

# 基于丝网印刷传感器的重金属现场快速检测仪研制

蒋彩云<sup>1</sup>, 胡耀娟<sup>2</sup>, 丁爱芳<sup>2</sup>, 薛雯蔚<sup>2</sup>, 曾嵘斌<sup>2</sup>, 陈昌云<sup>2</sup>

(1. 江苏经贸职业技术学院健康学院, 江苏 南京 211168)

(2. 南京晓庄学院环境科学学院, 江苏 南京 211171)

[摘要] 基于丝网印刷传感技术研制的现场快速重金属检测仪, 采用微分电位溶出的原理, 可应用于水样、污泥、食品、农产品中重金属铅的快速检测。该仪器具有体积小、便于携带、检测速度快、灵敏度高、操作简便且耗样量少等优点。对某地污泥中的铅进行含量测定, 结果显示, 测定结果的相对标准偏差 RSD 小于 2%, 回收率为 98.49%~101.58%, 具有良好的准确度和精密度。经过样品前处理后, 单个样品检测时间约 3 min。该仪器在现场痕量重金属检测方面具有良好的应用前景。

[关键词] 重金属离子, 微分电位溶出法, 丝网印刷传感技术, 现场快速检测

[中图分类号] O657.1 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2023)03-0141-08

## Development of Rapid Heavy Metal Detection Instrument in Site Based on Screen Printed Sensor Technique

Jiang Caiyun<sup>1</sup>, Hu Yaojuan<sup>2</sup>, Ding Aifang<sup>2</sup>, Xue Wenwei<sup>2</sup>, Zeng Rongbin<sup>2</sup>, Chen Changyun<sup>2</sup>

(1. School of Health, Jiangsu Vocational Institute of Commerce, Nanjing 211168, China)

(2. School of Environmental Science, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171, China)

**Abstract:** Rapid heavy metal detector in site based on screen printing sensing technology with the principle of differential potential dissolution can be applied to the rapid detection of heavy metal lead in water samples, soil, food and agricultural products. The small-sized easy-to-carry instrument has the advantages of fast detection speed, high sensitivity, easy operation and low sample consumption. The results show that the relative standard deviation (RSD) is less than 2% and their coveries are from 98.49% to 101.58%. The detection results are consistent with the national standard method with excellent accuracy and precision. After the pre-treatment, the detection time of a single sample is about 3 minutes. The innovative instrument has excellent prospects for application in the field of trace heavy metal detection.

**Key words:** heavy metal ions, differential potentiometric stripping analysis, screen printing sensor technology, rapid detection *in situ*

近些年,随着金属矿山的开采和冶炼、工业的快速发展和环保意识的缺失,重金属污染对污泥和水资源造成了不可逆的破坏<sup>[1]</sup>。重金属具有不可降解的特点,可以通过生态链威胁到人体健康,故而重金属污染的监管、治理成为迫在眉睫的课题。

快速检测技术是实现重金属污染监管的重要手段。目前常用的重金属检测方法主要包括原子吸收光谱法(AAS)<sup>[2-4]</sup>、原子荧光光谱法(AFS)<sup>[5]</sup>、高效液相色谱法(HPLC)<sup>[6]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[7-8]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[9]</sup>等。这些方法测定对象广泛、适用性强、灵敏度和准确度高,但均涉及大型仪器,存在检测成本高和需要专家操作、分析、维护等缺陷,不能满足现阶段监管部门对于现场快速检测技术的需求。

与上述方法相比,电化学分析方法可为实现环境样品的重金属离子的现场快速检测提供切实可行的技术支持。电化学分析方法依托对电导、电位、电流和电量等电信号进行测量,无需对分析信号进行转换

收稿日期:2023-01-16.

基金项目:江苏省高等学校自然科学研究重大项目(21KJA150010)、江苏省高校优秀科技创新团队项目(2021年)、江苏省333高层次人才培养工程项目、江苏省高等学校自然科学研究面上项目(21KJB430005)、江苏经贸职业技术学院领军人才项目。

通讯作者:陈昌云,博士,教授,研究方向:化学测量学及快检仪器开发. E-mail:cychen@njztc.edu.cn

即可记录,具有高灵敏度、低成本和易于小型化的特点<sup>[10]</sup>,便于实现自动化分析和连续性分析. 故而电化学分析方法是便捷、灵敏、准确的痕量分析方法<sup>[11-13]</sup>. 现阶段,在痕量重金属的电化学检测中使用广泛的是溶出伏安法. 黄善洛等<sup>[14]</sup>研究了基于 Android 平台的便携式痕量重金属离子检测仪器,采用原理为差分脉冲溶出伏安法,是检测重金属的快速、灵敏、准确的痕量分析方法. Guo 等<sup>[15]</sup>将差示脉冲阳极溶出伏安法应用于 Cd(II)、Pb(II)和 Cu(II)的检测,该方法同样具有灵敏度高、检出限低的优点. 溶出伏安法相对于原子荧光光谱法等方法有仪器成本低、操作简单的优势. 但溶出伏安法测量的是电流信号,而以恒电位电路为核心的电化学分析仪器是将电流信号转换为电压信号,从而实现检测,其中电路中会出现电流干扰信号,应对方案是在恒电位电路上增添快速切换开关电路,实现电流-电压的阻抗(多路档位)的变换,以达成对不同量级电流的测量目的,同时需要在前置和后置电路配置滤波电路,然而具备以上功能模块的硬件电路难以微型化. 电位溶出法可以通过电解富集的方法做到检测更低的浓度,实现更高的检测灵敏度,其测量的参数是电压信号(电位),同时电位信号在电路中可以避免电流噪声的干扰,即使在恒电位电路的基础上不需要添加其他功能模块的电路也可以实现,故而结构简单、能耗少、易于微型化. 微分电位溶出测定是将电位信号做微分化处理,与常规的电位溶出法相比,微分电位溶出法的 $(dt/dE)-E$ 曲线呈峰形,能有效增加信噪比,提高灵敏度<sup>[16]</sup>.

传统的配套电极是普通的固体三电极,体积较大,需要进行复杂的处理,故而检测时间长,不利于现场分析. 运用丝网印刷电极取代固体三电极体系,无需对电极进行前处理,一次性使用,具有便携快捷的特点<sup>[17]</sup>;进一步将微分电位溶出法与丝网印刷电极技术相结合,解决了目前市面上几种便携式重金属检测仪器配备的固体电极复杂的问题,也在技术上提高了快速检测的灵敏度. 此外,本课题组自主研发了适用于丝网印刷电极的电解底液,并确定了适合于本仪器的样品前处理方法. 针对研制的重金属现场快速检测仪,本文以污泥中铅含量的测定为例,对研制的仪器及样品前处理方法进行了方法验证.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

原子吸收分光光度计(岛津 AA-7000 型)、便携式痕量重金属检测仪及其配套试剂(自行研制)、滤纸(中速,定性滤纸,通用电气生物科技有限公司).

铅粉(高纯试剂,200 目,中国医药(集团)上海化学试剂公司)、丝网印刷电极(南京云优生物科技有限公司)、乙酸(AR,国药集团化学试剂有限公司)、草酸铵(AR,上海凌峰化学试剂有限公司)、氯化钾(AR,国药集团化学试剂有限公司)、盐酸(AR,国药集团化学试剂有限公司)、汞标准溶液(1 mg/mL,江苏省农产品检测中心).

1.2 重金属快速分析仪原理及结构

仪器开发包括硬件部分和软件部分的开发,其中恒电位模块的硬件部分(电路)开发的核心工作如图 1 所示.

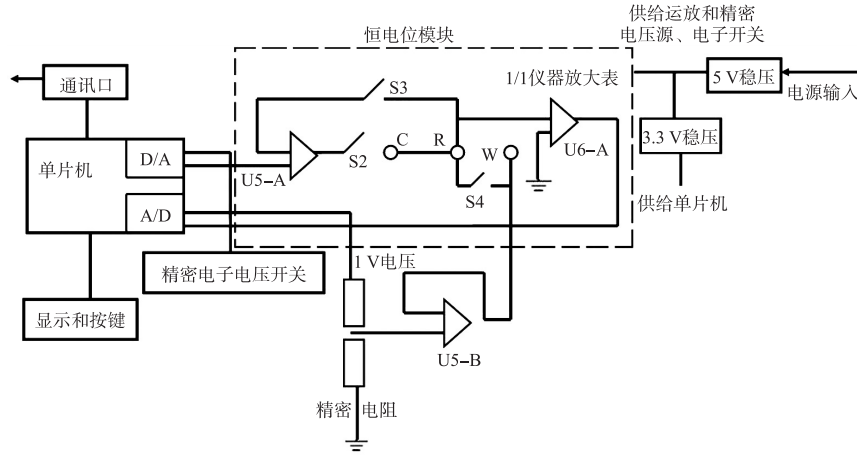


图 1 仪器硬件电路图

Fig. 1 Structure diagram of heavy metal detector

1.2.1 硬件部分

为了使仪器小型化,项目采用了嵌入式设计. 如图 2 所示,便携式重金属微分电位溶出仪包括壳体、工作主板以及用于丝网印刷电极固定的插槽、显示屏、按键、通讯口和电源插口或电池盒. 仪器的主要组成部分为数据采集、数据分析处理和结果输出部分:其中数据的采集通过测量位于插槽的丝网印刷电极的电位信号完成,作为输入电位信号在工作主板(嵌入式软件)中分析处理,结果数值于显示屏输出. 将检测不同重金属元素对应的丝网印刷电极插入到微分电位溶出仪壳体的插槽,可以实现对铅、镉、铜等多种重金属的痕量检测. 该便携式重金属微分电位溶出仪是一种适用于多种重金属的检测系统,其检测结果亦可通过通讯口传输到计算机中进行存储、分析.

1.2.2 软件部分

嵌入式系统采用的是 8051 单片机,软件编写使用 C51,编译条件方便容易. 软件功能模块包括在硬件部分中所述的外围电路中的电源管理、按键识别和显示驱动等.

在电位溶出过程中,在软件中对单片机输过 D/A 信号(富集电位)和富集时间的赋值,在电位溶出过程各阶段中对模拟开关芯片各开关状态赋值,配合单片机 D/A 信号输出模块和对模拟电路中输入的 A/D 信号的采集模块. 采集模块对模拟电路中输入的 A/D 信号的采集,由于选用的电化学方法是微分电位溶出法,需要对采集的电位变化信号做微分处理. 图 3 显示了铅(510 mV)和铜(280 mV)的溶出峰.



图 2 重金属检测仪的结构图  
Fig. 2 Structure diagram of heavy metal detector

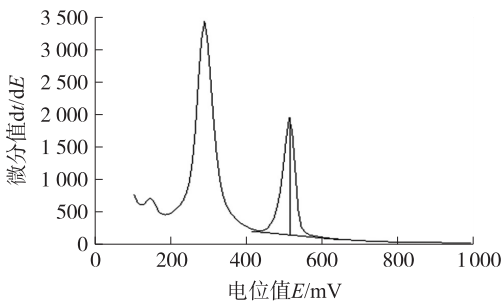


图 3 采集的电位溶出微分数据  
Fig. 3 Potential stripping differential data collection

1.3 丝网印刷传感器

丝网印刷技术是一种电化学传感器技术,本文将其应用于电化学检测重金属元素的一次性丝网印刷电极中. 丝网印刷电极集工作电极、对电极和参比电极于一体,三电极上涂胶复合有绝缘层,绝缘层带有异型孔,与电极适配,形成微型电解池腔,用于滴加试样到电极上,其结构如图 4 所示. 丝网印刷电极集成的工作电极和对电极印制运用碳材料,参比电极为银-氯化银材料印制;基片是长条形白色不透明 PET 膜;电极之间的绝缘是通过压制一层预制的 PET 膜或印制绝缘油墨形成绝缘层. 绝缘层留出电极接头,用于接插到仪器插槽.

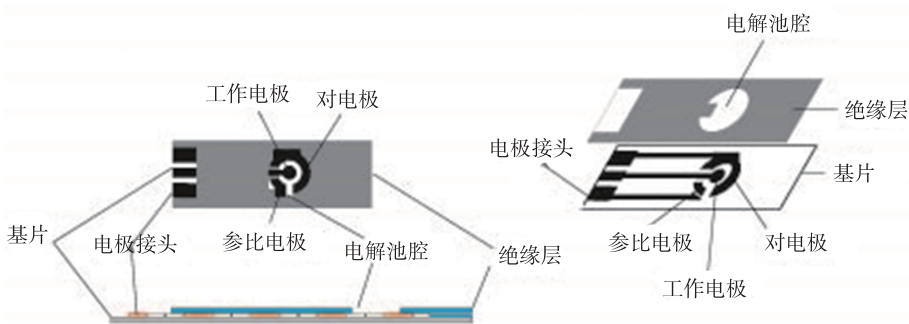


图 4 丝网印刷传感器结构图  
Fig. 4 Structure diagram of screen printing sensor

1.4 标准溶液的配制

精确称取适量铅粉,用稀硝酸溶解配制成 10 mg/L 的铅溶液,调节 pH 至 2.0,作为标准铅贮备液. 分别移取 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL 的标准铅贮备液,加 0.1M 稀硝酸溶液定容至 100 mL,得浓度分别为 100 μg/L、200 μg/L、300 μg/L、400 μg/L、500 μg/L 的铅的标准溶液,待测.

1.5 样品前处理

1.5.1 国标前处理方法

对 1 g 污泥样品采用国标方法——王水回流消解法<sup>[18]</sup> 进行处理,得到污泥样品的处理液,定容至 50 mL,待测.

1.5.2 本文前处理方法

为了让检测仪能够获得更好的检测结果,本课题组在已经发表的文献的基础上<sup>[19]</sup>,经过多次试验确定了合适的样品前处理方法. 取 0.1 g 污泥样品与 100 mL 0.43 mol/L 醋酸溶液混合超声 15 min,将过滤得到的样品溶液稀释定容至 250 mL,待测.

1.6 电位溶出信号处理

电位溶出法的作用原理是在恒电位下,重金属阳离子电解还原成单质,富集于工作电极上(富集阶段),富集完成后断开恒电位电路,由电解液中的氧化性物质将被富集在工作电极上的重金属单质氧化溶解到溶液中,在电极上发生化学氧化产生的溶出现象形成电位溶出信号  $E$  (溶出阶段),同时记录溶出时的电位时间  $t$ ,形成  $E-t$  曲线,如图 5 所示.  $E-t$  曲线上的溶出阶是工作电极上的被富集的重金属单质经化学氧化溶解时,工作电极上电位变化形成的台阶,溶出阶对应的电位是由被测金属元素的标准电势决定的,被测金属的含量决定了溶出阶的宽度. 各种金属元素的标准电势不同,这是电位溶出法测定金属元素的定性基础,图 5 中分别标识了锌、镉、铅和铜等各自特征电位下的溶出阶. 根据  $E-t$  曲线上溶出阶的宽度实现定量. 依据此作用原理,可以通过电信号与重金属阳离子浓度之间的线性关系,使用电位溶出法测得多种具有氧化性阳离子的含量.

电位溶出法的富集阶段同溶出伏安法一样,都是通过在工作电极电解富集重金属,提高检测灵敏度;两者区别在溶出阶段,溶出伏安法在工作电极上发生电氧化过程的溶出现象,形成电流溶出信号,这是主动行为,能耗较大;而电位溶出法中工作电极溶出阶段是化学氧化产生变化的电极电位,属于被动状态,而工作电极上没有电流通过,耗电量极小.

	电位溶出法	溶出伏安法
富集阶段	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} = \text{Pb}(\text{Hg})$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg} = \text{Pb}(\text{Hg})$
溶出阶段	$\text{Pb}(\text{Hg}) + \text{Ox} = \text{Pb}^{2+} + \text{Red} + \text{Hg}$	$\text{Pb}(\text{Hg}) = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Hg}$

其中氧化剂(Ox),还原剂(Red).

微分电位溶出法(DPSA)对电位溶出信号做微分化处理,形成的峰电位和峰高参数如图 6 所示,可较方便地对溶液中重金属离子做定性定量的分析. 与常规的电位溶出法相比,微分电位溶出法( $\text{d}t/\text{d}E$ )- $E$  曲线呈峰形,能有效增加信噪比,提高灵敏度. 峰电位是定性分析的依据,峰高与待测物质浓度成正比,是定量分析的依据<sup>[16]</sup>.

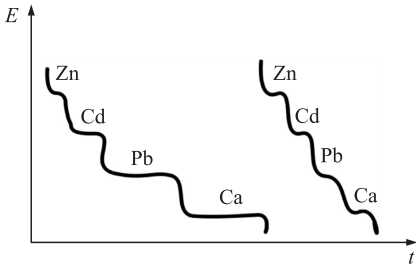


图 5 常规电位溶出信号(左除氧右未除氧)  
Fig. 5 Conventional potentiometric stripping signal  
(left is deoxygenated and right is not deoxygenated)

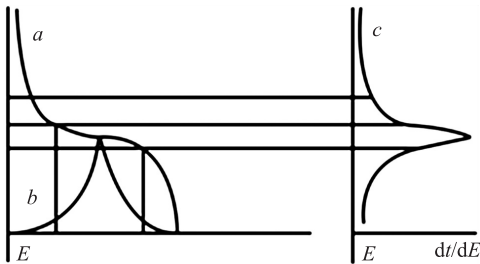


图 6 电位溶出信号(左),经微分化处理(右)  
Fig. 6 Potentiometric stripping signal(left), the one by  
differential treatment(right)



微分电位溶出法通过记录  $(dt/dE)-E$  曲线进行定性定量分析,根据能斯特方程可以推导出:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{2l}{(nD)^{1/2}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{t}{\tau - t} \right] \quad (1)$$

式中,  $l$  为汞膜的厚度;  $D$  为金属在汞膜的扩散系数;  $t$  为时间;  $\tau$  为被测金属离子溶出过程所经历的时间。

取微分:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{nF} \cdot \left[ \frac{\tau + t}{2t(\tau - t)} \right] = \frac{RT}{2nF} \cdot \frac{\tau + t}{t(\tau - t)} \quad (2)$$

取倒数:

$$\frac{dt}{dE} = \frac{2nF}{RT} \cdot \frac{t(\tau - t)}{\tau + t} \quad (3)$$

当  $t \approx \tau/2$  时,即在待测金属的半波电位上,  $\frac{dt}{dE}$  有极大值。

$$\left( \frac{dt}{dE} \right)_{\max} \approx \frac{\tau}{3} \cdot \frac{nF}{RT} \quad (4)$$

金属离子浓度与  $\tau$  的关系为:

$$\tau = \frac{C_{RS}}{C_{OX}} \cdot \left( \frac{D_R}{D_{OX}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot t_d \quad (5)$$

$$C_{RS} = \left( \frac{dt}{dE} \right)_{\max} \cdot \frac{3RT}{nF} \cdot C_{OX} \cdot \left( \frac{D_R}{D_{OX}} \right)^{-\frac{2}{3}} \cdot t_d^{-1} \quad (6)$$

其他条件一致的情况下,  $\frac{3RT}{nF} \cdot C_{OX} \cdot \left( \frac{D_R}{D_{OX}} \right)^{-\frac{2}{3}} \cdot t_d^{-1}$  是个常数,被测金属浓度  $C_{RS}$  与  $\left( \frac{dt}{dE} \right)_{\max}$  正相关,即与溶

出峰高成正比。这其中只有  $D_R$  和  $D_{OX}$  与电极材料有关,并且不涉及电极的电化学工作面积的参量,因而工作电极的面积大小不影响溶出峰高,所以对电极的制作要求相对宽松。

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性范围与检出限

分别取浓度为 100  $\mu\text{g/L}$ 、200  $\mu\text{g/L}$ 、300  $\mu\text{g/L}$ 、400  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$  的标准铅溶液 50  $\mu\text{L}$ ,与 0.2 mL 的配套电解液(0.1 mol/L 草酸铵,1 mol/L 氯化钾,0.1 mol/L 盐酸的混合液)均匀混合,取一滴混合液到插在检测仪上的丝网印刷电极上,进行铅含量的测定。

用基于丝网印刷电极技术的现场快速重金属检测仪检测不同浓度的铅标准溶液,得到的  $(dt/dE)-E$  曲线如图 7 所示,对应的峰值高度,即  $dt/dE$  值,与离子浓度成正比,所得标准溶液的回归方程为  $y = 245 + 18.802x$ ,  $R^2 = 0.9979$ ,具有良好的线性关系,线性范围达 100  $\mu\text{g/L}$ ~500  $\mu\text{g/L}$ 。仪器的检测限为 9  $\mu\text{g/L}$  ( $S/N=3$ ),定量限为 30  $\mu\text{g/L}$  ( $S/N=10$ )。

### 2.2 实际污泥样品的检测

#### 2.2.1 样品前处理方法的适用性

以国标中原子吸收分光光度法对污泥中铅含量测定的样品前处理方法为基准<sup>[18]</sup>,考察本课题提出的样品前处理方法的适用性。以 1.5 中两种方法分别对污泥进行前处理,使用检测仪测定 3 份污泥样品中铅含量。取处理后的样品 50  $\mu\text{L}$ ,与 0.2 mL 的配套电解液均匀混合,在插入便携式痕量重金属检测仪上的丝网印刷电极上滴一滴进行测定,结果如表 1 所示。

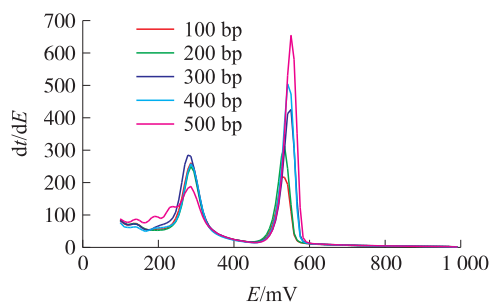


图 7 铅标准溶液的电位图

Fig. 7 Potentiogram of lead standard solution

表 1 不同前处理方法对污泥中的铅含量测定的影响

Table 1 Effect of different pretreatment methods on the determination of lead in soil

编号	国标方法测得值/( $\mu\text{g/L}$ )	本方法测定值/( $\mu\text{g/L}$ )	提取率/%	平均值/%	RSD/%
1	139.87	125.21	89.52	88.32	3.0
	139.56	119.06	85.31		
	141.92	127.91	90.13		
2	152.37	132.87	87.20	90.58	3.5
	149.32	139.53	93.44		
	139.91	127.43	91.08		
3	154.12	133.82	86.83	85.19	2.0
	155.23	129.58	83.48		
	152.56	130.07	85.26		

由表中数据可得,本文前处理方法与国标方法相比,提取率范围为 88.32%~90.58%,相对标准偏差均小于 10%,这说明对于现场快速检测,该方法切实可行。

2.2.2 便携式痕量重金属检测仪的适用性

为了验证研制的便携式痕量重金属检测仪的检测效果,采用火焰原子吸收光谱法对同一样品进行分析测试。微分电位溶出仪参数设置见表 2,AA-7000 型火焰原子吸收光谱仪的工作条件见表 3,测试结果如表 4 所示。

表 2 微分电位溶出仪参数设置

Table 2 Parameter setting of differential potential dissolution apparatus

仪器条件	仪器参数
富集电位	-1.0 V
富集时间	180 s
停止电位	0.2 V

表 3 AA-7000 型火焰原子吸收光谱仪测定铅的工作条件

Table 3 Working conditions of determination of lead by AA-7000 flame atomic absorption spectrometer

参数设置			
测定元素	铅 Pb	点灯方式	BGC-D2
光源	空心阴极灯	火焰类型	空气—乙炔
波长/nm	283.3	燃气流量/(L/min)	2.0
灯电流/mA	10	助燃气流量/(L/min)	15.0
狭缝宽/nm	0.7	燃烧头高度/mm	7.0

表 4 两种方法测得铅含量的比较

Table 4 Results of lead content measured by DPSC and AAS

编号	微分电位溶出法测得铅浓度/( $\mu\text{g/L}$ )	火焰原子吸收法测得铅浓度/( $\mu\text{g/L}$ )	相对偏差/%
1	125.21	139.87	5.53
	119.06	139.56	7.93
	127.91	141.92	5.19
2	132.87	152.37	6.84
	139.53	149.32	3.39
	127.43	139.91	4.67
3	133.82	154.12	7.05
	129.58	155.23	9.01
	130.07	152.56	7.96

由表 4 可知,采用微分电位溶出法和火焰原子吸收法对 3 份污泥样品进行测定,每份测定 3 份,测得其相对偏差均小于 10%,说明本方法可以应用于现场快速检测。

本文采用标准加入法考察方法的准确度和精密度。于样品中分别加入浓度为 100.0  $\mu\text{g/L}$ 、150.0  $\mu\text{g/L}$ 、200.0  $\mu\text{g/L}$  的铅标准溶液,采用微分电位溶出法对其进行检测,得到样品的回收率。以加标回收率值评估其准确度,其多次测量值的 RSD 值评估其精密度,如表 5 所示。结果显示,团队研制的便携式痕量重金属检测仪测定污泥中铅的回收率为 98.49%~101.58%,在 90%~110%之间。相对标准偏差的范围均小于 2%。由此可见,本仪器具有良好的准确度和精密度,可以很好地应用于快速检测领域。

表 5 便携式重金属检测仪测污泥中铅含量的准确度和精密度

Table 5 Accuracy and precision of portable heavy metal detector for measuring lead content in soil

序号	本底值/( $\mu\text{g/L}$ )	铅的标准加入量/( $\mu\text{g/L}$ )	测定浓度/( $\mu\text{g/L}$ )	平均浓度/( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率/%	RSD/%
1	125.23	100	223.57	223.72	98.49	0.1
			223.76			
			223.84			
2	125.23	150	274.85	274.91	99.78	0.2
			274.53			
			275.34			
3	125.23	200	328.04	328.39	101.58	0.1
			328.54			
			328.59			

### 3 结论

本文提出并成功研制了一种基于丝网印刷传感技术与微分电位溶出法相结合的现场快速重金属检测仪,以重金属铅的检测为例、国标方法为参照,对污泥样品进行测试试验.结果表明该仪器准确度高,检测时间短,具有灵敏度高、便于携带的优势,可应用于现场快速分析.本仪器可迁移性强,根据其原理改变测定参数,可实现多种重金属的快速检测,如镉、锌、铜等;有望应用于水质、食品等不同体系重金属的检测.

#### [参考文献]

- [1] 裘奕斐,王静,徐敏.江苏滨海县近岸海域海水、沉积物和生物体重金属分布及健康风险评价[J].南京师大学报(自然科学版),2021,44(1):71-78.
- [2] 陶红,张小红,王亚娟,等.银川市城区地表灰尘重金属污染分布特征及健康风险评价[J].环境化学,2022,41(8):2573-2585.
- [3] 高小飞,姚明星,肖芳,等.高分辨率连续光源火焰原子吸收光谱法测定含铁尘泥中铈的含量[J].理化检验:化学分册,2021,57(10):950-952.
- [4] 李宗金,喻格,张玲.牡丹皮药材-饮片-配方颗粒中5种重金属的含量及溶出特性研究[J].化学试剂,2021,43(5):655-659.
- [5] 张鑫鑫,杨燕强,武曦,等.基于低共熔溶剂的微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定粮谷中铅、镉、铬的含量[J].理化检验(化学分册),2022,58(12):1425-1430.
- [6] 罗玉明,鄢贵龙,徐迎春,等.蒲菜中矿质元素和水溶性维生素的检测与分析[J].南京师大学报(自然科学版),2006,29(2):95-98.
- [7] 张国强,李运,鲁艳梅,等.超级微波消解-ICP-MS/AFS测定雪松松针中28种元素[J].药物分析杂志,2021,41(6):1046-1053.
- [8] 邱丽,施意华,唐碧玉,等.微波消解-ICP-MS法测定药用明胶空心胶囊中微量重金属元素[J].中国无机分析化学,2015,5(1):7-10.
- [9] 刘芳美,赖秋祥,廖彬玲,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定粗二氧化碲中铜、铅、铋、砷和硒[J].中国无机分析化学,2022,12(2):56-60.
- [10] GULPPI M A,VEJAR N,TAMAYO L,et al. Stripping voltammetry microprobe (SPV): a new approach in electroanalysis[J]. Electrochemistry communication,2014,41:8-11.
- [11] REYES-DE-CORCUERA J I,CAVALIERI R P,POWERS J R,et al. Enzyme-electropolymer-based amperometric biosensors: an innovative platform for time-temperature integrators[J]. Journal agriculture and food chemistry,2005,53(23):8866-8873.
- [12] WANG J,LU J M,HOCEVAR S B,et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry[J]. Analytical chemistry,2000,72(14):3218-3222.
- [13] 张志豪,王志强,王辉,等.污泥铅元素快速检测系统的设计及试验[J].中国农业大学学报,2015,20(1):157-163.
- [14] 黄善洛,金妍,郭慧,等.基于Android平台的便携式痕量重金属离子检测仪的研制[J].分析化学,2015,43(7):1098-

- 1103.
- [15] GUO Z, LI D D, LUO X K, et al. Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode[J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 490: 11–22.
- [16] 赵广英, 沈颐涵. 微型 DPSC-1 仪-SPCE 微分电位溶出法同步快速检测茶叶中的铅、镉、铜[J]. 茶叶科学, 2010, 30(1): 63–71.
- [17] HAYAT A, MARTY J L. Disposable screen printed electrochemical sensors; tools for environmental monitoring[J]. Sensors, 2014, 14: 10432–10453.
- [18] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法; GB/T 17141[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 97–98.
- [19] KRASNODEBSKA-OSTREGA B, KOWALSKA J. Ultrasound-assisted acetic acid extraction of metals from soils[J]. Analytical chemistry, 2003, 48: 967–974.

[责任编辑: 杜忆忱]