

土壤铅元素快速检测系统的设计及试验

张志豪 王志强 王辉 段玉瑶 刘刚*

(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/
农业部农业信息获取技术重点实验室,北京 100083)

摘要 为快速、低成本地获取土壤铅元素含量信息,设计开发一种土壤铅元素快速检测系统。该系统基于阳极溶出伏安法检测原理设计,由土壤铅元素检测仪和上位机数据处理软件组成。土壤铅元素检测仪基于阳极溶出伏安法检测原理设计,以 MSP430 混合信号处理器为控制核心,集恒电势仪、电流-电压转换放大电路、电源模块为一体,通过 RS232 串口通信协议与上位机连接。上位机数据处理软件负责向检测仪发送指令和检测参数,并接收检测仪采集到的数据,进行数据分析。使用标准铅离子溶液进行检测试验,结果表明:该土壤铅元素快速检测系统检测得到的溶出峰电流与铅离子浓度具有良好的线性度,相关系数 $R^2=0.9951$ 。采用该检测系统对取自不同种植区的 16 个土壤样本的浸提液进行铅离子浓度检测,其检测结果与原子吸收光谱法检测结果的相对误差 $<8\%$,且具有很好的重复性。该系统能够实现农田土壤铅元素的快速检测。

关键词 土壤;铅;电化学分析;快速检测

中图分类号 TH 832; X 859

文章编号 1007-4333(2015)01-0157-07

文献标志码 A

Development and application of a rapid detecting system for lead in soil

ZHANG Zhi-hao, WANG Zhi-qiang, WANG Hui, DUAN Yu-yao, LIU Gang*

(Key Laboratory of Modern Precision Agriculture System Integration Research, Ministry of Education,
Key Laboratory of Agriculture Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture,
China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract Lead in soil can enter human body via food chain, and has a great detrimental effect on human health. In order to obtain the content of lead in soil, in this paper, a system of detecting lead in soil was developed on the basis of electrochemical. The system integrated a lead detecting instrument and data processing software, which was capable of measuring the concentration of lead in soil extract rapidly on the principle of anodic stripping voltammetry. The lead detecting instrument used a MSP430 processor as a control unit, and consisted of a potentiostat, a current acquisition equipment and a power supply system. It communicated with computer via serial port. The data processing software sent command and parameters to the instrument, and then received and analyzed the data. This system possessed the advantages of inexpensive, low-power, portable and rapid detection. The system was tested with a series of standard solutions, of which lead concentration ranged from 10 nmol/L to 10 mol/L. The tests showed that the linearity between the concentration of these solutions and the dissolving peak current detected by the system was well with $R^2=0.9951$. 16 soil extract samples were measured with the system as well as atomic absorption spectrometry method, and the relative error between them was less than 8%. It was concluded that this lead detecting system was suitable for rapid evaluation and measurement of lead in soil.

Key words soil; lead; electrochemical; rapid detection

收稿日期: 2014-04-01

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20120008110033)

第一作者: 张志豪, 硕士研究生, E-mail: zhangzhihaoguohua@163.com

通讯作者: 刘刚, 教授, 博士生导师, 主要从事精细农业系统集成研究, E-mail: pac@cau.edu.cn

铅是一种常见的重金属元素,土壤中的铅不易被微生物降解,却会在农作物体内富集,进而对人类健康产生不良影响^[1]。近年来,我国“铅中毒”、“血铅事件”频频爆出。从农产品源头出发,实现对农产品产地环境的监测和污染防治,对我国的农产品安全生产具有重要的实际意义^[2]。

目前铅元素的定量分析和检测方法主要以光谱类方法^[3]为主,包括原子吸收光谱(Atomic absorption spectrometry, AAS)^[4]、原子荧光光谱法(Atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[5]、激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced breakdown spectrometry, LIBS)^[6]、X射线荧光光谱(X-ray fluorescence, XRF)^[7]等。光谱法能以较高灵敏度对各种样品中的重金属离子含量进行有效分析,但均需要大型仪器设备,分析成本高,且操作复杂。自2000年Wang等^[8]提出采用铋膜电极代替汞电极对重金属进行检测以来,基于电化学分析的重金属检测方法迅速发展起来。与光谱法相比,电化学分析法^[9]因其具有简单、灵敏、准确、快速的特点,已经成为当前快速检测重金属的研究热点。Ping等^[10]用离子液体修饰碳糊电极有效地对铅和镉进行了检测;Wang Zhiqiang^[11]等采用铋膜修饰的碳糊电极,可方便的测定土壤中痕量铅和镉。但目前的电化学工作站价格昂贵、体积庞大,不易完成农业生产过程中对土壤铅元素大面积快速检测,难以满足农产品产地环境污染预测预警。

阳极溶出伏安法是重金属检测常用的一种电化学分析方法,检测灵敏度高。本研究拟采用阳极溶出伏安法检测原理,设计一款操作方便、检测快速、成本低、体积小的土壤铅元素检测系统,以期能够快速获取农田土壤中铅元素含量信息,为农产品产地铅元素污染的监测和防治提供依据。

1 铅离子浓度的阳极溶出伏安法检测原理

阳极溶出伏安法是将控制电势电解富集与伏安分析相结合的一种分析方法,通过记录电流 I 与电势 E 的相关关系对物质进行分析^[12]。采用阳极溶出伏安法对金属离子进行定量分析的原理见图1。该方法分为2个步骤^[13-14]:首先将待测液在适当电势下进行恒电势电解,使重金属离子在电极上沉积,称为富集过程;然后将待测液静止一段时间,再在两电极上施加反向扫描电势,使沉积在阴极上的金属

离子氧化溶解,形成较大的峰电流,这个过程称为溶出过程。溶出过程产生的电流信号呈峰状,其峰电流与被测物质浓度成正比。

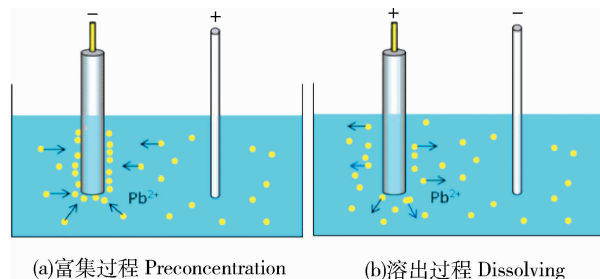


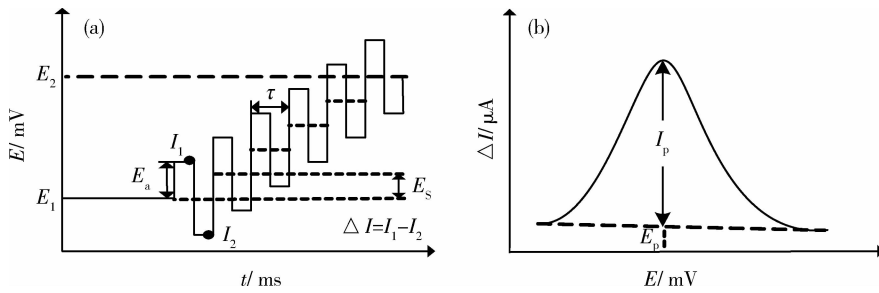
图1 阳极溶出伏安法原理

Fig. 1 Schematic of anodic stripping voltammetry

用于重金属检测的电极体系由工作电极(WE)、参比电极(RE)和辅助电极(CE)组成。电化学反应在工作电极上发生。工作电极在外加电势的作用下,会与待测溶液发生化学反应,产生电流。参比电极是恒定电势、接近于理想不极化的电极,基本没有电流流过,用于测定工作电极的电极电势。辅助电极与工作电极构成回路,使工作电极电流通畅,以保证电化学反应发生在工作电极上^[15]。

根据溶出过程扫描电势波形的不同,阳极溶出伏安法又可分为循环伏安法、差分脉冲伏安法、方波伏安法等。本研究选用的方波伏安法(Square Wave Voltammetry, SWV)是一种快速、高灵敏度、高效能的电化学分析方法,其扫描电势波形与溶出伏安曲线见图2。阶梯波的起始电势 E_1 低于金属氧化电势,此时没有电化学反应发生。当扫描到金属的氧化电势后,电化学反应发生,产生法拉第电流。分别在方波脉冲结束前和下一脉冲施加之前,进行电流信号采集,记为 I_1 和 I_2 。取2次的差值 ΔI ,即为脉冲电势引起的法拉第电流变化值。溶出伏安曲线(图2(b))中电流峰的高度 I_p 与溶液中重金属离子的浓度成正比。方波伏安法可以较好地抑制背景电流,提高信噪比和灵敏度^[14]。

采用阳极溶出伏安法检测重金属时,若试样为多种金属离子共存,富集过程按电解电势大小依次沉积,溶出时,先沉积的离子后析出。当待测溶液中有溶出电势相近的离子共存,且浓度较高时,不同离子的溶出峰会相互叠加,产生干扰。此时,可以采用标准加入法减弱或消除基体存在的干扰离子所带来的影响。



E_1 为起始电势, E_2 为截止电势, t 为方波周期, E_a 为方波振幅, E_s 为阶跃电压, I_1 、 I_2 分别为脉冲结束前和下一脉冲施加前的电流值, ΔI 为 2 次电流差值, E_p 为溶出电势, I_p 为溶出峰电流。

E_1 means the starting potential, E_2 means the starting potential, t means the period of the square wave, E_a means the amplitude of the square wave, E_s means the step voltage, I_1 and I_2 are two measured currents, ΔI means the difference of two currents, E_p means the starting potential, I_p means the peak current of dissolving.

图 2 方波伏安法的扫描电势波形 (a) 及溶出伏安曲线 (b)

Fig. 2 Scanning potential diagram (a) and stripping voltammogram (b) of SWV

2 土壤铅元素快速检测系统设计

2.1 总体结构

本研究设计的土壤铅元素快速检测系统由土壤铅元素检测仪和上位机数据处理软件组成。土壤铅元素检测仪集微处理器、恒电势仪、电流-电压转换

放大电路及电源模块为一体,完成电化学分析过程。上位机数据处理软件负责向检测仪发送指令和检测参数,并接收检测仪采集到的数据,进行数据分析。检测仪与上位机通过 RS232 串口通信协议连接,总体结构见图 3。

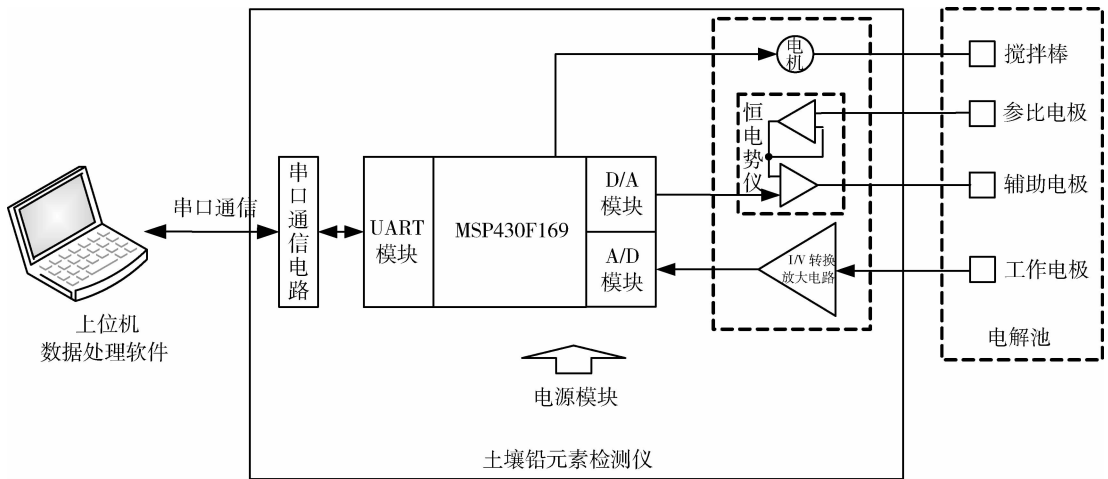


图 3 土壤铅元素快速检测系统总体结构

Fig. 3 Overall structure of rapid detecting system for lead in soil

2.2 土壤铅元素检测仪硬件电路设计

土壤铅元素检测仪的硬件电路包括微处理器最小系统电路、恒电势仪、电流-电压转换及放大电路和电源模块。微处理器为整个检测仪的控制单元;恒电势仪为电解池提供电解电势;电流-电压转化及放大电路将工作电极产生的电流进行转换和放大;电源模块为整个检测仪供电。

微处理器选用 MSP430F169 芯片,是整个土壤铅元素检测仪的控制核心。MSP430F169 是德州仪器(TI)公司的 16 位超低功耗混合信号处理器,具有较大的存储空间和丰富的片上外围模块。其自带 8 通道 12 位模数转换器(A/D)和双通道数模转换器(D/A),可以方便的为恒电势仪提供所需要的电势,并采集电流-电压转换放大电路后的电压信

号。利用 MAX232 芯片和 MSP430 自带的 UART 模块,处理器可以和上位机以 RS232 串口通信协议进行通信,接收上位机指令,并向上位机返回数据。此外,微处理器可以根据需要驱动电机,对电解液进行搅拌。

恒电势仪的作用是保证参比电极没有电流流过的情况下,在工作电极和参比电极间施加电压。单片机 D/A 模块输出的电压信号与偏置电压相加后,通过反向的电压跟随器与参比电极 RE 连接,并通过运放与辅助电极 CE 连接,构成负反馈回路。由于工作电极“虚地”连接,工作电极相对于参比电极的电压与偏置后的输出电压相同。当电解池中电流发生变化时,参比电极与工作电极电势差的偏移,会通过负反馈得到补偿,从而保持恒定。

工作电极上产生的信号为微弱的电流信号,不能被 A/D 采集。电流-电压转化及放大电路主要完成电流-电压转换、滤波、放大、偏置的功能,使微弱电流信号变为可采集的大电压信号。该电路采用两级放大,利用 RC 回路进行滤波处理。每级放大电路均连接有 4 通道的模拟多路转换器,可根据需要调节放大倍数。放大后的信号与偏置电压一起,通过电压跟随器进入 A/D 转换器中,转化为数字信号。

土壤铅元素检测仪所用供电电源为外接的 12 V 锂电池。电源模块通过电压转换电路为检测电路提供 ± 5 V 和 3.3 V 电压。此外,为提高检测仪的精确度,电源模块利用 ADR292 芯片,为 A/D 转换和 D/A 转换模块提供一个高精度的参考电压,精确度达到 0.07%。

与传统电化学工作站相比,土壤铅元素检测仪降低了仪器成本和体积,便于携带。采用的 MSP430F169 混合信号处理器具有超低功耗,内部功能模块在待机状态时可以关闭,同时各个输入端口漏电流远低于其他系列单片机,降低了整个系统的总功耗^[16]。

2.3 土壤重金属检测仪控制程序设计

土壤铅元素检测仪控制程序采用 C 语言编写,主要完成时序控制、电势控制、数据采集和串口通信等功能。

控制程序采用模块化设计,主要由 AD 模块、DA 模块、UART 通信模块和定时器模块构成。事件处理采用前后台模式。系统上电后,对片上外设进行初始化,并以低功耗模式进入等待状态。当收

到上位机发出的指令后,系统进入活动模式。系统根据指令内容设置测量模式和参数,执行电化学分析测量过程,并将数据返回上位机。一次测量结束后,系统再次进入低功耗模式,等候下一次测量指令。土壤铅元素检测仪控制程序的主程序流程图和测量程序流程见图 4。

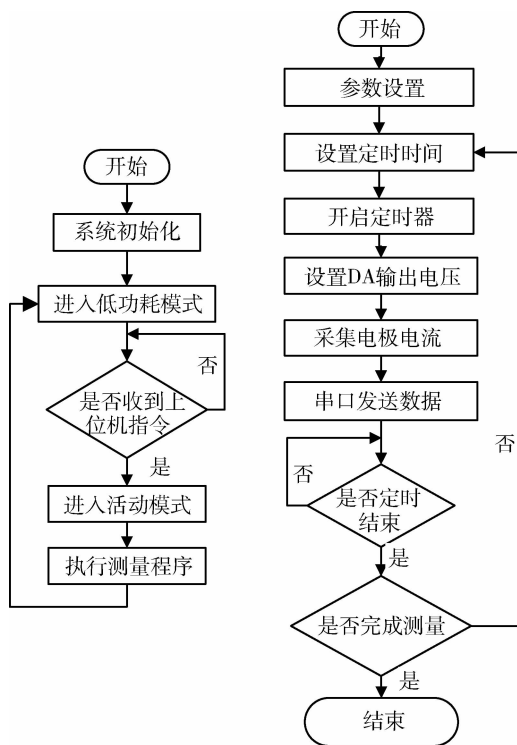


图 4 土壤铅元素检测仪软件流程

Fig. 4 Software flow charts of detector

2.4 上位机数据处理软件设计

上位机软件数据处理软件以 Visual Studio 为开发平台,采用 C# 语言编写。C# 是一种简洁、类型安全的面向对象的编程语言,支持数据封装、继承、多态和接口。Visual Studio 是一个基本完整的开发工具集,包括整个软件生命周期所需要的大部分工具。其可以自动执行编译源代码的步骤,并包含有 Windows Forms 设计器,允许 UI 元素的简单拖放设计,为程序设计带来极大的方便。

数据处理软件设计包括界面设计和程序设计 2 部分。软件界面采用单窗口设计,操作方便,符合大众习惯。程序设计包括串口通信、参数设置、数据接受及存储,溶出伏安图绘制等模块,可向检测仪发送指令,控制检测过程进行,并对检测结果进行分析和保存。

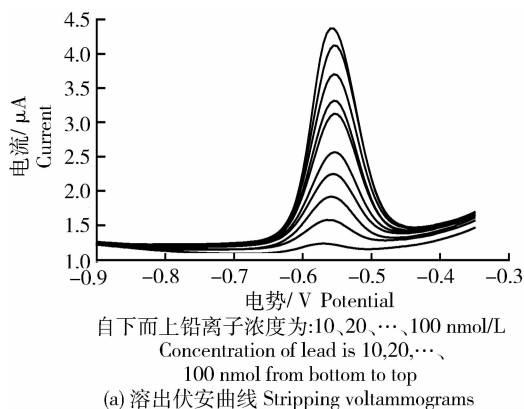
3 试验与分析

3.1 系统性能试验

为对所设计的土壤铅元素快速检测系统的性能进行评估,采用实验室配置的标准浓度的铅离子溶液对该系统进行验证试验。

试验以 pH4.5 的醋酸-醋酸钠溶液为底液,加入一定量的铅溶液,配置出 10 个不同铅离子浓度的标准溶液样本。该组样本所含铅离子浓度分别为 10、20、…、100 nmol/L。每个样本取 20 mL 进行方波伏安法分析。工作电极选用玻碳电极,辅助电极使用铂电极,参比电极使用 Ag/AgCl 电极。

检测过程首先在 -1.2 V 电势下沉积 120 s,并不断搅拌。停止搅拌静止 10 s,再用方波伏安法从



-1.2 ~0.2 V 扫描。方波频率设为 25 Hz,振幅 25 mV,阶跃电势 5 mV。扫描结束后,在 +0.3 V 电势下搅拌溶液 60 s,对电极表面的目标离子进行清洗,再进行下一个样本测量。每个样本测量多次,取其平均值。

从检测结果(图 5)可以看出,铅离子浓度与溶出曲线峰电流之间有良好的线性关系,其线性回归方程为

$$y = 0.0333x - 0.3184$$

式中: x 为铅离子浓度, nmol/L; y 为溶出伏安图峰电流, μA 。相关系数 $R^2 = 0.9951$, 标准误差为 0.0750, 表明土壤铅元素检测系统具有良好的精确度。按照 3 倍信噪比 ($S/N=3$) 计算, 该土壤铅元素快速检测系统的检测下限为 9.6 nmol/L。

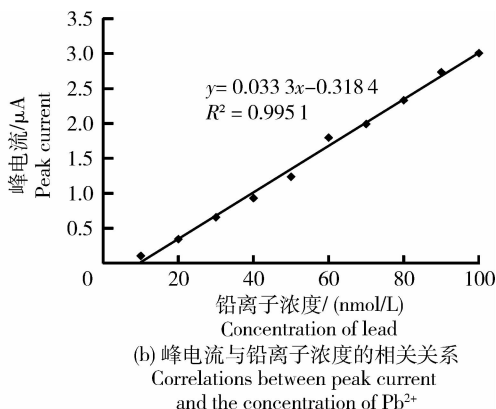


图 5 标准溶液的检测结果

Fig. 5 Testing results of standard solution

3.2 土壤样本检测试验

与标准液不同,土壤浸提液成分复杂,含有各种干扰成分。为了进一步验证本系统对土壤样本检测的适用性,用采自全国不同农作物种植区的 16 个土壤样本,分别测定各样本的铅含量;同时采用原子吸收光谱法(AAS)的测量结果作为对照与本系统测试值比较,对系统检测精度进行验证。原子吸收光谱法是铅元素检测标准方法(GB/T 15337—2008),试验中采用 AA7003 型原子吸收分光光度计,其检测限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

试验采用 pH4.5 的醋酸-醋酸钠溶液对土壤样本进行浸提。先对每个土壤样本进行粉碎研磨,称取样本 20 g,加入醋酸-醋酸钠溶液 200 mL,采用超声消解 1 h。再用滤纸和快速过滤器进行双重过滤,得到土壤浸提液。将浸提液分为 2 份,一份采用

本系统进行方波伏安法检测,另一份委托第三方采用原子吸收光谱法检测。方波伏安法检测所用电极和检测参数均与前述标准液检测相同,并采用标准加入法以降低干扰,每个样本进行多次测量取平均值。

该 16 个种植区的土壤样本的铅离子浓度检测结果见表 1,其中 10 号、16 号 2 组样本所含铅离子浓度低于检测仪的检测限,未能检出。从试验结果可以看出,采用方波伏安法的铅离子检测结果与原子吸收光谱法相比,绝对误差 $\leq 0.5 \mu\text{g/L}$, 相对误差 $< 8\%$, 且多次测量的标准差 $< 1 \mu\text{g/L}$, 具有良好的重复性。

3.3 分析及讨论

虽然该土壤铅元素检测系统与原子吸收光谱法相比检测下限略高,但其在价格和操作上具有很大的优势。原子吸收光谱仪价格昂贵,高达数十万元,

表1 16个种植区土壤样本中铅离子浓度的检测结果
Table1 Results of the determination of Pb²⁺ in soil samples

样本编号 No.	采样地 Sampling site	土壤类型 Soil type	铅离子质量浓度/($\mu\text{g/L}$)		绝对误差/ ($\mu\text{g/L}$) Absolute error	相对误差/% Relative error
			Testing value			
			方波伏安法 SWV	原子吸收光谱法 AAS		
1	海南省儋州市	红壤	3.34±0.59*	3.20	0.14	4.37
2	海南省儋州市	红壤	2.28±0.56*	2.16	0.12	5.56
3	内蒙古根河市	栗钙土	3.40±0.29*	3.18	0.22	6.92
4	内蒙古巴彦卓尔市	栗钙土	3.68±0.63*	3.42	0.26	7.60
5	福建省莆田市	砖红壤	8.06±0.75*	7.81	0.25	3.20
6	福建省莆田市	砖红壤	8.53±0.19*	8.27	0.26	3.14
7	黑龙江省鸡西市	暗棕土	4.89±0.32*	4.55	0.34	7.47
8	黑龙江省鸡西市	暗棕土	5.79±0.37*	5.94	0.15	2.53
9	江西省南昌市	黄棕壤	6.84±0.51*	7.29	0.45	6.17
10	江西省石城县	黄棕壤	—	0.24	—	—
11	陕西省杨陵区	黑垆土	3.63±0.24*	3.89	0.26	6.68
12	陕西省杨陵区	黑垆土	7.55±0.17*	7.33	0.22	3.00
13	浙江省绍兴市	红壤	13.64±0.45*	13.80	0.16	1.16
14	浙江省绍兴市	红壤	16.42±0.23*	16.90	0.48	2.84
15	山东省沾化县	潮土	8.43±0.55*	8.18	0.25	3.06
16	山东省鄄城县	潮土	—	0.59	—	—

注:方波伏安法测量值表示为:平均值±标准偏差;*表示0.05水平上无显著差异。

Note: Testing values of SWV are expressed as (average value±standard deviation), and * are not significantly different at 0.05 level from each other.

1次测量成本有数百元之多,且其操作复杂,需专业人员操作。而该土壤铅元素快速检测系统成本只有近千元,其设备操作简单,1次测量只需几分钟。测量中使用的电极可以重复使用,较大程度的降低了成本,便于对大面积土壤的铅元素污染情况进行快速筛查。

需要指出的是,与光谱法相比,采用阳极溶出伏安法可以在一次测量中检测多种重金属。因此,该土壤铅元素检测仪也可同时对镉、铜等重金属进行检测,更换其他电极,还可以完成对汞等重金属的检测。无论在成本上还是操作上,更加有利于对大面积农田土壤进行重金属勘测。

与现有的电化学工作站相比,该土壤铅元素检测仪在价格和体积上都有极大改善。其成本从十数

万元降至千元,且每台土壤铅元素检测仪体积仅有手掌大小,便于携带,工作时只需配带笔记本电脑即可方便使用,为土壤“原位”测量提供了可能。

该土壤铅元素快速检测系统适用于农业生产中土壤铅元素的快速检测,有利于实现农产品产地环境污染的快速评估和预测预警,具有广阔的应用前景。

在实际应用中,该土壤铅元素检测系统检测结果会受到电极性能和前处理的影响。高性能电极的使用,可以提高仪器的检测精度和稳定性,降低仪器检测下限。而前处理过程对检测的影响更是至关重要,采用不同的前处理方式,会影响土壤重金属浸提率,对于土壤重金属的检测效果影响颇大。因此,寻找一种高效、环保、便捷的前处理方式,是土壤重金属原位检测的重要课题。

4 结 论

1) 土壤铅元素快速检测系统由土壤铅元素检测仪和上位机数据处理软件组成, 具有体积小、成本低、功耗低的优点, 便于实现土壤铅元素快速检测。

2) 基于铅离子标准溶液的验证试验表明, 土壤铅元素快速检测系统测得的溶出伏安图峰电流值与铅离子浓度具有良好的线性关系, 相关系数为 0.995 1。

3) 采用取自不同种植区的 16 个土壤样本作为验证对象, 以 pH4.5 的醋酸-醋酸钠溶液为浸提液对土样浸提, 利用土壤铅元素快速检测系统测得的铅离子浓度与原子吸收光谱法检测结果相对误差 < 8%, 且具有良好的重复性, 表明该系统在土壤铅元素检测中具有一定的可行性。

参 考 文 献

- [1] 郑国璋. 农业土壤重金属污染研究的理论与实践[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007: 8-9
- [2] 李斌, 赵春江. 我国当前农产品产地土壤重金属污染形势及检测技术分析[J]. 农业资源与环境学报, 2013(5): 1-7
- [3] 刘燕德, 万常斓. 土壤重金属光谱检测技术的研究进展[J]. 中国农机化, 2012(2): 76-80
- [4] 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
- [5] 凤海元, 时晓露, 黄勤. 微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定茶园土壤中的铅[J]. 岩矿测试, 2013, 32(1): 53-57
- [6] 陈金忠, 白津宁, 宋广聚, 等. 激光诱导击穿光谱技术测定土壤中元素 Cr 和 Pb[J]. 红外与激光工程, 2013, 42(4): 947-950
- [7] 韩平, 王纪华, 陆安祥, 等. 便携式 X 射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 826-829
- [8] Wang J, Lu J, Hocoever S B, et al. Bismuth coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(14): 3218-2322
- [9] 吴守国, 袁倬斌. 电分析化学原理[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006: 8-45, 171-175
- [10] Ping J F, Wu J, Ying Y B, 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): 4418-4423
- [11] Wang Zhiqiang, Liu Gang, Zhang Linan, 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): 12326-12339
- [12] 于晶. 铋膜碳电极阳极溶出伏安法的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008
- [13] 邢苏洁. 新型电化学传感器的制备及其应用于水体中重金属的检测[D]. 上海: 华东师范大学, 2010
- [14] 陆小泉, 薛中华, 刘秀辉. 电化学分析仪器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 37-38
- [15] 贾铮, 戴长松, 陈玲. 电化学测量方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 154-155
- [16] 沈建华, 杨艳琴, 翟晓曙. MSP430 系列 16 位超低功耗单片机原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 3-4

责任编辑: 刘迎春