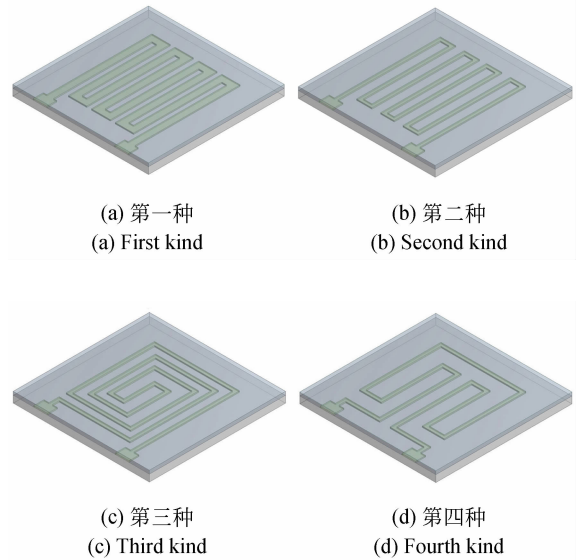
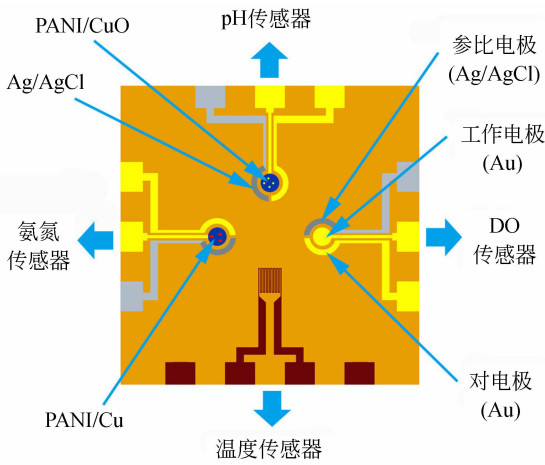


图 2 四种加热器结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of four heating electrodes



(a) 三电极阵列和 Pt 温度传感器示意图

(a) Schematic diagram of three-electrode array and Pt temperature sensor

采用有限元稳态热分析对 4 种加热器热传递过程进行仿真分析, 假设环境温度为 0 °C, 生热率为 $2.13 \times 10^{10} \text{ W/m}^3$ 。为简化仿真过程, 忽略了因温度变化引起的导热系数变化和传感器层间热接触电阻。图 3 为边界条件和生热率相同时的加热器热传递仿真结果。

从仿真结果可以看出,第一种加热器结构(图 3(a))的传热效果最好,温度分布也较均匀,能覆盖整个电化学反应区域,因此传感器采用第一种加热器结构。

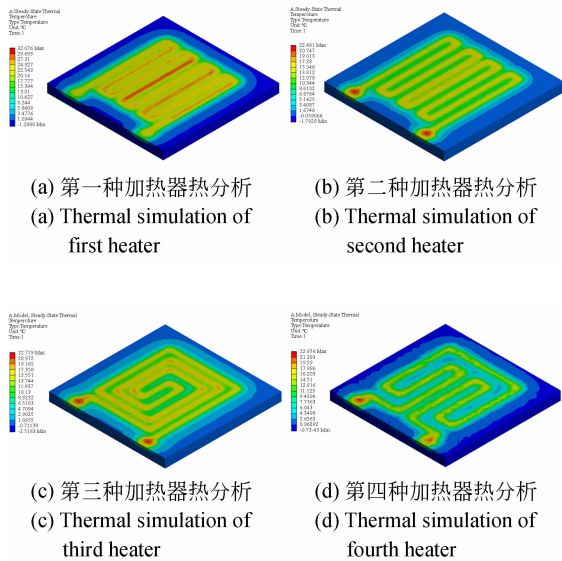


图 3 四种加热器的热分析结果

Fig. 3 Thermal simulation results of four heating electrodes

2.3 传感器的制作

传感器芯片的制作流程如图 4 所示:选用 $520\ \mu\text{m}$ 厚度的单晶硅片作为硅片基底(图 4(1)),并依次用丙酮、无水乙醇超声清洗。清洗后通过热氧化方法生长 $300\ \text{nm}$ 厚的 SiO_2 隔离层(图 4(2))。采用光刻技术制备 $200\ \text{nm}$ 厚的蛇形加热电极,靶材为 Pt(图 4(3))。在加热层上面采用热氧化法生长 $500\ \text{nm}$ 厚的 SiO_2 绝缘层,将绝缘层精减到金属层与绝缘层平整($200\ \text{nm}$),然后采用光刻技术制备 $500\ \text{nm}$ 厚的加热电极焊盘,再用热氧化法生长 $300\ \text{nm}$ 厚的 SiO_2 (图 4(4))。采用光刻技术制备厚度为 $200\ \text{nm}$ 的电化学传感器工作电极(图 4(5))和对电极(图 4(6)),靶材为 Au,制备厚度为 $200\ \text{nm}$ 的参比电极(图 4(7)),靶材为 Ag。最后采用光刻技术制备厚度为 $200\ \text{nm}$ 的 Pt 温度传感器(图 4(8))。

将银粉、氯化银粉和黏合剂按照一定比例混合,在球磨机上研磨 $10\ \text{h}$,制得 Ag/AgCl 浆料,将得到浆料涂覆在 3 个三电极阵列的 Ag 电极上,然后在 $100\ ^\circ\text{C}$ 固化干燥 $1\ \text{h}$,制得 Ag/AgCl 电极(Fig. 4(9))。

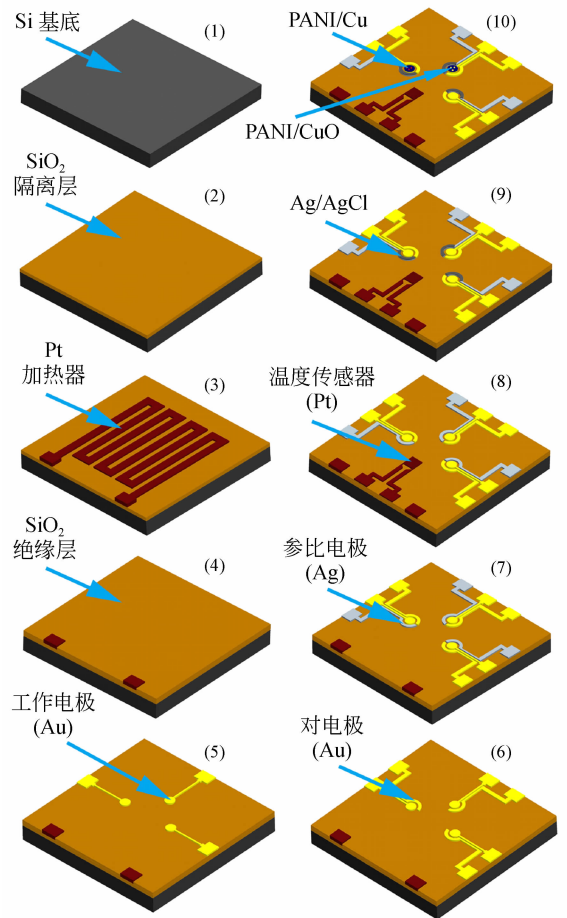


图 4 传感器芯片制作流程

Fig. 4 Fabrication process of sensor chip

称取 $11.4\ \text{g}$ 过硫酸铵溶于 $25\ \text{mL}$ 水中备用。准备 $100\ \text{mL}$ $0.5\ \text{mol/L}$ 的草酸溶液,将 $0.265\ \text{g}$ 纳米铜超声分散于 $100\ \text{mL}$ $0.5\ \text{mol/L}$ 的草酸中,超声 $30\ \text{min}$ 。准备 $2.5\ \text{mL}$ 苯胺溶液。将配好的过硫酸铵、苯胺和草酸溶液混合,在室温下搅拌 $6\ \text{h}$ 。将制得的墨绿色悬浊液抽滤。抽滤后将 PANI/Cu 沉淀收集在滤纸上。用去离子水、无水乙醇各洗沉淀 3 次。洗完后再在 $65\ ^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 $24\ \text{h}$ 。将得到的 PANI/Cu 材料在球磨机中研磨 $1\ \text{h}$,获得 PANI/Cu 粉末。将 PANI/Cu 粉末和黏合剂按一定比例混合,将混合后的材料均匀涂覆在氨氮的工作电极上(图 4(10))。在室温条件下干燥之后,放入 $80\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱干燥 $6\ \text{h}$ 。

将纳米 CuO 与过硫酸铵溶液、草酸溶液、苯胺溶液按比例混合,按照 PANI/Cu 合成方法制得 PANI/CuO 粉末。将 PANI/CuO 粉末和黏合

剂按一定比例混合,将混合后的材料均匀涂覆在 pH 传感器的工作电极上(图 4(10))。在室温下干燥后,放入 80 °C 真空干燥箱干燥 6 h。

2.4 传感器测试系统

为完成测试,结合 PMMA 微流控技术,制备了微流控测试腔。测试腔采用有机玻璃加工制成。图 5(a)为测试腔的内部结构示意图。图 5(b)为测试腔的三维效果,图 5(c)所示为测试腔实物,将测试腔用绝缘胶黏合于传感器的 PCB 板上,得到图 5(d)所示的测试腔和传感器封装。

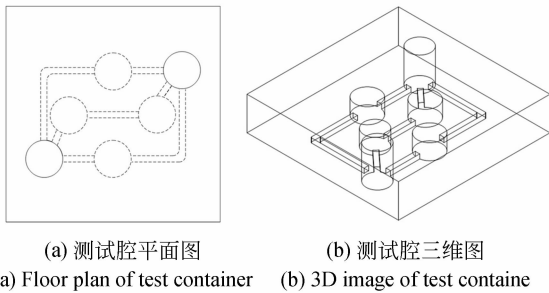


图 5 传感器的测试腔

Fig. 5 Sensor test container

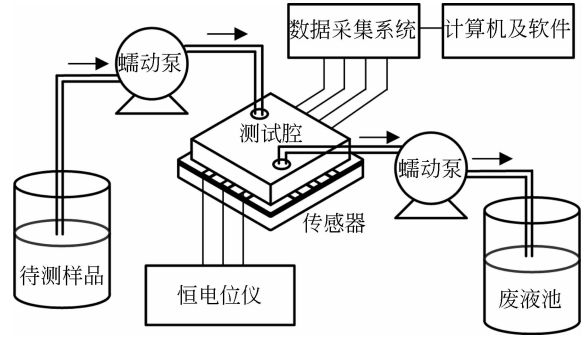


图 6 实验装置示意图

Fig. 6 Schematic diagram of experimental device

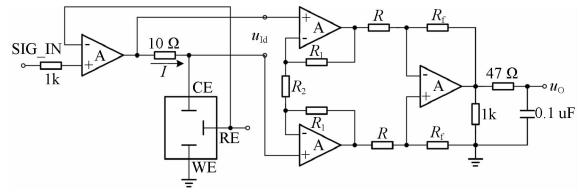


图 7 恒电位仪测试电路

Fig. 7 Test circuit for potentiostat

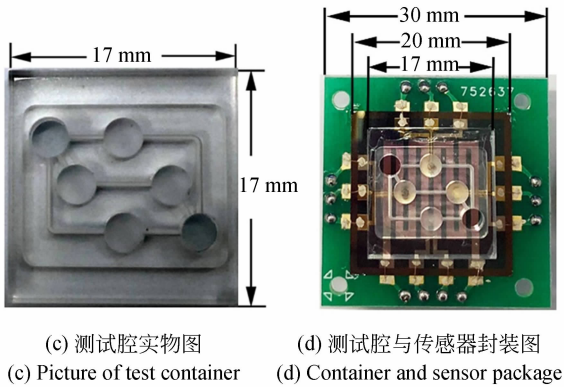


图 5 传感器的测试腔

Fig. 5 Sensor test container

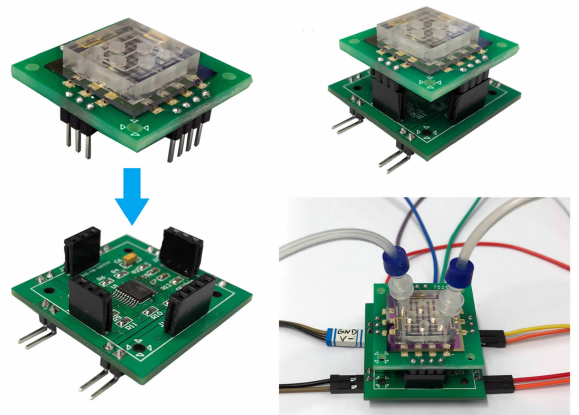


图 8 恒电位仪与传感器封装图

Fig. 8 Package diagram of potentiostat and sensor

实验装置示意图如图 6 所示,蠕动泵以转速 50~60 r/min 向测试腔中通入待测液体。测试腔被注满后,依次测量溶液的温度值、pH 值、DO 和氨氮浓度等参数。测试完成后,开启蠕动泵,以相同转速将测试腔内液体排出。

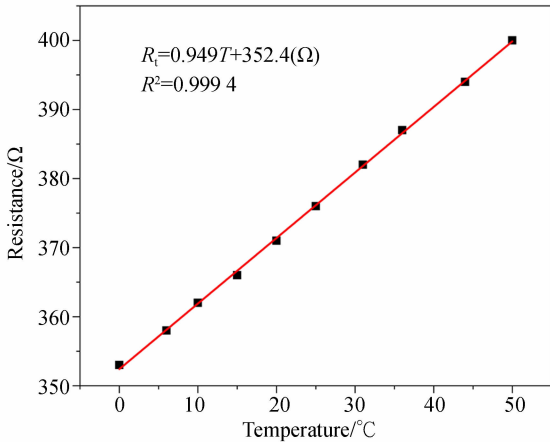
为了进一步实现整个传感器装置的小型化,采用自制的恒电位仪测试电路,对整个传感器进行测试,恒电位仪测试电路如图 7 所示。恒电位仪与传感器的封装如图 8 所示。

3 实验结果与讨论

3.1 温度测量

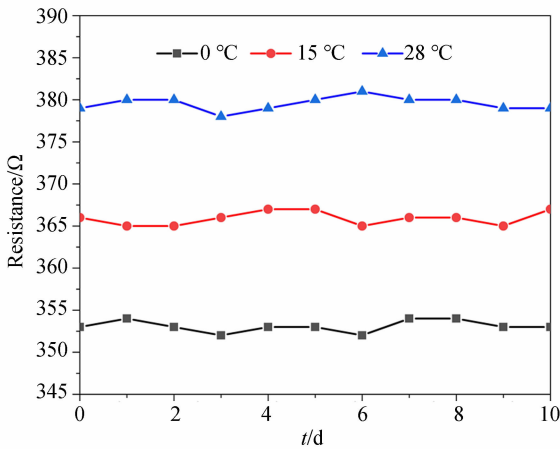
微型温度传感器采用的是铂电阻式温度传感器(RTD),由于需要精确的温度测量,Pt 电阻丝纯度较高,为 99.999 9%。使用水浴将温度传感器从 0 °C 加热到 50 °C(水温通过商用温度传感器

进行监控),在测试中用万用表测量 RTD 的电阻。RTD 的电阻 (R_t) 与温度 (T) 的关系如图 9(a)所示。连续 10 天对温度传感器进行稳定性测量,测量结果如图 9(b)所示。稳定性测试显示,温度测试结果略有波动,变化率整体小于 1%。



(a) RTD 阻值与温度的关系

(a) Relationship between RTD resistance and temperature



(b) RTD 连续 10 天稳定性测量结果

(b) RTD stability measurement results for 10 consecutive days

图 9 温度传感器测试

Fig. 9 Temperature sensor test

3.2 DO 测量

对于 DO 传感器测试,将 DO 传感器的 3 个电极分别与恒电位仪对应位置的接口连接(图 8)。将亚硫酸钠颗粒(Na_2SO_3)缓慢溶解到 0.1 mol/L 的 KCl 溶液中,制得 6 种 DO 浓度(1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 9 mg/L)的溶液。使用循环伏安法(CV)以 0.1 V/s 的扫描速率进行扫描,扫描范围

为 $-1 \sim 0$ V,并通过比色法对测量结果进行校准。

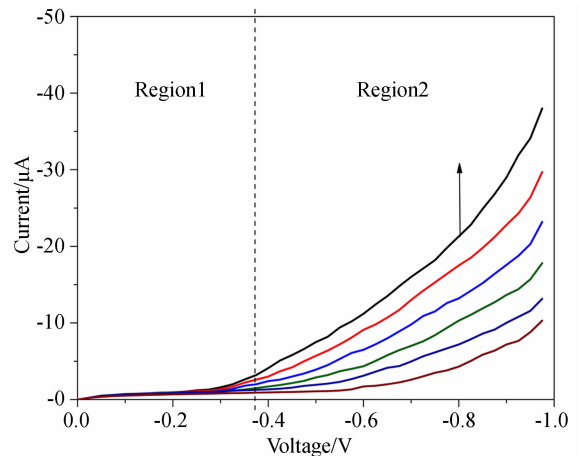
DO 传感器的检测原理是通过电化学反应减少溶解在溶液中的氧气并测量其产生的电流^[16]。DO 传感器的微电极由贵金属(Pt 或 Au)制成,因此电极表面不参与化学反应。电极表面的化学反应可以表示为:



DO 传感器的工作电极与目标水质参数发生反应,并导致电流/电势变化^[17],传感器的循环伏安法(CV)模型描述如下:

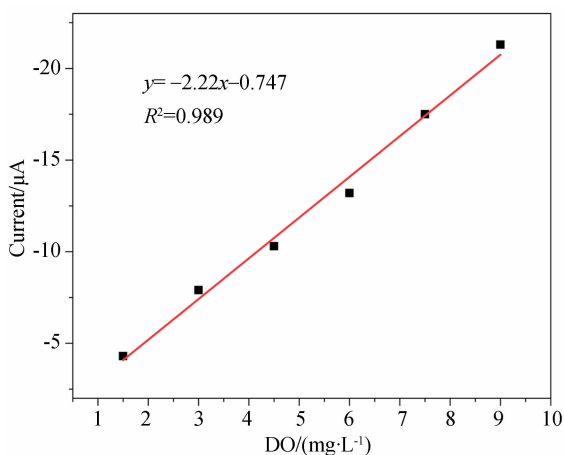
$$\frac{i}{i_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{1,c}}\right) e^{-\alpha n f \eta} - \left(1 - \frac{i}{i_{1,a}}\right) e^{(1-\alpha) n f \eta} \quad (2)$$

其中: i_0 是交流电流, α 传递系数, n 是电子数, f 是法拉第常数与理想气体常数和温度的比值, η 是过电势, $i_{1,c}$ 和 $i_{1,a}$ 分别是受扩散限制的阴极电流和阳极电流。图 10(a)所示为不同 DO 浓度下传感器的 CV 模型,该模型描述了两个区域:低偏差的动力学控制区域(区域 1)和高偏差的扩散控制区域(区域 2)。这里采用区域 2 中电位为 0.8 V 下的电流值作为浓度分析电流,由图 10(b)可以看出电流与区域 2 中的 DO 浓度成正比,传感器的灵敏度为 $2.22 \mu\text{A}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$,线性拟合度值也较高($R^2 = 0.989$)。连续 10 天对 DO 传感器进行稳定性测量,测量温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,测量结果如图 10(c)所示。稳定性测试显示,DO 浓度测试结果整体较稳定,输出略有波动,变化率整体小于 4%。



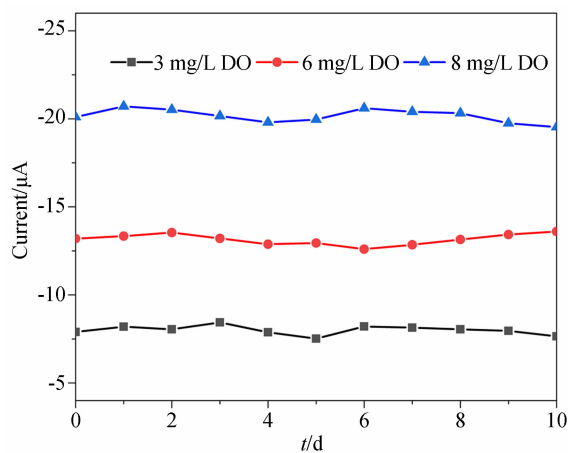
(a) 不同 DO 浓度下传感器的 CV 模式

(a) Sensor CV mode under different DO concentrations



(b) 电流响应与 DO 浓度的关系

(b) Relationship between current response and DO concentration



(c) DO 传感器连续 10 天稳定性测量

(c) DO sensor stability measurement for 10 consecutive days

图 10 DO 传感器的电流响应

Fig. 10 Current response of DO sensor

3.3 pH 测量

对于 pH 传感器测试,将 pH 传感器的 3 个电极分别与恒电位仪对应位置的接口连接(图 8)。将包含 0.04 mol/L H₃PO₄、0.04 mol/L H₃BO₃ 的溶液与 0.2 mol/L NaOH 溶液混合,制备 pH 缓冲溶液(pH=4,5,6,7,8,9)。缓冲溶液的 pH 值通过带有玻璃电极的商业 pH 计进行监控。对每个样品使用 1 V 的恒定电位来测量,测量时间为 5 s,并使用数据采集系统监测电流变化。

pH 是通过测量氢离子的浓度来实现的。聚苯胺(PANI)是一种较好的 pH 敏感材料,最常见的聚苯胺形式为中间氧化态(EB),在低 pH 条件下,H⁺ 较多,PANI 的 EB 通过氧化过程转变为

PN(全氧化态)。当 pH 值大于 7 时,样品 OH⁻ 离子过量,这些离子靠近纳米复合材料时,EB 通过还原过程转变为(全还原态)LEB^[18],如图 11 所示。考虑到聚苯胺和氧化铜复合材料对 pH 有更好的感测效果,本文采用 PANI/CuO 复合材料作为 pH 的敏感材料。

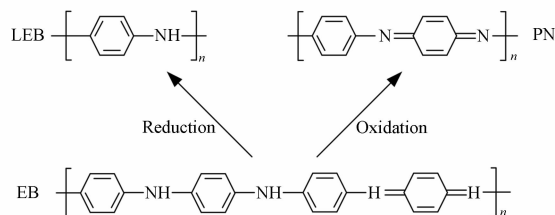
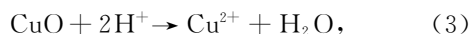


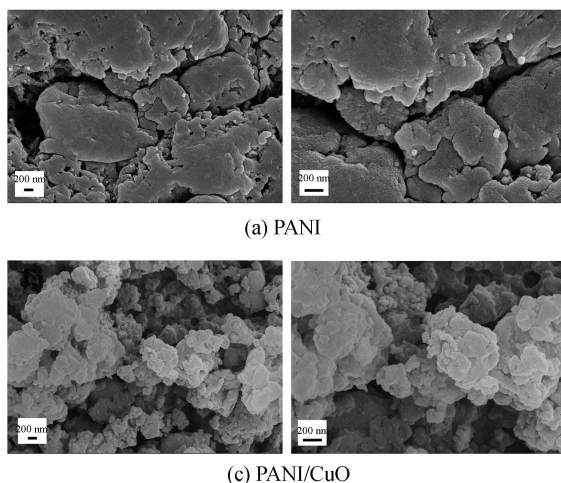
图 11 PANI 反应的一般形式

Fig. 11 Generalized scheme of polyaniline reaction

CuO 的 pH 感应机制可以通过以下氧化还原反应来描述:



利用扫描电镜对 PANI、PANI/CuO 复合材料的形貌进行了分析,如图 12 所示。图 12(a)显示了 PANI 的形态,PANI 显示了块状多孔结构,孔隙较大。图 12(b)为 PANI/CuO 复合材料的形貌,从图中可以看出,相比于 PANI,PANI/CuO 的结构更疏松,颗粒间孔隙更多,这将进一步增大电极的比表面积。

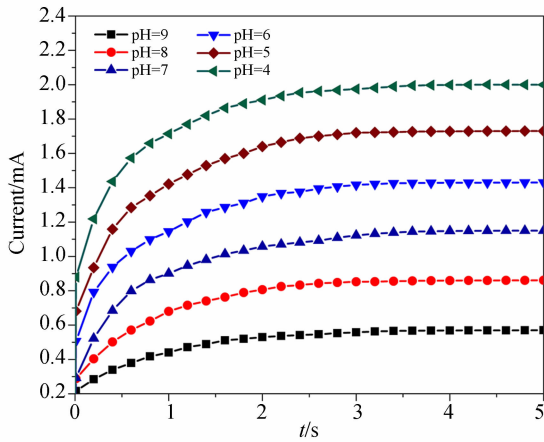


(a) PANI

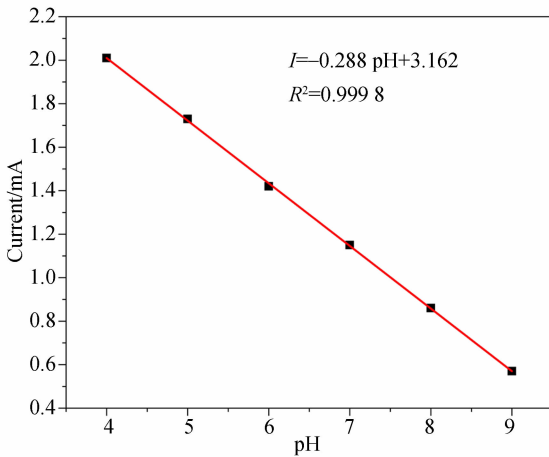
(c) PANI/CuO

图 12 PANI 和 PANI/CuO 的扫描电镜图

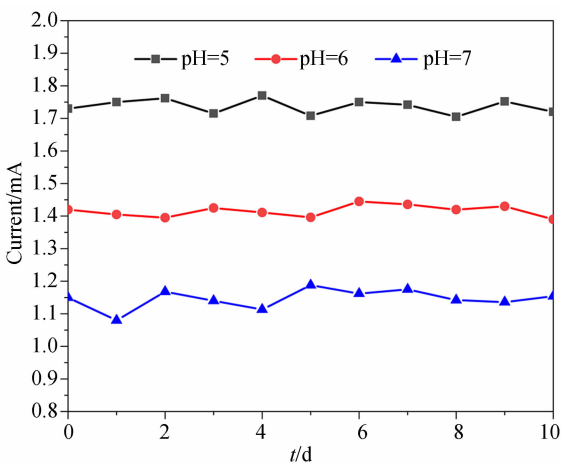
Fig. 12 SEM images of PANI and PANI/CuO



(a) 不同 pH 值的电流响应
(a) Current response of different pH values



(b) 电流响应与 pH 的关系
(b) Relationship between current response and pH



(c) pH 传感器连续 10 天的稳定性测量
(c) Sensor stability measurement of pH for 10 consecutive days

图 13 pH 传感器的电流响应

Fig. 13 Current response of pH sensor

图 13(a)为 pH 传感器在不同 pH 值时的电流响应,测量条件为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。拟合曲线如图 13(b)所示,传感器的灵敏度为 0.288 mA/pH 。由测试结果可以看出,pH 传感器的灵敏度较高,线性度($R^2=0.9998$)较好。连续 10 天对 pH 传感器进行稳定性测量,测量温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,测量结果如图 13(c)所示。稳定性测试显示,pH 测量结果整体较稳定,输出略有波动,变化率整体小于 6%。

3.4 氨氮测量

对于氨氮传感器测试,首先配置氨氮测试溶液。取 $382.14 \text{ mg NH}_4\text{Cl}$ 粉溶于 1 L 水中,配置成 100 mg/L (以 N 含量计算)的氨氮溶液,配置 0.1 mol/L KCl 溶液作为支持电解质,取不同体积的 NH_4Cl 溶液溶于 KCl 溶液中,稀释成不同浓度($4, 3, 2, 1, 0.5, 0.25 \text{ mg/L}$)的氨氮溶液。溶液浓度由氨氮标准比色卡进行标定。测试过程中,将氨氮传感器的三电极分别与恒电位仪对应接口相连(图 8),采用安培法对每个样品使用 1 V 的恒定电位来测量,测量时间为 3 s ,并使用数据采集系统监测电流变化。

考虑到聚苯胺优秀的导电性能,可将聚苯胺用于氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)浓度的检测,但无掺杂的 PANI 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的敏感性较低^[19]。PANI 掺杂纳米铜会导致聚合物性能发生重大变化,聚苯胺掺杂纳米铜的扫描电镜图如图 14 所示。与无铜聚苯胺相比,铜掺杂的聚苯胺颗粒间孔隙更大,导电效果更佳。

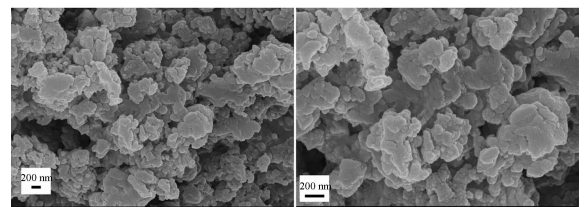


图 14 PANI/Cu 的扫描电镜图
Fig. 14 SEM images of PANI/Cu

另一方面,溶液中的氨氮主要以铵离子(NH_4^+)和游离氨(NH_3)形式存在。电极表面修饰 PANI/Cu,会导致 Cu^{2+} 与游离氨之间形成络合物,该络合物很容易被电化学还原成 Cu^+ ,随后再氧化成 Cu^{2+} ,从而使阴极电流增加^[20]。这说明氨络合物的形成促进了氧化还原反应的发

生。氨络合物的氧化还原反应如下:

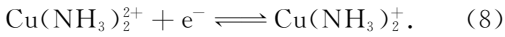
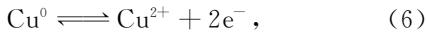
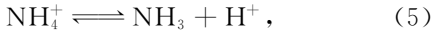
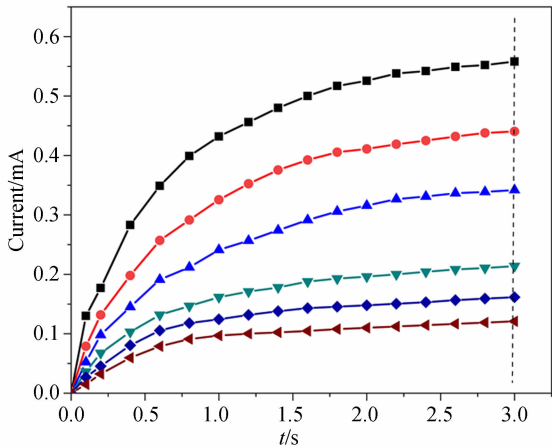
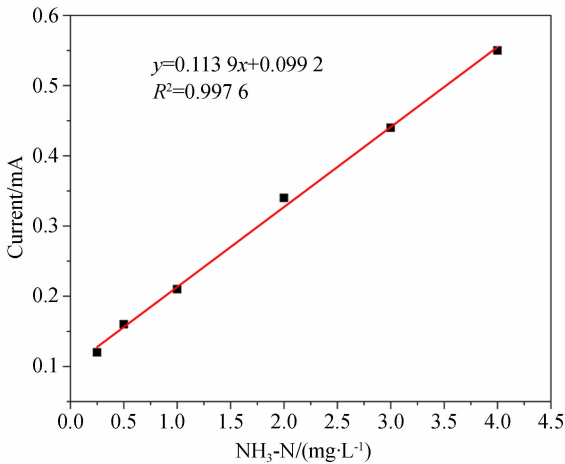


图 15(a)为氨氮传感器在不同浓度时的电流响应,测量条件为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。拟合曲线如图 15(b)所示,传感器的灵敏度为 $0.1139 \text{ mA}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 。由测试结果可以看出,氨氮传感器的灵敏度较高,线性度($R^2=0.9976$)较好。连续 10 天对氨氮传感器进行稳定性测量,测量温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,测量结果如图 15(c)所示。稳定性测试显示,氨氮测量结果整体较稳定,输出略有波动,变化率整体小于 5%。



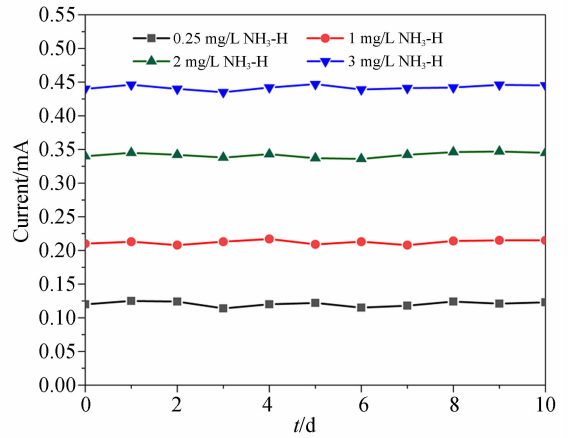
(a) 不同氨氮浓度的电流响应

(a) Current response for different $\text{NH}_3\text{-N}$ concentrations



(b) 电流响应和氨氮浓度的关系

(b) Relationship between current response and $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration



(c) 氨氮传感器连续 10 天的稳定性测量

(c) Stability measurement of $\text{NH}_3\text{-N}$ sensor for 10 consecutive days

图 15 氨氮传感器的电流响应

Fig. 15 Current response of ammonia nitrogen sensor

3.5 温度补偿

通过稳态热分析可知,加热器的加热效果较好。采用热成像分析仪对加热器进行进一步热分析,加热前温度 T_0 为 22°C ,对加热器施加不同功率,得到加热后温度 T_1 ,温度差为:

$$\Delta T = T_1 - T_0. \quad (9)$$

表 1 给出了不同温度和加热功率的关系,图 16 为温度变化和加热功率曲线。

表 1 温度与加热功率关系

Tab. 1 Relationship between temperature and heating power

加热功率 P/mW	温度 $T_1/^\circ\text{C}$	温度变化 $\Delta T/^\circ\text{C}$
2.68	23.3	1.3
6.00	24.0	2.0
10.72	25.3	3.3
16.76	27.6	5.6
24.13	29.1	7.1
32.84	31.3	9.3
42.90	34.8	12.8
54.29	38.5	16.5
67.02	42.9	20.9
81.10	46.0	24.0
96.50	51.9	29.9
113.30	58.4	36.4
131.37	63.0	41.0

由表 1 可知,加热功率 P 与温度变化 ΔT 的关系如下:

$$\Delta T = 0.3126P - 0.18, \quad (10)$$

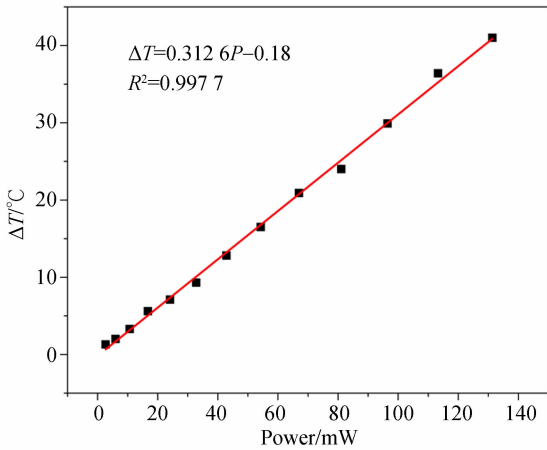


图 16 功率和温度变化之间的关系

Fig. 16 Relationship between power and temperature variation

根据相关文献报道^[7,10-11]可知,水溶液中的 pH、氨氮和 DO 等各参数均受溶液温度影响,因此,保持溶液温度恒定(或温度变化很小)对提高测量精度有重要意义。当测量现场的环境温度较低时,可根据 RTD 测量的温度值,启动加热器,将溶液加热至 25~28 °C;当溶液温度较高时,可启动冷水外循环,对整个传感器装置进行降温,根据 RTD 测量的温度值,将溶液温度降至 25~28 °C 时再进行测量,从而减小了溶液温度对测量精度的影响。基于该特点,该传感器检测系统适合于远程水域的现场实时测量。

3.6 检测真实水样

用开发的集成传感器检测自来水和松花江水。对于 pH 检测,使用商用的玻璃电极作为参考;对于温度检测,用商用温度传感器作为参考;

对于 DO 和氨氮浓度检测,使用比色测试盒作为参考。将集成传感器的测量结果与参考方法的测量结果进行了比较,结果如表 2 所示。由表 2 可知,集成传感器的测量结果与参考方法测得的结果比较接近,能够同时实现水样的 4 种参数测量。

表 2 四种参数测量结果比较

Tab. 2 Comparison of measurement results of four parameters

参数	自来水		松花江水	
	集成传感器测量值	参考测量值	集成传感器测量值	参考测量值
pH	6.92±0.10	6.95±0.08	7.65±0.23	7.68±0.10
DO/(mg·L ⁻¹)	8.65±0.31	8.75±0.11	6.62±0.35	6.73±0.12
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	0.34±0.08	0.36±0.02	1.78±0.07	1.84±0.02
温度/°C	15.26±0.51	15.13±0.11	20.18±0.54	20.06±0.10

4 结 论

本文研制出一种多参数水质测量集成传感器芯片,可同时测量水样的温度、pH、DO 和氨氮浓度。为实现温度补偿,芯片上还设计了一蛇形加热器,保证传感器的理想测量温度。传感器的芯片尺寸约为 2 cm×2 cm,温度传感器的灵敏度为 0.949 Ω/°C,DO 传感器的灵敏度为 2.22 μA/(mg·L⁻¹)。将 PANI/CuO 作为 pH 敏感材料修饰在电极表面上,传感器表现出 0.288 mA/pH 的灵敏度;将 PANI/Cu 作为氨氮的敏感材料修饰在电极上,表现出 0.113 9 mA/(mg·L⁻¹) 的灵敏度。加热器的功率和温度变化灵敏度为 0.312 6 °C/mW,表现出良好的温度补偿效果。综上所述,本文研究的多参数传感器芯片适用于水质参数检测,该传感器体积小,结构坚固,适合应用在便携式或在线水质检测系统中。

参考文献:

- [1] ZHOU B, BIAN C, TONG J H, et al.. Fabrication of a miniature multi-parameter sensor chip for water quality assessment [J]. *Sensors*, 2017, 17 (1): 157.
- [2] COTRUVO J A. 2017 WHO guidelines for drinking

water quality: first addendum to the fourth edition [J]. *Journal - American Water Works Association*, 2017, 109(7): 44-51.

- [3] YUSOF K A, ABDUL RAHMAN R, ZULKEFLE M A, et al.. EGFET pH sensor performance dependence on sputtered TiO₂Sensing membrane deposition temperature[J]. *Journal of Sensors*, 2016,

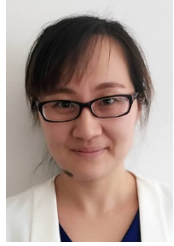
- 2016; 1-9.
- [4] ALITALO A, KYRÖ A, AURA E. Ammonia stripping of biologically treated liquid manure[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(1): 273-280.
- [5] 卞贺明, 边超, 佟建华, 等. 基于微型氨气敏感单元的氨氮检测系统研究[J]. *仪器仪表学报*, 2011, 32(9): 1936-1940.
- BIAN H M, BIAN CH, TONG J H, *et al.*. Ammonia nitrogen measurement system based on miniaturized ammonia sensing unit[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2011, 32(9): 1936-1940. (in Chinese)
- [6] 逯丹凤, 李洋, 祁志美. 小型水样氨氮自动光学检测装置[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(10): 2598-2604.
- LU D F, LI Y, QI ZH M. Compact colorimetric sensor for automatic detection of ammonia nitrogen in water[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(10): 2598-2604. (in Chinese)
- [7] WEN Y Z, MAO Y F, KANG Z F, *et al.*. Application of an ammonium ion-selective electrode for the real-time measurement of ammonia nitrogen based on pH and temperature compensation[J]. *Measurement*, 2019, 137: 98-101.
- [8] TAI H J, YANG Y T, LIU S Y, *et al.*. A review of measurement methods of Dissolved oxygen in water[J]. *Computer and Computing Technologies in Agriculture V*, 2012; DOI: 10.1007/978-3-642-27278-3_58.
- [9] 徐晓龙, 郝建波, 杨秀荣, 等. 一步法制备钯纳米粒子修饰的多孔金电极及其对溶解氧的电催化[J]. *分析化学*, 2010, 38(12): 1687-1691.
- XU X L, JIA J B, YANG X R, *et al.*. One-step route to fabrication of Pd nanoparticles modified Au electrode and its electrocatalytic activity for Dissolved oxygen[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(12): 1687-1691. (in Chinese)
- [10] BHADRA S, TAN D S Y, THOMSON D J, *et al.*. A wireless passive sensor for temperature compensated remote pH monitoring [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(6): 2428-2436.
- [11] LI H Y, SHI A B, LI M Y, *et al.*. Effect of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate of overlying water on heavy metals release from storm sewer sediments [J]. *Journal of Chemistry*, 2013, 2013: 1-11.
- [12] 罗毅, 施云波, 杨昆, 等. 用于探空仪的加热式湿度传感器及测量电路[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(11): 3050-3060.
- LUO Y, SHI Y B, YANG K, *et al.*. Humidity sensor for radiosonde and its measuring circuit[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(11): 3050-3060. (in Chinese)
- [13] ESSOUSI H, BARHOUMI H, BIBANI M, *et al.*. Ion-imprinted electrochemical sensor based on copper nanoparticles-polyaniline matrix for nitrate detection [J]. *Journal of Sensors*, 2019, 2019: 1-14.
- [14] GHOLIVAND M B, HEYDARI H, ABDOLMALEKI A, *et al.*. Nanostructured CuO/PANI composite as supercapacitor electrode material [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 30: 157-161.
- [15] SEDIGHI A, MONTAZER M, MAZINANI S. Synthesis of wearable and flexible NiP0.1-SnOx/PANI/CuO/cotton towards a non-enzymatic glucose sensor [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 135: 192-199.
- [16] LEE J H, LIM T S, SEO Y, *et al.*. Needle-type dissolved oxygen microelectrode array sensors for in situ measurements [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 128(1): 179-185.
- [17] XU Z H, DONG Q C, OTIENO B, *et al.*. Real-time in situ sensing of multiple water quality related parameters using micro-electrode array (MEA) fabricated by inkjet-printing technology (IPT)[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237: 1108-1119.
- [18] SEMWAL V, GUPTA B D. Highly sensitive surface plasmon resonance based fiber optic pH sensor utilizing rGO-Pani nanocomposite prepared by in situ method [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 283: 632-642.
- [19] ZHYBAK M T, VAGIN M Y, BENI V, *et al.*. Direct detection of ammonium ion by means of oxygen electrocatalysis at a copper-polyaniline composite on a screen-printed electrode [J]. *Micro-*

chimica Acta, 2016, 183(6): 1981-1987.

- [20] GIANNOPOULOU I, PANIAS D, PASPALIAR-IS I. Electrochemical modeling and study of copper

deposition from concentrated ammoniacal sulfate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 99(1/2): 58-66.

作者简介:



王鑫(1983—),女,黑龙江人,副教授,博士研究生,2005年、2008年于哈尔滨理工大学分别获得学士、硕士学位,主要研究方向为 MEMS 传感器及微系统。E-mail: wangxin6711545@163.com

导师简介:



孙立宁(1964—),男,辽宁覆县人,教授,博士生导师,1985年、1988年、1993年于哈尔滨工业大学分别获得学士、硕士和博士学位,现任苏州大学机电工程学院院长,主要从事微纳米操作机器人与装备、先进机器人与控制、机电一体化装备等方面的研究工作。E-mail: In-sun@hit.edu.cn

通讯作者:



施云波(1966—),男,吉林人,教授,博士生导师,1987年于天津大学获得学士学位,2002年于福州大学获得硕士学位,2008年于哈尔滨理工大学获得博士学位,现为哈尔滨理工大学测控技术与通信工程学院系主任,主要研究方向为 MEMS 传感器及微系统,测试和系统集成技术。E-mail: shi Yunbo@hrbust.edu.cn