

溶出伏安法检测土壤镉离子干扰因素综述

李天¹ 王新兵² 李爱传^{1*} 张哲铭¹ 刘锐¹

1 黑龙江八一农垦大学信息与电气工程学院 2 黑龙江省汤原县农业技术推广中心

DOI:10.12238/pe.v2i4.8344

[摘要] 随着最近几年农业的迅速发展,土壤中的重金属污染问题日益严峻。因此,能够快速检测土壤中重金属含量,对农业的健康发展有巨大的实际价值。本文主要以土壤环境中重金属镉为分析对象,重点针对目前比较严重的镉污染问题进行研究,利用基于电化学技术的重金属快速检测方法。对影响溶出电流的各项参数进行了分析,为土壤中重金属检测的深入研究提供有价值的参考。

[关键词] 电化学传感器; 土壤重金属检测; 溶出伏安法; 土壤安全

中图分类号: S152.4 **文献标识码:** A

A Review of Interference Factors in Dissolution Voltammetry for Detecting Cadmium Ions in Soil

Tian Li¹ Xinbing Wang² Aichuan Li^{1*} Zheming Zhang¹ Rui Liu¹

1 Heilongjiang Bayi Agricultural University Information and Electrical Engineering Institute

2 Agricultural Technology Extension Center, Tangyuan County, Heilongjiang province

[Abstract] With the rapid development of agriculture in recent years, the problem of heavy metal pollution in soil has become increasingly serious. Therefore, the ability to quickly detect the content of heavy metals in soil has great practical value for the healthy development of agriculture. This paper mainly takes cadmium, a heavy metal in soil environment, as the analysis object, and focuses on the study of the serious cadmium pollution problem. It uses a heavy metal rapid detection method based on electrochemical technology. The parameters that affect the dissolution current are analyzed, providing valuable references for further research on heavy metal detection in soil.

[Key words] electrochemical sensor; detection of heavy metals in soil; stripping voltammetry; soil safety

引言

土壤不仅是人类生存的基本条件,也是农业最基本的生产资料,是农业可持续发展的基础。随着人类活动领域的持续扩张和工业化步伐的快速发展,土壤中的重金属污染问题日益严峻。重金属镉(Cd^{2+})具有高毒性,即使微量水平也会对人体器官造成严重的损害。此外,镉还具有非生物降解的特性,一旦进入人体,很难排除。由于人类的不恰当行为,例如过度使用污水灌溉、化肥和农药,以及工业废弃物的大量排放等,使得土壤中的重金属过度累积。这些污染物通过植物传导至作物后,成为一种潜在的有毒有害物质,在农业作物中被吸收,并在动物体内逐渐累积,之后在食物链的生物放大作用下进入人体,最终导致经济损失和对人类健康的潜在危害。因此,对于农田土壤中存在的重金属,需要进行快速而准确的检测与评估。

1 国内外研究现状

目前电化学检测技术的应用价值逐渐被挖掘,随着研究的进步,电化学检测技术也经历了迅速的进步,在实际应用中,它主要依赖电化学传感器来测定土壤中的重金属浓度。工作电极

的灵敏度高低在很大程度上影响整个检测土壤重金属实验的灵敏度和准确性,现在国内外在研究土壤重金属检测干扰因素方面均拥有一定突破和进展。

韩俊凤^[1]使用铍膜电极来检测微量的镉这一重金属元素,并采用差分脉冲溶出伏安技术,这使得铍膜电极能够达到与汞膜电极相似的出色的溶出峰,同时电极的重复性也相当高。在优化条件下,镉离子的氧化峰电流与浓度在 $10\sim 440\text{ }\mu\text{g/L}$ 范围内表现出明显的线性关系,检测下限达到了 $4.66\text{ }\mu\text{g/L}$ 。李军^[2]成功构建了一种针对大米中镉的微波消解与电化学快速检测的方法。在 0.1mol/LHCl 的底液环境中, Cd^{2+} 在 -0.62V 的浓度范围内呈现出一个敏感且稳定的溶出峰。该溶出峰的浓度在 $1.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 至 $400.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 之间,与峰的高度直接相关,其最低的检测界限可以达到 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$,而该方法的回收效率介于 94.7% 至 103.6% 之间;使用这种方法对江苏省几种大米中的镉含量进行测定并将其与石墨炉原子吸收法的结果进行了对比,发现两者的测定结果之间存在很高的相关性。方法简洁、迅速,适用于大米中的镉含量的迅速检测,具有广泛的应用潜力。

王德利^[3]等人对利用阳极溶出伏安法来测量土壤中微量铅的技术进行了深入研究。选择NH₃-NH₄Cl为底液,将土壤样本经过高氯酸和硝酸的消化处理后,在pH值维持在4-5的范围内,被测离子的浓度介于20-200 μg/L,而电积时间在2-15min之间展现出了很好的线性关系。这种方法在土壤监测中测定含铅量方面具有广泛的应用潜力。

徐俊晖^[4]制备了一种石墨烯/纳米氧化铝复合膜修饰电极,这类复合膜拥有松散的多孔构造,具有较大的比表面积和出色的导电特性,同时对Sb(III)显示出高度的电化学敏感性。

刘宁^[5]采用方波阳极剥离伏安法技术灵敏检测土壤中痕量铅通过在电极表面镀铋离子制备了Bi/SWCNTs-Nafion/IL/SPE传感器。运用阳极溶出伏安法(SWASV)等技术手段,对经过改性后的固相萃取的外观和电化学特性进行了详细的表征。

Modrzejewska-Sikorska A K E^[6]设计合成一种新型复合材料(UIO-66-NH₂@PANI),该复合物构成的传感器是利用氨基与金属阳离子间的螯合作用,从而应用于Cd²⁺的微量检测。

Katihar Rajani^[7]设计了一种低成本的检测土壤样品中镉、铅离子的电子电路。丝网印刷电极和玻碳电极与设计的电化学分析电路相连接。用阳极溶出伏安法根据观察到的电流峰,可以确定给定样品中铅和镉的存在。

Pathak Pawan^[8]制备了一种新型的铜壳聚糖(Cu-壳聚糖)纳米复合材料基柔性电化学传感器,与铜基电化学传感器相比,制造的电化学传感器对铅离子(Pb²⁺)表现出更高的响应。

2 电化学传感器

2.1 电化学传感器构成

电化学传感器是传感器的一种,因其拥有出色的灵敏性、低成本、方便等特点,广泛应用于重金属检测领域。在当前的电化学测量领域,广泛使用的是由工作电极、参比电极和对电极组成的三电极系统(其结构如图1所示)。

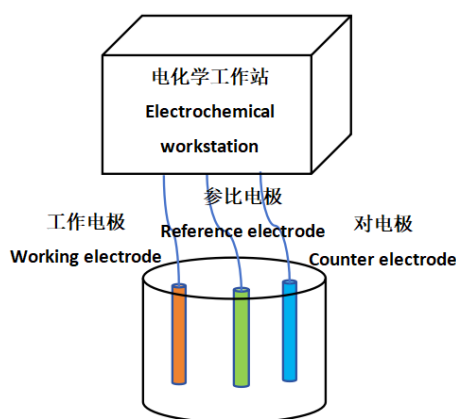


图1 电化学传感器工作原理图

三电极传感器的工作系统拥有多种优势,包括快速的电压扫描速度、较小的检测误差、稳定的工作性能,以及对溶液中欧姆压降的有效补偿。它由参比电极、对电极以及工作电极所构成:

(1) 参比电极在电化学测量过程中提供了一个既稳定又可以再现的稳定电位,根据该参考电位,可以准确地测量工作电极的电势变化情况。它需要具备出色的可逆性和较低的温度系数,同时也要有很好的稳定性和可重复性。目前广泛使用的参考电极包括氢电极、Ag/AgCl电极以及甘汞电极等。

(2) 对电极的主要功能是与工作电极建立一个回路电流,以避免电流通过参比电极导致的极化造成电势的变化。由于电极本身不会发生化学变化,仅具有导电功能,因此通常选择使用铂、金、碳等不活跃的元素制造。

(3) 工作电极是电化学反应发生的场所和研究的主要对象。材料构成、表面积、结构和形状等对电化学反应产生了巨大的影响,这些都是电化学测量中的关键要素。

2.2 电化学传感器工作原理

三电极系统的工作原理是基于待测物质的电化学特性,并将其化学量转化为电学量以进行精确的传感检测。该仪器主要由两个电极和一个参比电极组成,分别用于记录反应前后溶液中各物质浓度及离子强度等变化信息。在进行电化学试验的过程中,工作电极上的电化学反应会生成电流,其中,参比电极负责提供一个稳定的参照电位,对比电极则负责提供电流。当这两个参比电流值不同时,会出现极化现象,两者之间的电动势差值即为电位差。通过测量两者之间的电位差,可以获得电化学反应的多种动力学特性,例如电化学反应的速度和电极材料的电化学特性等。

3 溶出伏安法

3.1 溶出伏安法的工作原理

阳极溶出伏安法(ASV)目前在电化学重金属检测领域被视为最常见的技术手段。通过使用一种具有特殊性质的电解质溶液来实现对样品离子浓度的测量。其包括电沉积、静态和溶解这三个主要阶段(如图2所示)。电沉积作为整个过程的第一步,起着非常关键的作用。在分析过程中,先在工作电极上施加一个稳定的负电势,促使溶液中的阳离子在电极表面进行还原反应,沉积在工作电极表面上。积累一段时间后,电极表面上的待测物质的浓度显著增加了。再静置一段时间后,将工作电极上的电势从负电位向正电位进行扫描。此时,由于金属离子的电化学活性较强,因此其对工作电极的腐蚀速率较快,而对于溶液中未被吸附到的金属离子来说,它不会发生任何变化。当某一金属的氧化电势达到一定水平时,该金属会迅速地发生氧化并溶解,从而产生一个显著的溶出电流高峰。记录电流与电势的关系曲线,就可以得到阳极溶出伏安图。通过分析伏安图中溶出电流峰位置,可以确定溶液中存在的重金属离子种类,并且溶出电流峰的大小与这些金属离子的浓度是正相关的,因此可以得知重金属离子浓度的相关信息。

3.2 溶出伏安法的分类

常见的测定镉含量的方法包括原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法和溶出伏安法等。在众多方法中,溶出伏安法被视为一种能够对微量和痕量重金属进行迅速、准确和

高灵敏度分析的技术。与传统的光谱法相比,它的主要优点在于方法选择性更强、仪器设备更为简洁、灵敏度更高、价格更低、操作更简便并可对多种重金属元素进行同时分析,在金属离子检测分析中得到广泛应用。方波脉冲阳极溶出伏安法(SWASV)与差分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)由于其出色的灵敏度和相对较低的检测限,经常被应用于土壤中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检测中。

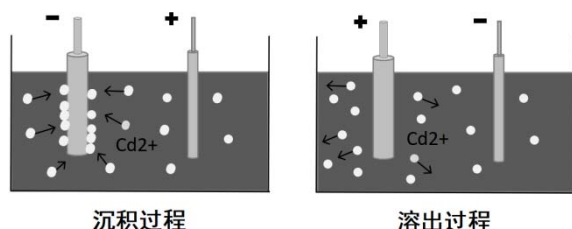


图2 溶出伏安法检测重金属离子原理图

4 干扰检测 Cd^{2+} 准确性的因素

溶出伏安法检测土壤中重金属的准确性受到多种因素的影响,试验参数、试验条件和土壤物质成分等因素都会影响土壤检测的准确度,除此之外,溶出伏安检测性能和准确度还受到工作电极与待测溶液间化学反应的影响。由于重金属离子本身具有较强的毒性和难分解性,在自然界中易释放到环境当中,从而造成污染。因此,重金属的溶出伏安信号易受到土壤中各种复杂成分的影响,影响其检测准确度的因素主要有以下几点:

(1)样品前处理:在进行溶出伏安法检测前,需要对土壤样品进行适当的前处理,以保证样品中的重金属能够被完全溶出。如样品的颗粒度、水分含量等因素需要进行合适的控制。(2)土壤物质成分:不同类型的土壤对重金属的吸附能力不同,这会影响到重金属的溶出量。某些土壤类型中可能存在有机质或氧化物等物质,这些物质可能与重金属形成络合物,降低其检测的准确性。(3)pH值:pH值的变化可能对重金属的溶出造成影响。pH值较低可能促进重金属的溶出,pH值较高可能会减少其溶出量。(4)试剂选择:选择适当的溶出剂和络合剂对重金属的溶出和检测至关重要。不恰当的试剂可能导致重金属的干扰或低敏感度。(5)沉积时间:在电沉积的过程中,沉积的时长会对重金属的电沉积量以及溶出伏安法的测定效果产生影响。适当地延长沉积的时间,会导致重金属沉积量和溶出伏安信号的增加。然而,当沉积时间过长,就会妨碍重金属从工作电极表面溶解,并降低伏安检测的效率。(6)不同的修饰电极检测性能:通过使用修饰材料,可以有效地降低检测的极限,增强灵敏度,并优化电极的选择性,目前已有不少研究者在电化学传感器中使用了不同种类的修饰剂来改善电极的特性。然而,大量的研究表明,敏感材料的修饰量或功能材料的浓度可能会对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的溶出伏安响应产生影响。(7)仪器精度和灵敏度:溶出伏安法所使用的仪器的精度和灵敏度也会对检测的准确性产生影响。仪器的

校准和维护非常重要,以确保结果的准确性。

综上所述,为了确保干扰溶出伏安法检测土壤中重金属的准确性,需要对上述因素认真考虑,确保实验的稳定性和准确性。

5 结论

电化学传感器在土壤重金属检测中发挥着重要的作用,溶出伏安法是目前检测土壤重金属最主要的方法。本研究阐述了电化学传感器与溶出伏安法的操作机制,并对溶出伏安法的各种类型及其应用的最新进展进行了总结,同时也分析了在检测土壤中 Cd^{2+} 时存在的干扰因素,对检测土壤中重金属镉的准确性的研究有一定提高。

【参考文献】

- [1]韩俊凤.铋膜电极差分脉冲溶出伏安法测定痕量镉[J].光谱实验室,2011,28(06):3048-3051.
 - [2]李军.微波消解-电化学法快速测定大米中的镉含量[J].化学传感器,2011,31(02):60-6.
 - [3]王德利,滕占才,吕绪东,等.阳极溶出伏安法测定土壤中铅的研究[J].黑龙江八一农垦大学学报,2001(03):88-90.
 - [4]徐俊晖,胡思泉,鲁珍.石墨烯/纳米氧化铝修饰电极方波阳极溶出伏安法测定土壤中镉[J].冶金分析,2020,40(6):37-42.
 - [5]Liu N.Sensitive Stripping Voltammetric Determination of Pb(II)in Soil Using a Bi/Single-walled Carbon Nanotubes-Nafion/ionic Liquid Nanocomposite Modified Screen-Printed Electrode[J].International Journal of Electrochemical Science, 2020.
 - [6]Modrzejewska-Sikorska A K E.Silver and gold nanoparticles as chemical probes of the presence of heavy metal ions [J].Journal of Molecular Liquids,2020,302(1).
 - [7]Katiyar R,Usha Rani K R,Sindhu T,et al.Design and development of electrochemical potentiostat circuit for the sensing of toxic cadmium and lead ions in soil[J].Engineering Research Express,2021,3.
 - [8]Pathak P,Hwang J H,Li R H T,et al.Flexible copper-bio polymer nanocomposite sensors for trace level lead detection in water[J].Sensors and Actuators B Chemical, 2021:130263.
- 作者简介:**
李天(2000—),男,汉族,黑龙江省海伦市人,硕士,黑龙江八一农垦大学信息与电气工程学院,土壤重金属检测。
- *通讯作者:**
李爱传(1980—),男,汉族,黑龙江肇东人,硕导,研究方向:寒地水稻节水灌溉。
- 行业导师简介:**
王新兵(1982—),高级农艺师,汤原县农业技术推广中心,职务:主任。