

电化学下土壤重金属 Pb 的检测方法

冯汉翔

东莞市慧丰环保科技有限公司

DOI:10.32629/eep.v2i6.330

[摘要] 土壤重金属Pb元素对农作物和生物有很大的危害,而现有的常用检测方法效率不高、体积庞大以及价格昂贵。本文对已有的电化学检测土壤重金属的方法进行改良,加入超声波手段,加速土壤样本的可溶物在溶液中的溶解与混合,利用Bi丝网印刷电极传感器与差分脉冲阳极溶出伏安法相结合,使得在满足检测精度的时候对土壤中的重金属Pb元素快速高效检测。

[关键词] 土壤; 重金属 Pb; 电化学; 检测

前言

随着工农业的废污水排放,特别是电镀工厂、电池制造产业排放的工业废水没有经过化学等处理直接排放以及农药化肥的过量使用直接进入到土壤的环境中造成了污染。目前,重金属元素Pb²⁺是常见土壤重金属污染的一种,Pb²⁺很难在泥土中被微生物或者自然化学过程分解,通过动植物的吸收累积,人们通过食用肉类和果蔬类食物,重金属元素Pb将会慢慢地进入人体累积,损害人类的身体健康^[1]。环保行业在近年来都十分重视,因此,快速高效地对土壤中重金属元素Pb进行检测,有利于维护土壤环境和提高食品安全。

常见的含重金属Pb²⁺的土壤检测方法有原子吸收光谱法、原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等^[2]。这些方法检测的效果好、准确率高,但是仪器的体积大、价格不菲、流程步骤麻烦、所需要的时间花费较长。本文提出的电化学下土壤重金属Pb的检测方法,利用超声波辅助提取法^[3]对待测土壤进行快速预处理,以Bi丝网印刷的电棒作为电极,并结合差分脉冲阳极溶出伏安法^[4]进行检测土壤中的Pb²⁺,检测效率高,为土壤检测重金属Pb²⁺提供快捷高效的检测方法。

1 实验

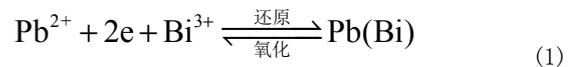
1.1 实验预处理

首先,从农田的土壤中采集适量的样本,将土壤样本放入鼓风干燥箱内烘干,30分钟后将其研磨粉碎。从干燥的土壤样本中取1g土样与0.11mol/L,40mL的CH₃COOH溶液振荡摇匀,使用超声波辅助处理60分钟,使溶液内部产生高压迅速爆破的气泡,让土壤中的重金属Pb等物质在溶液中分布更加均匀和快速。将土壤浑浊液经过0.22 μm的过滤器进行多次过滤,并将过滤出来的液体装在烧杯中,使用CH₃COOH溶液调其pH值为4.5,并加入1000 μg/L的BiCl₃溶液,准备进行检测。

1.2 实验过程

本文利用电化学处理技术时,电极采用铋膜修饰丝网印刷而成,首先在工作极上加上一个-1.2V的负电势,等待2min,使得土壤溶液中的Pb²⁺跟随着电场的移动到被施加负电势的工作极上沉积。然后在工作极上施加反向电势并以一定的脉冲扫描,即从-1.2V扫描至0V。此时被沉积在电极上的Pb重金属迅速氧化为Pb²⁺,即电沉积过程和溶出过程,如图1所示。此

外在溶出过程中产生很强的电流,其化学方程式如下:



式中,Pb: 重金属元素铅; Bi: 金属元素铋。

其中,扫描过程脉冲的频率为20Hz、宽度为0.02V、幅度为0.05V、振幅0.05V、每次增加的电势为5mV。完成扫描工作后,在0.3V的电压下把溶液搅匀,清洗电极上的残留Pb金属。在电沉积的过程中,Bi³⁺能在电极上形成一层薄薄的氧化膜,能溶解重金属Pb并与重金属Pb结合为其重金属合金,有利于Pb²⁺在电极上氧化还原。

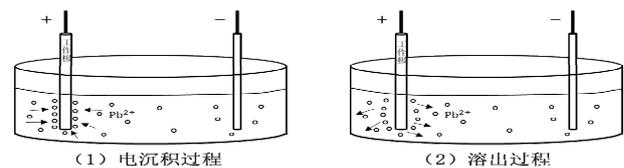


图1 差分脉冲阳极溶出伏安法检测Pb²⁺原理图

查阅了一些差分脉冲阳极溶出伏安法的相关资料可知,在溶出过程中,重金属的溶出电流峰的峰高在一定的范围内与被测的Pb²⁺的浓度呈线性比例关系,根据这个关系就可以计算重金属Pb的含量。其相关的公式可以定义为:

$$i_k = \frac{n \times F \times A \times D^{\frac{1}{2}} \times C}{\sqrt{\pi \times 0.02 \times 1000}} \times \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \quad (2)$$

式中,n为电极反应的电子数;F为法拉第常数;A为工作电极的表面积;D为扩散系数;C为被测Pb²⁺浓度;σ为常数。

1.3 结果分析

从上述的实验中记录测定的电流、离子浓度、电压等相关参数,并绘制在一定质量浓度(80 μg/L)下的重金属Pb²⁺的伏安图和重金属Pb²⁺的质量浓度和电流关系图。通过溶液中Pb²⁺的伏安图(图2)可以看到,随着电势的增加,在电势约-0.85V的时候,溶液中的峰电流先上升到一个峰值约40 μA然后再下降到与原来差不多的值,在电势约-0.58V的时候,溶液中的峰电流继续上升到一个峰值约90V然后再下降到与原来差不多的值并不再增加。造成这个原因可能是溶液中含

有其他的金属离子,如 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 等,但可以明显知道波峰最高的对应的是重金属铅离子。

通过分析了重金属 Pb^{2+} 的伏安图的相关结果,进一步去分析 Pb^{2+} 的质量浓度与峰电流的关系(图3)。在 Pb^{2+} 浓度为 $5\sim 80\ \mu\text{g/L}$ 之间,其溶出期间而产生的电流会随着 Pb^{2+} 的离子增大而增大,利用Excel表格对图表数据进行拟合,拟合的直线方程为: $y=7.1548x+0.4286$ (式中,x为重金属离子 Pb^{2+} 的质量浓度;y为溶出峰电流),相关度为 $R^2=0.9982$,具有很好的拟合关系。按照信噪比 $^{[5]}$ 为3(S/N=3)来计算,传感器检测 Pb^{2+} 的下限为 $2.3\ \mu\text{g/L}$ 。

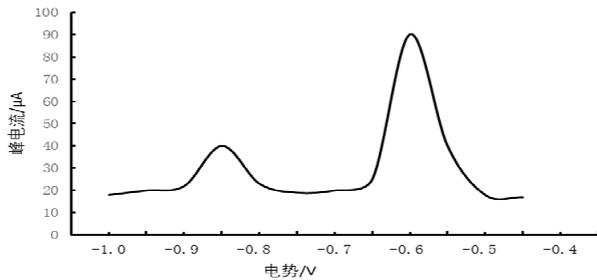


图2 溶液中 Pb^{2+} 的伏安图

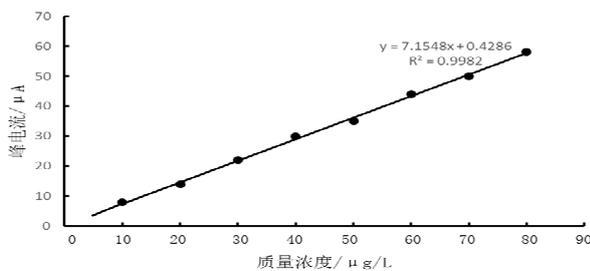


图3 重金属 Pb^{2+} 的质量浓度和电流关系图

通过查阅国际标准测量的重金属 Pb^{2+} 含量并进行比较,两者的对重金属元素Pb的含量检测结果十分接近,表明了本文利用此电化学检测方法去检测土壤中的重金属元素Pb具有较好的准确性和实用性。

2 结语

土壤中的重金属元素Pb会危害人体健康,这几年来环保部门也对电镀及电池制造业严格控制了重金属铅的含量,但还有一些企业非法排放,仍需要环保行业去检测监控。本文对已有的电化学检测土壤重金属的方法进行改良,加入超声波手段,利用Bi丝网印刷电极传感器与差分脉冲阳极溶出伏安法相结合,使得在满足检测精度的时候提高了检测效率,为农田快速检测提供了方法依据。

[参考文献]

- [1] 嵇东,孙红.农田土壤重金属污染状况及修复技术研究[J].农业开发与装备,2018,(12):74-75.
- [2] 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.
- [3] 谷勋刚.超声波辅助提取新技术及其分析应用研究[D].中国科学技术大学,2007,(03):99.
- [4] 孙萍,晏明国,张鸿泽,等.差分脉冲阳极溶出伏安法检测重金属离子[J].电子科技大学学报,2017,46(05):784-789.
- [5] 闫姗姗.基于差分脉冲阳极溶出伏安法的土壤重金属铜检测研究[D].山西农业大学,2016,(05):52.

作者简介:

冯汉翔(1989--),男,广东东莞人,汉族,本科学历,研究方向:环境保护工程。