

基于电化学和虚拟仪器的土壤重金属检测系统研究*

王志强^{1,2} 王辉² 张志豪² 刘刚² 姚艳芝¹

(1. 山东理工大学计算机科学与技术学院, 淄博 255049;

2. 中国农业大学现代精细农业系统集成研究教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用超声波辅助提取法对土壤样本进行快速前处理,以铋膜修饰丝网印刷电极作为传感器,结合差分脉冲阳极溶出伏安法对土壤浸提液中的铅和镉进行精确测量。检测仪器以 LabView 平台软件为工作核心,结合 MSP430 单片机、恒电位电路、I/V 转换电路、电磁阀和蠕动泵等硬件设备实现了对土壤浸提液的自动进样、电化学分析以及排液清洗等铅和镉的操作。针对实际土壤样本测量时可能产生的误差,分别采用了概率统计算法以及多次标准添加法加以消除。系统检测限分别达到 2.6 $\mu\text{g/L}$ 和 1.8 $\mu\text{g/L}$ 。对不同地区采集到的多个土壤样本进行分析,结果表明该系统具有检测精度高、重现性好、速度快、功耗低等优点,适合对农田土壤重金属进行快速检测和评估。

关键词: 土壤 重金属检测 电化学 丝网印刷电极 虚拟仪器

中图分类号: S153.2; X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)01-0119-08

Detection System of Heavy Metals in Soil Based on Electrochemistry and Virtual Instrument

Wang Zhiqiang^{1,2} Wang Hui² Zhang Zhihao² Liu Gang² Yao Yanzhi¹

(1. College of Computer Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China

2. Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: A detection system for rapid monitoring heavy metals in soil based on electrochemical and virtual instrument technology was developed. The ultrasonic-assistant extraction technique was used for rapid pretreatment of soil samples. Single use sensors bismuth film modified screen-printed electrodes coupled with differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) provided a rapid, accurate screening system for the simultaneous determination of cadmium and lead in soil. The control program, developed in LabView, was adopted as control kernel, by combining the MSP430 microcontroller, the potentiostat circuit, I/V conversion circuit, peristaltic pump and electromagnetic valve. This system realized the automatic measurement. The probability statistics algorithms and the standard addition method were employed to overcome the inherent measurement errors existed in real soil analysis and the system detection limits were 1.8 $\mu\text{g/L}$ for cadmium and 2.6 $\mu\text{g/L}$ for lead, respectively. Experimental results showed that the system possesses many advantages such as high precision, good reproducibility, high speed and low power consumption, which was suitable for rapid evaluation and measurement of heavy metals in soil.

Key words: Soil Heavy metals detection Electrochemical Screen-printed electrodes Virtual instrument

收稿日期: 2014-03-17 修回日期: 2014-04-27

* 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA100704)和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20120008110033)

作者简介: 王志强,副教授,中国农业大学博士生,主要从事农业电气化与自动化以及智能传感器与仪器研究,E-mail: zbwzq77@sina.com

通讯作者: 刘刚,教授,博士生导师,主要从事农业电气化与自动化研究,E-mail: pac@cau.edu.cn

引言

近年来,随着重金属污染事故的频发,土壤重金属污染问题日益引起人们的重视。铅和镉是世界卫生组织认定的重要环境污染物,主要随着工业“三废”排放以及农药化肥的过量使用进入到土壤环境中。重金属在土壤中很难分解,被植物吸收后可通过食物链进入人体体内,危及人类健康^[1]。实时、快速地对土壤中的铅和镉元素进行检测和分析,对于保证农业产地环境安全和农产品质量安全具有非常重要的意义。

传统的土壤重金属检测方法是对土壤进行取样后送专业实验室,采用原子吸收光谱法(AAS)、原子发射光谱法(AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等进行检测^[2-4]。这些方法都具有较好的检测灵敏度和准确性,但缺点是仪器体积大、价格昂贵、分析时间长、流程复杂。我国国土面积广大,急需一种快速、廉价、便于操作的方法对土壤重金属污染进行快速检测和评估。电化学方法是一种国际公认的微量和痕量重金属检测方法,具有检测灵敏度高、准确性好、速度快、能够同时分析多种重金属元素等优点,同时其检测仪器体积小、功耗低、操作简单,特别适用于实时、现场分析^[5]。

利用电化学方法对重金属进行检测通常采用汞电极作为传感器^[6]。但是汞本身就是一种毒性极高的重金属元素,目前很多国家都已经禁止了汞电极的使用。2000年,美国电分析学家Wang等提出了采用铍膜电极对重金属进行检测的方法^[7]。铍具有极低的毒性和与汞相似的分析特性,近年来作为一种绿色电极材料,被广泛应用于修饰各类电化学传感器。丝网印刷电极是一种利用丝网印刷技术制作的“可抛弃式”电化学传感器。与传统固态电极相比,丝网印刷电极具有体积小、成本低、样式设计灵活、可大批量生产等优点。另外由于电极一次性使用,用后即弃,可以避免在长期使用中造成的电极表面钝化以及由于重复使用造成的交叉污染问题,因此被广泛应用于环境监控、食品分析以及生物传感等多个领域中。

针对土壤重金属的电化学检测,国外Morales等^[8-10]设计了两款电化学传感器用于对土壤中铅、镉等进行检测,但他们的研究仅限于对传感器进行设计,分析仪器仍然使用电化学工作站,体积大,功耗高,不适合现场检测。Christidis等^[11]开发了一套便携式土壤重金属检测仪,但是功能较为简单,检测灵敏度较低。本课题组也研发了两款土壤重金属电

化学传感器^[12-14],实际样本检测结果表明,传感器检测灵敏度高、准确性好。

本文采用铍膜修饰的丝网印刷电极作为传感器,将电化学技术与虚拟仪器技术相结合,研制一种对土壤中重金属铅和镉进行快速检测的系统。

1 土壤样本前处理

土壤样本取自全国多地农田,取样采用“网格法”多点采样后混合的方式^[15]。土壤样本前处理参照文献^[9,12,16]进行,具体过程为:将土样置入干燥箱中干燥0.5 h,研磨粉碎后过80目筛。将1 g过筛土样与40 mL(0.11 mol/L)醋酸溶液混合,然后利用超声波辅助提取1 h。超声波辅助提取是一种新型分离提取技术。其工作原理是利用超声波在液体中的“空化效应”,使液体内部产生大量高压微气泡。这些气泡在很短的时间内产生并爆破,同时将大量能量以高温、高压、微射流以及机械冲击波的形式释放出来,使得物质在溶液中均匀分散并加快了溶质的溶解速度^[17]。与传统提取方法相比,超声波辅助提取具有成本低、效率高、适用范围广等优点。Beata等^[18]对超声法提取土壤重金属的效率进行了验证,结果表明,1 h的超声波辅助提取可以完全替代16 h的欧盟标准BCR振荡法提取程序。经超声波提取后,将土壤悬浊液分别用滤纸和0.22 μm的过滤器2次过滤后定容,待测。

2 丝网印刷电极制作

丝网印刷电极使用手动式丝网印刷机自制。制备方法:以洁净的PVC板作为基底,首先使用导电碳浆印制出如图1所示的电极结构。然后将银/氯化银浆(质量分数15%)覆盖在参比电极区域。印制过程中,每印刷一层浆料需要在干燥箱内90℃干燥固化30 min,最后在电极表面覆盖环氧树脂膜作为绝缘层。传感器的工作电极、参比电极和对电极分别引出一个端子,可与检测仪器的接线端进行连接。在制备丝网印刷电极过程中要格外注意浆料的选择,细腻、均匀的印刷浆料能够有效提高传感器的稳定性和检测可重现性。

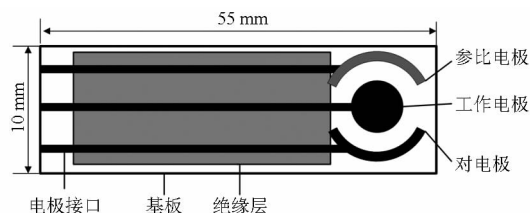


图1 丝网印刷电极结构

Fig. 1 Structure of screen-printed electrode

3 差分脉冲阳极溶出伏安检测方法

差分脉冲阳极溶出伏安法 (Differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV) 是一种高精度痕量重金属电化学分析技术, 其分析过程分为电沉积和溶出 2 个阶段 (图 2)。检测时首先在工作电极上施加一个恒定的负电势, 使溶液中的被测重金属离子沉积到工作电极表面, 随后施加一正向脉冲扫描电势, 使沉积的重金属迅速氧化溶出而产生强烈的溶出电流峰。溶出电流峰的峰高在一定范围内与被测离子的浓度成正比, 而溶出峰的峰电位与被测元素种类有关, 据此可分别对重金属元素进行定量和定性分析。整个过程中, 电极上发生的化学反应为



式中 M——被测重金属元素

Bi——铋元素

在电沉积阶段, 铋离子能够在电极表面形成一种类似于“汞齐”的铋膜。铋膜能与多种重金属结合生成二元或多元合金, 从而帮助重金属离子在工作电极表面的还原和富集, 提高了检测灵敏度。

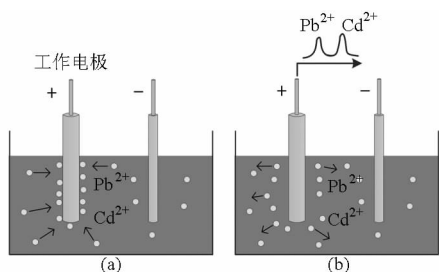


图 2 差分脉冲阳极溶出伏安法检测原理图

Fig. 2 Schematic diagram of anodic stripping voltammetry

(a) 电沉积阶段 (b) 溶出阶段

DPASV 在扫描时所施加的电势激励信号与工作电极的电流响应信号关系如图 3 所示。电势激励信号可以看作是一个阶梯波电势和一系列脉冲波电势的叠加。阶梯波的起始电势负于金属的氧化电势 (E_2), 此时没有电化学反应发生。当电势扫描到金属的氧化电位时, 金属开始从电极表面溶出, 产生法拉第电流 i_f 。法拉第电流衰减速度较慢, 以 $t^{-1/2}$ 关系随时间下降。施加脉冲时, 工作电极表面同时产生干扰信号——双电层充电电流 i_c , i_c 衰减速度较快, 随时间以 $e^{-t/RC}$ 关系呈指数衰减。为了减小干扰信号 (充电电流) 对有效信号 (法拉第电流) 的影响, DPASV 分别在脉冲施加前 (S_1 时刻) 和脉冲结束前 (S_2 时刻, 此时 i_c 接近零) 进行电流信号采集, 记录两次的差值 $\Delta i = i(S_2) - i(S_1)$, 即为脉冲电势引起的法拉第电流变化 Δi 。用 Δi 对施加的电势作

图, 可获得一峰型伏安曲线, 电流峰的高度正比于重金属离子的浓度, 即

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \quad (2)$$

式中 C——被测物质浓度 D——扩散系数

F——法拉第常数

n——电极反应电子数

A——工作电极表面积

t_m ——脉冲宽度 σ ——常数

DPASV 由于有效地降低了背景电流, 提高了信噪比, 因此具有比其他伏安法 (如阶梯伏安、循环伏安、常规脉冲伏安等) 更高的检测灵敏度。

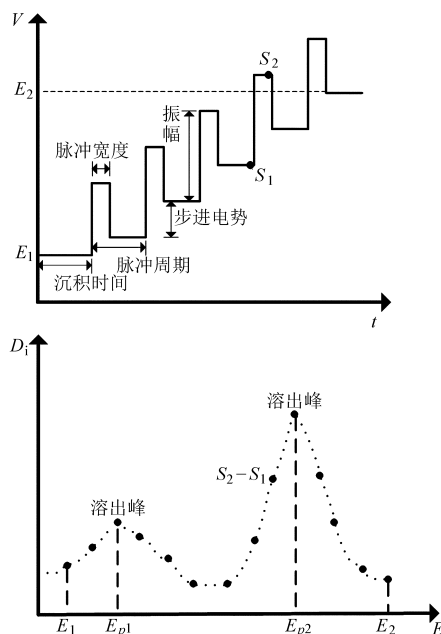


图 3 DPASV 扫描及采样示意图

Fig. 3 Schematic diagram of DPASV scan and sampling

4 土壤重金属检测系统设计

土壤重金属检测系统主要由基于 LabView 平台的上位机软件和以 MSP430 单片机为核心的仪器硬件组成。上位机软件功能包括: 向仪器硬件发送操作指令和工作参数; 读取仪器上传数据以及对检测结果进行分析、显示和存储等功能。仪器硬件由单片机、恒电位电路、I/V 转换电路、蠕动泵、电磁阀、辅助电路以及电解池等组成。上位机与仪器硬件通过串口进行通信, 整体结构如图 4 所示。

4.1 系统硬件电路设计

硬件电路选用德州仪器 (TI) 的 16 位超低功耗微处理器 MSP430F1611 作为控制核心, 其内部具有较大的存储空间 (10 KB 的 RAM 和 48 KB 的 Flash) 以及集成的 8 通道 12 位 A/D 转换器和双通道 D/A 转换器, 使用时无需外扩, 减小了硬件复杂度。系统

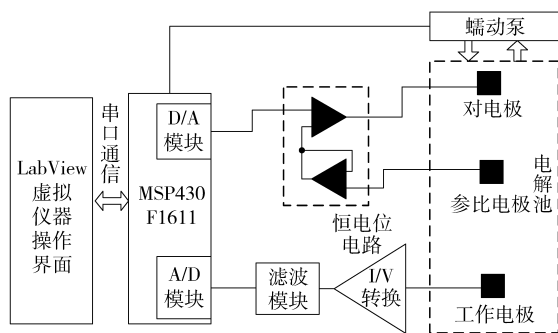


图4 土壤重金属检测系统结构图

Fig. 4 Structure diagram of heavy metals detection system

工作时,单片机首先从串口读取上位机提供的工作参数,然后按照检测流程先后进行溶液进样、DPASV检测、排液以及清洗电解池等操作。在进行 DPASV 检测时, MSP430F1611 利用内部 D/A 与 16 位定时器配合生成一个精确时序的激励电势,该电势经恒电位电路转换后施加到工作电极上,引发电化学反应。电化学反应产生的微弱电流信号经 I/V 电路转换并放大后送单片机内部 A/D 转换器实时读取并存储。检测结束后,单片机将数据打包并通过 MAX232 芯片将数据发送至上位机串口。硬件电路及传感器结构如图 5 所示。



图5 土壤重金属检测硬件设备及传感器

Fig. 5 System hardware and detection sensor

在系统硬件中,恒电位电路是决定仪器检测性能的关键。恒电位电路的主要功能是在保证参比电

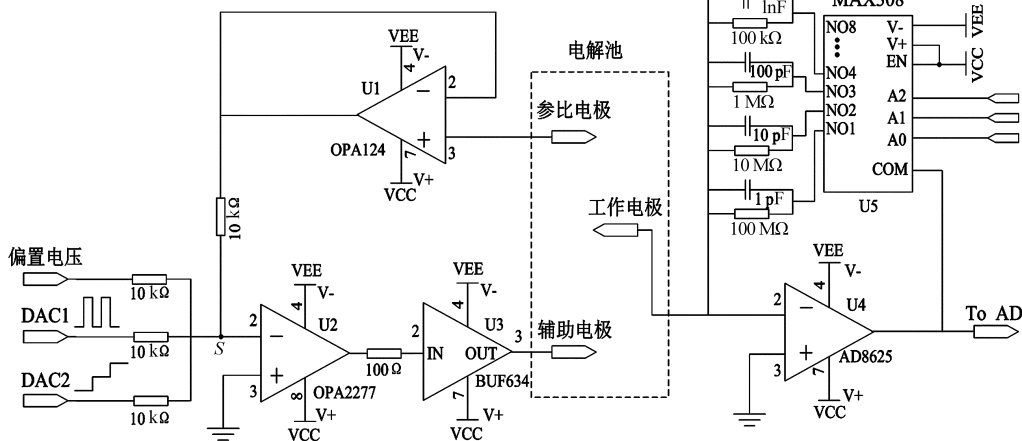


图6 恒电位电路原理图

Fig. 6 Circuit schematic of potentiostat

极在没有电流通过的前提下,维持工作电极与参比电极之间恒定的工作电势。其电路结构如图 6 所示,单片机内部的两路 D/A 分别输出阶梯波电势和脉冲波电势,在 S 点与偏置电压加和后,反相施加于参比电极。由于工作电极虚地,工作电极相对于参比电极维持在各输入电压加权和电势。为了保证参比电极不会有电流流过,系统选用高输入阻抗运放 OPA124 组成电压跟随器,并与辅助电极形成一闭环负反馈调节系统。电解池中电流发生变化时,参比电极电位相对于工作电极电位的任何偏移,均被负反馈环所纠正,从而达到自动恒定电位的目的^[19]。运放 OPA2277 驱动电流放大器 BUF634,以提供辅助电极所需要的大电流输出。I/V 转换电路由超低偏置电流运算放大器 AD8625、模拟开关 MAX308 以及反馈电阻共同组成。反馈电阻阻值 R_x ($100\text{ k}\Omega \sim 100\text{ M}\Omega$) 由系统根据灵敏度自动调节,其电压 V_{out} 与工作电极输出电流 i 的转换关系为

$$V_{\text{out}} = -iR_x \quad (3)$$

工作电极输出电流信号经 I/V 电路放大后被转换为 $0 \sim 2.0\text{ V}$ 的电压信号,然后经低通滤波后送 A/D 转换器转换成数字信号。根据重金属检测的要求,恒电位电路的电压输出能力为 $-2 \sim 1\text{ V}$,精度小于 1 mV 。电流检测范围为 $-500 \sim -0.1\text{ }\mu\text{A}$ 和 $0.1 \sim 500\text{ }\mu\text{A}$ 。

4.2 虚拟仪器软件设计

上位机软件采用美国国家仪器 (NI) 公司的 LabView 2010 开发。LabView 是一种基于图形化语言 (G 语言) 编程的开发系统,内部包含大量的封装模块和函数,能够极大地提高编程效率。同时 LabView 提供很多外观与传统仪器类似的控件,可方便地创建友好的用户界面,体现了“软件即为仪器”的设计思想^[20-22]。

虚拟仪器软件部分由前面板图形用户界面和后

台方框流程图组成。前面板如图 7 所示, 主要实现工作参数设置、状态提示以及检测结果图形化显示等功能。软件后台源代码采用 G 语言编写。主要功能包括: 检测流程控制、采样数据的数字滤波、重金属的智能识别及定量计算、检测结果的保存等功能。软件与单片机串口通信采用工业通用的标准 I/O 应用程序接口 API 程序 VISA serial 模块编程实现。

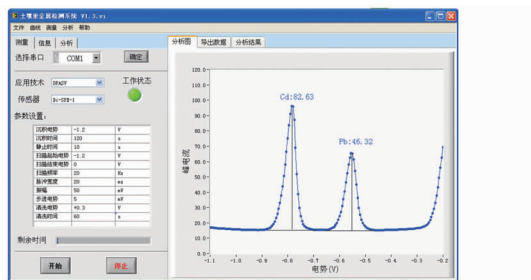


图 7 土壤重金属检测系统软件界面

Fig. 7 Software interface of heavy metals detection system

5 重金属检测实验与分析

5.1 系统检测性能分析

为了检验仪器和传感器的分析性能, 首先对已知浓度的铅、镉标准溶液进行了测定。取 pH 值为 4.5 的醋酸缓冲溶液, 加入 1 000 $\mu\text{g/L}$ 的氯化铋溶液以及铅和镉溶液配制成标准溶液, 然后对其进行差分脉冲溶出检测。为了使仪器达到最佳工作条件, 对 DPASV 各项参数进行了单因子优化试验。根据优化结果, 检测时首先将工作电极保持在 -1.2 V 等待 120 s, 使溶液中的铅、镉离子与铋离子同时沉积在电极表面。随后采用差分脉冲伏安法从起始电位 -1.2 V 扫描至 0 V , 扫描工作参数设置为: 频率 20 Hz; 脉冲幅度 50 mV; 脉冲宽度 20 mV; 振幅 50 mV; 步进电势 5 mV。伏安扫描结束后, 在 0.3 V 电势下使溶液搅拌 60 s, 清洗电极表面残留的重金属, 然后控制电磁阀将废液排出, 完成一个检测流程。图 8 为在标准溶液中测定多个浓度 (0、10、20、30、40、50、60、70、80 $\mu\text{g/L}$) 铅、镉的溶出伏安图, 图 9 为铅和镉的质量浓度-电流线性关系图。从图上可以看出, 在 -0.8 V 和 -0.55 V 左右分别出现了明显的镉、铅的溶出电流峰。进一步考察峰高与溶液中离子的浓度关系, 结果表明铅、镉离子质量浓度在 $1\sim 80\text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内与电流峰高呈现良好的线性关系。其线性回归方程和线性相关系数分别为:

$$\text{镉} \quad y = 0.9751x + 0.5419 \quad (R^2 = 0.9976)$$

$$\text{铅} \quad y = 0.6828x + 0.6462 \quad (R^2 = 0.9962)$$

式中 x ——金属离子质量浓度, $\mu\text{g/L}$

y ——溶出峰电流, μA

在此线性关系下, 相当于土壤中铅、镉质量比在

$0.04\sim 3.2\text{ mg/kg}$ 范围内可定量检出。按照 3 倍的信噪比计算 (S/N 为 3), 系统的检测下限分别为铅 $2.6\text{ }\mu\text{g/L}$, 镉 $1.8\text{ }\mu\text{g/L}$ 。用同一支电极在含有 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 铅和镉的标准溶液中重复测定 6 次, 计算出 Pb(II) 和 Cd(II) 的相对标准偏差分别为 2.6% 和 3.1%, 采用同一批次制作的 5 支电极对 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 铅和镉重复测定, 标准偏差分别为 3.5% 和 3.8%, 证明了铋膜修饰丝网印刷电极具有良好的重现性和稳定性。

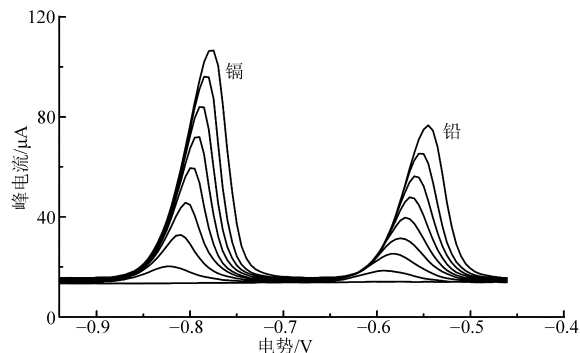


图 8 铅和镉的差分脉冲溶出伏安图

Fig. 8 DPASV voltammograms of Pb(II) and Cd(II)

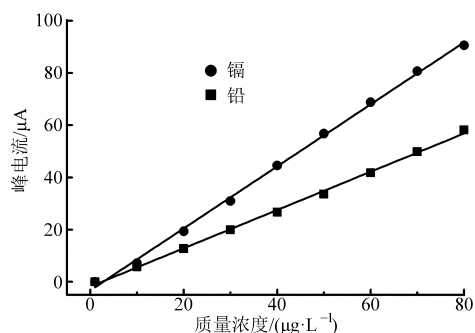


图 9 铅和镉的质量浓度-电流线性关系

Fig. 9 Relationship of concentration and current of Pb(II) and Cd(II)

5.2 土壤样本检测

土壤是一种复杂多相物质系统, 在进行实际测量时, 土壤中的有机物杂质以及宏量离子 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 等会对铅、镉的溶出造成干扰, 从而产生基体效应。另一方面, 样本中的其他重金属元素如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 等也会产生溶出电流峰, 影响对铅、镉离子的分辨和定性。针对在实际土壤样本检测时可能出现的误差, 本文分别在定性和定量分析阶段采用了概率学统计算法以及多元计量校正方法加以消除。

(1) 定性分析

土壤中的多种重金属元素在分析过程中均有可能产生溶出电流峰, 需要对这些溶出信号进行判断以确定样本中是否含有铅和镉。另外, 由图 8 可以看出, 当铅和镉的质量浓度发生变化时, 其溶出峰在

金属氧化电位附近有微小的偏移现象出现。因此采用概率统计算法对检测到的溶出峰进行定性分析。

DPASV 检测结束后,软件首先对电流-电势曲线中的多个溶出峰进行判断并提取出其峰电位 E_x ($x=1, 2, \dots$), 随后对该溶出峰对应的重金属种类进行判定, 判定式为

$$P(E_x) = [1/(\sigma_E \sqrt{2\pi})] e^{-(E_x - \mu_E)^2 / (2\sigma_E^2)} \quad (4)$$

式中 $P(E_x)$ ——溶出峰为铅或镉的概率

μ_E ——铅或镉氧化电位

σ_E ——铅或镉氧化电位标准偏差

根据计算结果,系统自动判断样本中是否含有铅或镉离子。如存在铅或镉,软件自动引导进入相应的定量分析流程。

(2) 定量分析

在定量分析阶段,基体效应是影响检测结果准确度和精确性的主要因素。基体效应与具体的样本类型有关,无法直接进行量化研究,但可通过化学计量学方法加以消除。本系统采用标准添加法对样本中的铅、镉质量浓度进行定量分析,以消除由于基体效应而产生的误差。

标准添加法是分析化学中常用的一种多元校正化学计量方法,其原理是:在假设待测溶液体积为 V_1 、待测离子质量浓度为 C_x 的条件下,首先测得其溶出电流峰值为 H_1 。然后在溶液中加入体积为 V_2 、质量浓度为 C_2 的待测离子标准溶液,在同样检测条件下,再次测得其溶出电流峰值 H_2 , 则

$$H_1 = KC_x \quad (5)$$

$$H_2 = K' \frac{V_1 C_x + V_2 C_2}{V_1 + V_2} \quad (6)$$

由于加入的标准液质量浓度 C_2 远高于被测溶液质量浓度 C_x , 因此 $V_2 \ll V_1$, 可认为添加前、后溶液体积不变, 则 $V_1 \approx V_1 + V_2$ 。同时由于前、后两次测量在相同溶液体系内,不存在基体差异,即可认为 $K = K'$ 。由式(5)、(6)经推导可得到被测溶液质量浓度

$$C_x = H_1 C_2 / (2H_2 - H_1) \quad (7)$$

在实际测量时,为了提高检测的可靠性和准确度,本文采用多次标准添加法,其检测流程如图 10 和图 11 所示。首先测量土壤样本中铅和镉的溶出电流峰高,然后在样本中分别添加定量铅、镉标准溶液,再次测量铅、镉的溶出电流峰高。反复 3 次添加后,以加标液质量浓度为横坐标,溶出电流峰高为纵坐标,由软件自动绘制一线性回归直线,该工作直线经延伸后与质量浓度轴相交,通过外推法即可以求得样本中铅或镉的质量浓度。随后经质量浓度/质量换算后,即可得到土壤中铅和镉的质量比。

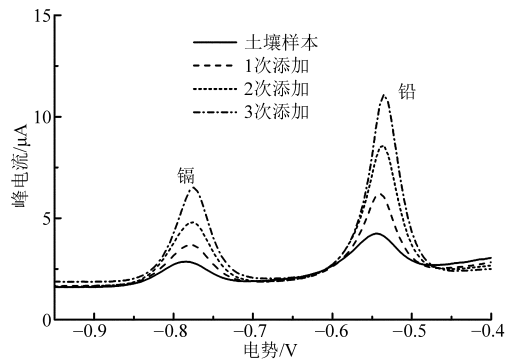


图 10 土壤重金属标准添加法检测伏安图

Fig. 10 Voltammograms of standard addition method for detection of soil heavy metals

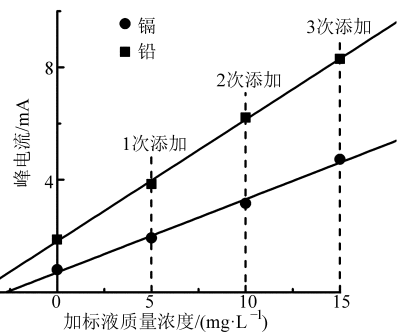


图 11 土壤重金属标准添加法定量分析过程

Fig. 11 Quantitative analysis process of standard addition method for detection of soil heavy metals

5.3 检测结果分析

为验证系统的准确性和实用性,对来自全国不同地区的 15 个土壤样本进行了检测,同时采用原子吸收光谱法(AAS)对检测结果进行对照分析。利用标准 t 检验对电化学法和原子吸收光谱法检测结果进行对比,结果表明,15 个样本中的 t 统计量均小于 t 检验界值 4.30 (2 自由度),说明 2 种检测方法没有显著差别。进一步对样本进行回收率测试,结果表明样品中铅的回收率在 95.6% ~ 103.7% 之间,镉的回收率在 96.3% ~ 102.4% 之间,说明该方法检测精密密度较高。表 1 为随机抽取的 3 个土壤样本的检测结果。实验表明,采用本文所述方法对土壤中的重金属铅和镉进行检测具有较高的准确性、灵敏性和可靠性,可实际应用于对土壤重金属的快速定量分析。

6 结束语

基于电化学技术和虚拟仪器技术设计了一种对土壤中重金属铅和镉进行快速检测的系统。采用超声波辅助提取方法对土壤样品进行前处理,提高了浸提效率,减少了实验时间。制作了一种绿色、可抛弃式钼膜修饰丝网印刷电极作为传感器,减少了对环境的污染,降低了分析成本。基于虚拟仪器原理,

表 1 土壤样本中铅和镉的检测结果

Tab. 1 Results for determination of Pb(II) and Cd(II) in soil samples

样本 编号	添加量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	DPASV 检测结果/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		AAS 检测结果/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		t 统计量		回收率/%	
		镉	铅	镉	铅	镉	铅	镉	铅
2	0	8.18 ± 0.25 ^a	11.48 ± 0.37	7.83 ± 0.05	12.03 ± 0.09	1.03	0.73		
	2.0	9.84 ± 0.29	13.14 ± 0.39					96.7	97.5
	4.0	12.45 ± 0.33	15.19 ± 0.41					102.2	98.1
6	0	5.63 ± 0.23	23.52 ± 0.31	5.87 ± 0.08	22.75 ± 0.21	0.92	2.18		
	3.0	8.41 ± 0.24	26.12 ± 0.47					97.4	98.5
	6.0	11.49 ± 0.35	29.90 ± 0.56					98.6	101.3
11	0	3.66 ± 0.17	16.26 ± 0.22	3.73 ± 0.12	15.81 ± 0.14	1.57	2.63		
	4.0	7.38 ± 0.28	19.73 ± 0.39					96.3	97.4
	8.0	11.46 ± 0.47	24.16 ± 0.54					98.3	99.6

注: a 表示 3 次测量平均值、标准偏差分别为 8.18、0.25, 其余数据同。

开发了一套土壤重金属检测软硬件系统, 仪器具有体积小、自动化程度高、检测速度快等优点。针对实际土壤样本检测时可能出现的误差, 分别采用统计学方法和标准添加法相结合方式加以消除。检测结果通过与原子吸收光谱法的对比以及回收率实验的验证, 证实了方法的准确性和可靠性。

与传统重金属检测方法相比, 该系统的主要优势是分析时间短(检测仅需几分钟)、灵敏度高、准确性好、仪器体积小、价格低、操作简单, 因此特别适合于对农田土壤重金属进行原位快速检测以及对大面积土壤重金属污染进行现场普查。

参 考 文 献

- 樊霆, 叶文玲, 陈海燕, 等. 农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(10): 1727 - 1736.
Fan Ting, Ye Wenling, Chen Haiyan, et al. Review on contamination and remediation technology of heavy metal in agricultural soil [J]. Ecology and Environment Sciences, 2013, 22(10): 1727 - 1736. (in Chinese)
- 肖宇红, 艾应伟, 陈黎萍, 等. 原子吸收光谱法测定铁路岩石边坡土壤中重金属含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(9): 2576 - 2578.
Xiao Yuhong, Ai Yingwei, Chen Liping, et al. Determination of heavy metal by AAS in railway rock-cut slope soil[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(9): 2576 - 2578. (in Chinese)
- 芮玉奎, 孔祥斌, 秦静, 等. 应用 ICP - MS 检测不同种植制度土壤中重金属含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1201 - 1203.
Rui Yukui, Kong Xiangbin, Qin Jing, et al. Application of ICP - MS to detection of heavy metals in soil from different cropping systems[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(6): 1201 - 1203. (in Chinese)
- 周小春, 刘澍, 邓宗海, 等. ICP - AES 法测定农田土壤中重金属含量[J]. 环境保护科学, 2011, 37(1): 60 - 62.
Zhou Xiaochun, Liu Peng, Deng Zonghai, et al. Determination of heavy metals in soil samples by ICP - AES[J]. Environmental Protection Science, 2011, 37(1): 60 - 62. (in Chinese)
- 赵广英, 沈颀涵, 林晓娜, 等. 微型 DPSA - 1 仪——SPCE 微分电位溶出法快速检测茶叶中的微量铅[J]. 中国食品学报, 2010, 10(2): 187 - 194.
Zhao Guangying, Shen Yihan, Lin Xiaona, et al. Mini DPSA - 1 coupled to screen-printed carbon electrode for the rapid detection of micro lead in tea by differential potentiometric stripping method[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2010, 10(2): 187 - 194. (in Chinese)
- Sherigara B S, Shivaraj Y, Ronald J, et al. Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(9): 3137 - 3142.
- Wang J, Lu J, Hocevar S B. Bismuth coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(14): 3218 - 3222.
- Marla de la Gala Morales, Rosario Palomo Marln, Lorenzo Calvo Blaquez, et al. Performance of a bismuth bulk rotating disk electrode for heavy metal analysis: determination of lead in environmental samples [J]. Electroanalysis, 2012, 24(5): 1170 - 1177.
- Rashid O Kadara, Ibtisam E Tothill. Development of disposable bulk-modified screen-printed electrode based on bismuth oxide for stripping chronopotentiometric analysis of lead (II) and cadmium (II) in soil and water samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 623(1): 76 - 81.
- Mohd Fairulnizal Md Noh, Ibtisam E Tothill. Determination of lead(II), cadmium(II) and copper(II) in waste-water and soil extracts on mercury film screen-printed carbon electrodes sensor [J]. Sains Malaysiana, 2011, 40(10): 1153 - 1163.

- 11 Christidis K, Robertson P, Gow K, et al. Voltammetric in situ measurements of heavy metals in soil using a portable electrochemical instrument[J]. *Measurement*,2007,40(9-10):960-967.
- 12 Wang Zhiqiang, Liu Gang, Zhang Li'nan, et al. A bismuth modified hybrid binder carbon paste electrode for electrochemical stripping detection of trace heavy metals in soil[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012,7(12):12326-12339.
- 13 Wang Zhiqiang, Wang Hui, Zhang Zhihao, et al. Sensitive electrochemical determination of trace cadmium on a stannum film/poly(p-aminobenzene sulfonic acid)/electrochemically reduced graphene composite modified electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2014,120:140-146.
- 14 Wang Zhiqiang, Liu Gang, Zhang Li'nan, et al. Electrochemical detection of trace cadmium in soil using a nafion/stannum film-modified molecular wire carbon paste electrodes[J]. *Ionics*,2013,19(11):1687-1693.
- 15 王圣伟. 农田环境土壤重金属评测技术与时空信息发布系统研究[D]. 北京: 中国农业大学,2013.
Wang Shengwei. Soil heavy metals evaluation technology based on farmland environment with spatial-temporal information publish research[D]. Beijing: China Agriculture University,2013. (in Chinese)
- 16 Ping Jianfeng, Wu Jian, Ying Yibin, et al. Evaluation of trace heavy metal levels in soil samples using an ionic liquid modified carbon paste electrode[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,2011,59(9):4418-4423.
- 17 雷德柱, 高大维, 于淑娟. 超声波在食品技术中的应用[J]. *应用声学*,2000,19(5):44-47.
Lei Dezhu, Gao Dawei, Yu Shujuan. Applications of ultrasound in food technology[J]. *Applied Acoustics*, 2000,19(5):44-47. (in Chinese)
- 18 Beata Krasnodébska-Ostréga, Joanna Kowalska. Ultrasound-assisted acetic acid extraction of metals from soils[J]. *Chemia Analityczna*,2003,48:967-974.
- 19 姚毓升, 解永平, 文涛. 三电极电化学传感器的恒电位仪设计[J]. *仪表技术与传感器*,2009(9):23-25.
Yao Yusheng, Xie Yongping, Wen Tao. Instrument technique and sensor design of potentiostat for three electrode electrochemical[J]. *Sensors Instrument Technique and Sensor*,2009(9):23-25. (in Chinese)
- 20 尹慧敏, 吴文福, 付瑶, 等. 基于虚拟仪器的谷物成分近红外检测仪设计与试验[J]. *农业机械学报*,2010,41(5):115-119.
Yin Huimin, Wu Wenfu, Fu Yao, et al. Design and test of near infrared detector for grain component based on virtual instrument[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2010,41(5):115-119. (in Chinese)
- 21 乔晓东, 王晓燕, 颜华. 基于虚拟仪器的后悬挂农具田间测试系统[J]. *农业机械学报*,2013,44(10):98-103.
Qiao Xiaodong, Wang Xiaoyan, Yan Hua. Field test system of rear suspension tools based on virtual instrument[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2013,44(10):98-103. (in Chinese)
- 22 郑玲, 朱大洲, 王成, 等. 基于 LabView 的小麦生物量检测系统[J]. *农业机械学报*,2013,44(9):214-218.
Zheng Ling, Zhu Dazhou, Wang Cheng, et al. Detection system for wheat biomass based on LabView[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*,2013,44(9):214-218. (in Chinese)