

便携式铅离子快速检测仪的研发

吴紫晗, 孙明*, 邹玲

(1. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083; 2. 农业部农业信息获取技术重点实验室, 北京 100083;
3. 北京农业物联网工程技术研究中心, 北京 100083)

摘要: 该研究以水环境中重金属铅离子 (Pb^{2+}) 为研究对象, 简化现有的 Pb^{2+} 比色体系, 基于比色法和光谱法, 开发了一款用于 Pb^{2+} 快速检测的便携式测定仪。该研究简化了繁琐复杂的前期处理, 完成了比色试验。该测定仪主要分为光路模块与电路模块, 光路模块将铅离子的浓度转化为光信号, 电路模块实现了光信号的转换、放大、数据处理以及查看管理数据、上传数据等功能。检测仪完成后, 对其进行了若干项系统性能分析, 采取了低功耗、抗干扰以及重复性测试, 以验证测量的精确度。试验结果表明: 经比色反应的建模集中预测值与化学值的决定系数 $R^2=0.934$, 检测线性范围 $0.01\sim 0.2\text{ mg/L}$, 铅含量指标变异系数低于 1.0%, 测试结果表明该测定仪具有良好的准确度与重复性。

关键词: 水污染; 重金属; 光谱法; 铅离子; 比色法; 测定仪; 快速检测

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.z1.051

中图分类号: TH741.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2017)-Supp.1-0343-05

吴紫晗, 孙明, 邹玲. 便携式铅离子快速检测仪的研发[J]. 农业工程学报, 2017, 33(增刊 1): 343-347.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.z1.051 <http://www.tcsae.org>

Wu Zihan, Sun Ming, Zou Ling. Development of portable determinator for fast detection of lead ions[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(Supp.1): 343-347. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.z1.051 <http://www.tcsae.org>

0 引言

随着社会经济的快速发展和工业化程度的提高, 造成了水产环境的农药残留、重金属、放射性等的污染, 其中重金属污染备受关注。中国是水产养殖和消费大国, 水产品生产在国民经济中占有重要地位^[1-2]。大量被重金属汞 (Hg)、镉 (Cd)、铅 (Pb)、铬 (Cr)、锌 (Zn) 等污染的水产品, 一旦被人类食用, 重金属就会在人体内与蛋白质及各种酶发生强烈的相互作用, 使蛋白质和酶失去活性, 也可能在人体的某些器官中富集, 如果超过人体所能耐受的限度, 就会造成人体急性中毒、亚急性中毒、慢性中毒等^[3], 铅对于神经系统是极为敏感的毒素, 会因此引发行行为功能变化^[4-5]。其中铅污染被标定为危害程度最大。食品中的铅大部分来源于动植物在水体或土壤中的富集^[6-7]。因此, 水体环境中铅的分析测定具有重要的理论价值和现实意义。

现有的重金属铅离子检测方法有原子光谱法^[8-9]、电化学分析法^[10]和生物分析法^[11]等。原子光谱法^[12-14]灵敏度高, 但是样品前处理和检测过程较复杂, 难以实现现场或在线检测, 仪器设备的安装环境和使用维护要求较

高。电化学分析法^[15-18]和生物分析法^[19-20]检测速度快, 仪器便携, 但是灵敏度和准确性较低, 检测重金属的种类有限。紫外可见光度法^[21-22]操作简单, 方法简便, 有良好的灵敏度、较低的检测限, 为开发更加微型化和自动化的传感器和仪器提供了思路。

近年来, 针对铅离子比色法测量, 有许多研究成果。开启余^[23]研究了双硫脲分光光度法测定爆米花中微量铅的方法, 在 513 nm 波长处测定吸光度, 利用标准曲线求出铅含量, 测定结果表明样品中铅含量 5.0 mg/kg。徐守霞等^[24]研究蔬菜中残留 Pb^{2+} 的测定, 试验表明, 在波长 510 nm 处、络合显色 3 min、pH 为 8.5 等条件下 Pb^{2+} 含量在 15 μg 的范围内与吸光度呈现良好的线性关系, 其检出限为 $2.17\times 10^{-6}\text{ mg/mL}$ 。黄杰等^[25]依据铅元素与铅试剂的显色反应原理, 通过控制溶液的 pH 值, 加入掩蔽剂等方法排除非铅离子的干扰, 经验证, 对于铅含量大于 40 mg/kg 的样品, 此研究方法具有很高的灵敏度与可操作性。方月娟等^[26]利用光谱法测天然产物提取物与铅离子螯合能力, 为排铅药物的开发提供了一个体外筛选平台。基于广泛调研, 本研究将比色法与光谱法相结合, 将比色法复杂而繁琐的前期处理简化, 使 Pb^{2+} 转化为可测量的化合物, 构建检测模型, 并将模型应用到便携式光谱仪中, 以研发出低成本、低检测限、前期处理简单、适合多种重金属快速检测的测定仪。

1 铅离子比色法试验

1.1 理论基础

本研究基于紫外可见分光光度法, 即吸收峰峰值波

收稿日期: 2016-12-14 修订日期: 2016-12-22

基金项目: 国家国际科技合作专项项目 (2014ZZCX0710); 国家重点研发计划项目 (2016YFD0800900)

作者简介: 吴紫晗, 女, 江西鄱阳人, 主要从事重金属快检测方面研究。北京 中国农业大学信息与电气工程学院, 100083。

Email: wuzihan_cau@163.com

※通信作者: 孙明, 男, 辽宁沈阳人, 副教授, 博士, 博士生导师, 主要从事农业质量安全的快速检测技术研究。北京 中国农业大学信息与电气工程学院, 100083。Email: sunming@cau.edu.cn

长处的吸光度与被测物质的浓度之间符合朗伯-比尔定律,即在一定的试验条件下二者呈线性关系,是定量分析的基础^[27]。它的基本原理为,一束单色光照射在一个具有吸收功能的介质的表面,通过固定厚度的介质后,由于介质吸收了一部分光能,透射光的强度就会因此减弱。且吸收介质的浓度愈大或厚度愈厚,光强度的减弱越为显著,其关系如式(1)所示。

$$A = \lg \frac{I_0}{I_1} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

式中 I_1 为入射光强度, cd; I_0 为透射光强度, cd; A 为吸光度; ε 为摩尔吸光系数, L/(g·cm); l 为光程, cm; c 为待测组分的浓度, g/L。

理论上,朗伯-比尔定律只适用于单色光,但实际应用的入射光波长有一定的宽度,因此要求入射光的波长宽度越窄越好。由式(1)可知,吸光度与物质的浓度成正比。

1.2 材料

以重金属铅离子 (Pb^{2+}) 为研究对象,试验材料包括双硫脲、四氯化碳溶剂、柠檬酸铵晶体、盐酸羟胺、酒石酸钾钠、氨水、硝酸溶液、蒸馏水。所用仪器有岛津紫外-可见分光光度计 UV-2450、电子天平、烧杯、定容瓶、量筒、磁力搅拌器、离心管等。

试验原理是,在 pH 值为 8.5~9.5 的氨性柠檬酸盐—氰化物的还原性介质中,铅与双硫脲形成双硫脲铅络合物,该化合物可被萃取,颜色呈淡红色的,萃取率可达 100%。

比色法试验中所需要的还原性介质采用柠檬酸铵和盐酸羟胺混合物。试验使用酒石酸钾钠来掩蔽钙、镁、铁、铝等离子,防止其在碱性介质中形成氢氧化物沉淀^[28-29]。因比色反应在碱性环境下才能进行,故采用浓度为 50% 的氨水来调节反应体系的 pH 值,使其达到 9。作为显色剂的双硫脲,分子式为 $C_{13}H_{12}N_4S$,蓝黑色结晶性粉末,易被空气氧化,可加入柠檬酸铵溶液和盐酸羟胺溶液保护。四氯化碳为无色溶液,比重大,粘度小,且无毒,具有良好的化学稳定性,选用其作为双硫脲溶液的溶剂。双硫脲溶于四氯化碳后溶液呈蓝绿色,与铅进行比色反应后所形成的红色络合物有明显区别,符合比色反应的要求。

1.3 方法

具体的试验步骤如下:

溶液配制:试验模拟含铅水体,用标准溶液配制 0.01~0.5 mg/L 共 30 个梯度的含铅溶液;配置 1 mg/L 的双硫脲使用液,溶剂采用四氯化碳;分别配置 20% 的柠檬酸铵溶液和 20% 的盐酸羟胺溶液,将 2 种溶液作为还原介质;配置 10% 的酒石酸钾钠溶液作为掩蔽剂;取定量氨水配置以调节溶液酸碱度。

用岛津紫外-可见分光光度计 UV-2450 测得反应后的紫红色液体吸收最大波长为 510 nm,且不随着浓度的改变而变化。故本研究选择 510 nm 作为入射光中心波长。

2 检测系统的设计与实现

本研究的测定仪要实现水溶液中重金属铅含量的正确测定、测定数据的 LCD 显示和串口传输、控制菜单、电池电压检测。系统的设计主要分为光路模块与电路模块。

2.1 光学模块

光路部分由 LED 光源、光纤光路、硅检测器 3 部分组成。电路所需光源波段为 510 nm,选择 LED 加滤光片来实现所需要的窄带光源,保证光源的单色性。滤光片具有比较稳定的性能,较高的透过率,与 LED 结合能很好地满足所建立的模型。经过比较,本研究选择了日本 EPITEX 公司的型号 L505-06 的 LED 光源和美国 INTOR 公司的中心波长 500 nm 的滤光片。

为了使单色光源能够发出平行光并垂直照射到检测器上,并简化仪器结构,本研究采用一根具有固定作用的光纤准直器作为光路,并且实现反应黑盒和电路的连接,如图 1 所示。光纤一端为入射端,其外是金属套筒,用来固定滤光片和 LED 光源,保证光源的稳定性与可靠性,减小试验误差,结构示意图如图 2 所示。本研究选用直径为 1 cm 的比色皿作为吸收池承载样品。

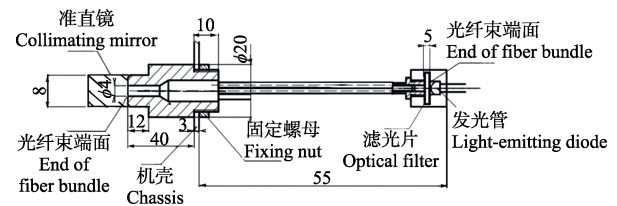


图 1 光纤结构设计

Fig.1 Structure diagram of fiber channel

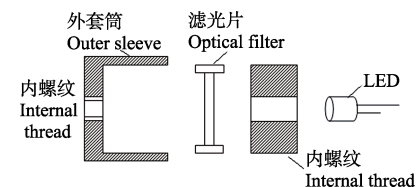


图 2 金属套筒示意图

Fig.2 Schematic diagram of metal sleeve

2.2 电路模块

电路模块主要由电源电路、检测放大电路、键盘电路、液晶显示电路等组成,以实现光信号的转换、电信号的放大、噪声的削弱以及数据处理与显示功能。仪器采用了 TI 公司的低功耗 16 位单片机 MSP430F149 作为系统的控制器,有着 16 位精简指令集,满足测定仪的快速检测设计。

测定仪选用光谱响应范围为 300~1 100 nm 的硅材料光电二极管检测器,型号为 PS0308 (德国 FIRST SENSOR 公司产品),有效保证仪器的线性度。由于本研究设计电路工作在低频环境下且要求有较好的线性度,所以光电二极管选择工作在零偏置模式下,无暗电流误差,无需设计反向电压偏置电路。

本设计采用全点阵图形液晶显示器 CSME-12864,有低压低耗、背光方式较好等优点,同时本设计采用薄膜

键盘实现查看、测量、翻看、删除、存储数据等功能, 电源选择锂电池供电。

3 系统性能分析

3.1 低功耗措施

1) 光源选用高效的绿光 LED, 功耗比传统的钨灯或白炽灯大大降低。

2) 主控制器单片机及系统内数字电路均选定为低功耗 COMS 芯片, 未工作状态为断开, 未用到的芯片引脚全部接入固定电平。

3) 液晶显示器具有低功耗的性能, 固定的数据只执行一次显示操作, 显示数据时不需要连续动态扫描, 单片机 CPU 可在此时进行其他进程或进入待机状态, 从而达到降低系统功耗的目的。

4) 键盘扫描采用中断方式, 当键盘有按键按下时, 将单片机从休眠模式中唤醒。

5) 在软件设计的代码实现上, 采用低功耗的待机方式, 即系统在不工作时处于待机状态。

6) 设置操作系统的自动关机状态, 系统在一定时间无操作时, 系统可自动关机。

3.2 硬件抗干扰措施

整个光路都采取了固定设计, 没有移动部件。光源连接等部分都通过金属固定件固定在一起, 防止移动引起光路的偏差。测量室及反应黑盒的材料为黑色遮光性材料, 以屏蔽杂散光的进入, 减少误差。

3.3 软件抗干扰措施

软件的容错性能是衡量软件设计好坏的一项重要指标。本系统软件设计采用周期循环读取电平时序的算法, 避免了死循环的出现。采集数据时, 多次采集, 去掉最大值和最小值, 最后取平均值, 以减少随机干扰的影响。

4 试验结果与讨论

4.1 铅离子浓度预测建模与验证

试验方法为配制一组铅标准溶液 0.01~0.5 mg/L, 共 30 组, 采用 510 nm、带宽为 10 nm 的光源进行测量, 剔除了 4 个异常点, 取 18 个样本作为建模集, 8 个作为验证集, 测得其 510 nm 处吸光度, 得其一元线性回归分析, 建模结果如图 3 所示, 建模集的决定系数 $R^2=0.934$, 预测集决定系数 $R^2=0.822 2$, 标准误差为 0.066 6 mg/L, 反应了仪器在 0.05~0.2 mg/L 整体线性度较好, 测量范围为 0.01~0.2mg/L。一般情况下, 水环境中铅离子在 0.01~0.1 mg/L, 满足该测量范围, 且测量误差在合理范围内。试验结果如图 3 所示。

4.2 重复性测试

具体试验方法为随机选取 2 种浓度的样品, 首先测空白, 然后连续测每个样品 20 次, 每次测量间隔为 3 分钟, 并分别记录 20 次测量值。随机抽取 Pb^{2+} 浓度分别为 0.11 和 0.06 mg/L 的样品, 重复性测试结果如表 1 所示, 浓度为 0.11 mg/L 样品平均值为 0.134 7 mg/L, 0.06 mg/L 样品均值为 0.070 9 mg/L, 标准偏差分别为 0.000 9 和

0.000 5, 变异系数分别为 0.67% 和 0.65%, 均小于 1%, 说明系统的重复性良好, 达到了仪器设计要求。

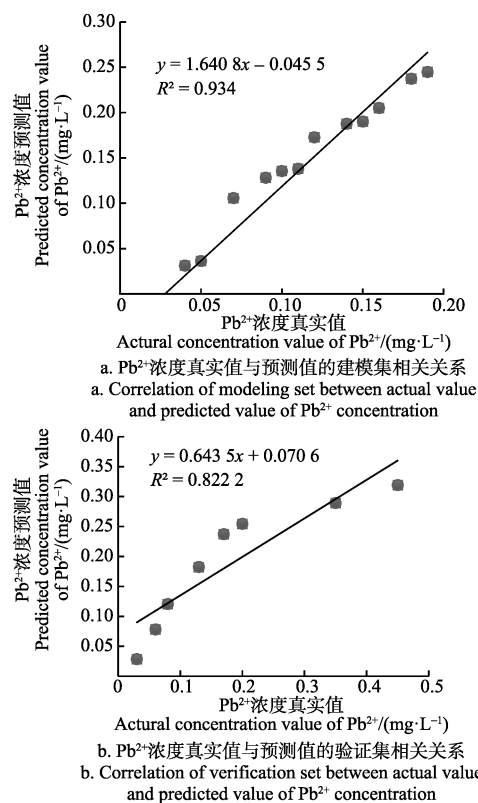


图 3 Pb^{2+} 浓度建模集和测试集相关系数图
Fig.3 Correlation of Pb^{2+} concentration between training and prediction set

表 1 测定仪重复性测试结果

Table 1 Results of determinator repeatability test

Pb^{2+} 浓度 Concentration of $Pb^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	均值 Average concentration/ ($mg \cdot L^{-1}$)	标准偏差 Standard deviation/ ($mg \cdot L^{-1}$)	变异系数 Coefficient of Variation/%
0.11	0.134 7	0.000 9	0.67
0.06	0.070 9	0.000 5	0.65

4.3 讨论

本设计基于双硫脲与铅离子的比色反应, 利用掩蔽剂掩盖了其他重金属离子的干扰, 并且优化了反应环境, 包括 pH 值, 温度等影响因素。整个仪器由光路模块和电路模块构成, 仪器线性测量范围在 0.01~0.2 mg/L, 能实现低浓度铅离子的测量, 达到一定精确度。铅离子国家地表水环境质量标准是 0.1 mg/L, 该仪器满足检测标准。国家标准^[30]中双硫脲分光光度法的检测范围在 0.01~0.3 mg/L, 经对比本方法检测范围达到标准要求, 相对测量误差为 7.124%, 试验操作简单。相比于分光光度计, 本仪器光路系统设计简单, 主体结构由 LED、滤光片、光纤组成, 测量室遮光性能好, 能屏蔽杂散光的影响, 设计简单可靠。仪器通过了重复性测试, 变异系数小于 1% 且软硬件抗干扰措施使其具有一定的稳定性。该测定仪有一定的创新性, 实际实验验证结果表明, 本设计的样机重复性和稳定性较好, 能够用于水体中铅离

子的测量。

5 结论

本研究以重金属 Pb^{2+} 为研究对象, 简化现有的 Pb^{2+} 比色体系, 开发了一款用于 Pb^{2+} 快速检测的便携式测定仪。

1) 通过对 Pb^{2+} 的理化特性进行分析以及铅与双硫脲的比色反应研究, 确定了常温的碱性环境下双硫脲与水体重金属铅显色反应的试验方案, 并利用掩蔽剂, 掩蔽其他离子干扰。

2) 本研究的测定仪检测范围为 $0.01\sim 0.2\text{ mg/L}$, 相对误差为 7.124% , 变异系数小于 1% , 重复性测试结果良好。

[参 考 文 献]

- [1] Järup L. Hazards of heavy metal contamination[J]. British Medical Bulletin, 2003, 68(486): 167–82.
- [2] Zhang L, Liao Q, Shao S, et al. Heavy metal pollution, fractionation, and potential ecological risks in sediments from lake Chaohu (Eastern China) and the surrounding rivers[J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2015, 12(11): 14115–14131.
- [3] 徐振球, 成强, 徐金晶, 等. 水产品及其环境重金属含量监测与分析[J]. 江苏农业科学, 2015(2): 284–286.
Xu Zhenqiu, Cheng Qiang, Xu Jinjing, et al. Monitoring and analysis of heavy metal content in aquatic product and environmental[J]. Jiangsu Agricultural Sciences Journal, 2015(2): 284–286. (in Chinese with English abstract)
- [4] 周启艳, 李国葱, 唐植成. 我国水体重金属污染现状与治理方法研究[J]. 轻工科技, 2013(4): 98–99.
Zhou Qiyan, Li Guocong, Tang Zhicheng. Heavy metal pollution of water and treatment methods in China[J]. Light Industry Science and Technology, 2013(4): 98–99. (in Chinese with English abstract)
- [5] 吴春峰. 水产品中铅、镉对健康危害的风险评估[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
Wu Chunfeng. Hazard Assessment of Lead, Cadmium Risks in Aquatic Products to Health[D]. Shanghai: Fudan University, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [6] 欧异斌, 刘忠义, 娄敏, 等. 重金属在水体中的化学状态、危害及其防治对策[J]. 中国环境管理, 2013, 5(6): 50–53.
Ou Yibin, Liu Zhongyi, Lou Min, et al. Chemical state of heavy metals in water, and the harm and counter measures[J]. China Environmental Management, 2013, 5(6): 50–53. (in Chinese with English abstract)
- [7] 李燕群. 原子吸收光谱法在重金属铅镉分析中的应用进展[J]. 冶金分析, 2008, 28(6): 33–41.
Li Yanqun, The application progress of atomic absorption spectrometry in analysis of lead and cadmium[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28 (6): 33–41. (in Chinese with English abstract)
- [8] 康瑞琴, 杨爽, 王蓓蕾. 火焰原子吸收分光光度法测定某市化妆品中铅含量[J]. 化学工程师, 2014, 28(12): 21–23.
Kang Ruiqin, Yang Shuang, Wang Beilei. Detection of lead in cosmetics based on flame atomic absorption spectrophotometry [J]. Chemical Engineer, 2014, 28(12): 21–23. (in Chinese with English abstract)
- [9] 应海佳. 重金属离子传感器的研究与开发[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
Ying Haijia. The Research and Development of the Heavy Metal Ion Sensors[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [10] 黄贤文, 赵忠欣, 李贺松, 等. 利用超声波阳极溶出伏安法测定痕量汞[J]. 化学试剂, 2012, 34(6): 532–534.
Huang Xianwen, Zhao Zhongxin, Li Hesong, et al. Using ultrasonic anodic stripping voltammetry determination of trace mercury[J]. 2012, 34(6): 532–534. (in Chinese with English abstract)
- [11] 吴向阳, 朱伯淞, 韩志湘, 等. 远红外 Hg^{2+} 荧光探针的研制及其在生物成像中的应用[J]. 天津工业大学学报, 2016, 35(4): 34–38.
Wu Xiangyang, Zhu Bosong, Han Zhixiang, et al. The development of far-infrared Hg^{2+} fluorescent probes and application in biological imaging[J]. Journal of Tianjin University of Technology, 2016, 35(4): 34–38. (in Chinese with English abstract)
- [12] 董喆, 李梦怡, 张会亮, 等. 原子吸收法测定泡菜中铅含量的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016(3): 1011–1017.
Dong Zhe, Li Mengyi, Zhang Huiliang, et al. Uncertainty evaluation of lead content in pickle using atomic absorption spectrometry[J]. Food Safety Quality Testing Technology Journal, 2016(3): 1011–1017. (in Chinese with English abstract)
- [13] Han Z X, Zhu B S, Wu T L, et al. A fluorescent probe for Hg^{2+} , sensing in solutions and living cells with a wide working pH range[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(1): 73–76. (in Chinese with English abstract)
- [14] 张志豪, 王志强, 王辉, 等. 土壤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.
Zhang Zhihao, Wang Zhiqiang, Wang Hui, et al. Design and test of rapid detection of Pb in soil[J]. Journal of China Agricultural University, 2015, 20(1): 157–163. (in Chinese with English abstract)
- [15] Bairi P, Chakraborty P, Roy B, et al. Sensing of Hg^{2+} and Ag^{+} , through a pH dependent FRET system: Fabrication of molecular logic gates[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 193(3): 349–355. (in Chinese with English abstract)
- [16] 张桂, 赵国群, 李秀缺, 等. 酶法检测食品中铅离子的研究[J]. 食品工程, 2010(2): 51–53.
Zhang Gui, Zhao Guoqun, Li Xiuque, et al. The study of enzymatic detection of lead ions in food[J]. Food Engineering, 2010(2): 51–53. (in Chinese with English abstract)
- [17] Georgiev N I, Asiri A M, Qusti A H, et al. Design and synthesis of pH-selective fluorescence sensing PAMAM light-harvesting dendrons based on 1,8-naphthalimides[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 190(1): 185–198.
- [18] Kim I B, Bunz U H. Modulating the sensory response of a conjugated polymer by proteins: an agglutination assay for mercury ions in water[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 128(9): 2818–2819.
- [19] Chen G H, Chen W Y, Yen Y C, et al. Detection of mercury(II) ions using colorimetric gold nanoparticles on paper-based analytical devices[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(14): 6843–6849.
- [20] Ghasemi J B, Zohrabi P. Spectrophotometric complexation study of 4-(2-Thiazolylazo) Resorcinol and Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} in 50% DMSO/water solution[J]. Chemia Analytica, 2009, 54(5): 1035–1049.
- [21] Chen Z, Zhang C, Tan Y, et al. Chitosan-functionalized gold nanoparticles for colorimetric detection of mercury ions based on chelation-induced aggregation[J]. Microchimica Acta, 2015, 182(3): 611–616.
- [22] Chansuvarn W, Imyim A. Visual and colorimetric detection of mercury(II) ion using gold nanoparticles stabilized with a dithia-diaza ligand[J]. Microchimica Acta, 2012, 176(1): 57–64.

- [23] 开启余. 配合物显色光度法测定土壤中微量铅[J]. 微量元素与健康研究, 2015, 32(1): 66—67.
Kai Qiyu. Complex spectrophotometric determination of trace lead in soil[J]. Trace Elements and Health Study, 2015, 32(1): 66—67. (in Chinese with English abstract)
- [24] 徐守霞, 王斌. 双硫脲法测定蔬菜中铅残留的研究[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(14):109—110.
Xu Shouxia, Wang Bin. Determination of lead residues in vegetable using Dithizone method[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2016, 44(14): 109—110. (in Chinese with English abstract)
- [25] 黄杰, 李明秀, 梁旭锋, 等. 双硫脲比色法快速测定锡合金饰品中的铅[J]. 检验检疫学报, 2013(2): 5—8.
Huang Jie, Li Mingxiu, Liang Xufeng, et al. Dithizone colorimetric method for rapid determination of lead in tin alloy jewelry[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2013(2): 5—8. (in Chinese with English abstract)
- [26] 方月娟, 夏道宗. 分光光度法测定天然产物提取物对铅离子螯合能力的研究[J]. 中华中医药学刊, 2016(2): 295—298.
Fang Yuejuan, Xia Daozong. Study on chelating ability of natural product extracts to lead ions by spectrophotometric method[J]. China Archives of Traditional Chinese Medicine, 2016(2): 295—298. (in Chinese with English abstract)
- [27] 李民赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [28] 韩雪. 基于试剂比色与光谱分析的土壤中重金属铅的检测研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2013.
Han Xue. Detection of Lead among Heavy Metals in Soil Based on Reagent Colorimetric Method and Spectral Analysis[D]. Beijing: China Agricultural University, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [29] 朱晓青. 水体中重金属铅和汞的检测方法研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
Zhu Xiaqing. Detection of Heavy Metals Lead and Mercury in Water[D]. Beijing: China Agricultural University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [30] 国家环境保护局规划标准处. 水质铅的测定双硫脲分光光度法: GB/T 7470-1987[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.

Development of portable determinator for fast detection of lead ions

Wu Zihan, Sun Ming*, Zou Ling

(1. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Information Acquisition Technology, Ministry of Agriculture, Beijing 100083, China; 3. Beijing Engineering and Technology Research Center for Internet of Things in Agriculture, Beijing 100083, China)

Abstract: With the growing deterioration of water environment, heavy metal pollution has become increasingly prominent, and causes a matter of concern. Heavy metals have a strong interaction with a variety of enzymes and proteins in the human body, where the protein and enzymes lose activity. Heavy metals maybe enrich in certain organs of the body, and if its content exceeds the limits of the content that human body can tolerate, it will cause human acute poisoning, subacute poisoning, and chronic poisoning. Development of portable rapid detection equipment of heavy metal becomes necessary. In this study, heavy metal lead ions (Pb^{2+}) are the research object, and the research is based on colorimetry theory, Lambert-Beer's law and spectrometry to develop a portable detector for Pb^{2+} . According to the analysis of the physical and chemical properties of Pb^{2+} and the research of colorimetric reaction between Pb^{2+} and dithizone, existing colorimetric detection method of Pb^{2+} is improved, and complex and cumbersome pre-process of detector is simplified. Under suitable conditions of room temperature, pH value of 9.0 and certain volume, Pb^{2+} reacts with dithizone solution whose color is blue-green, which can generate orange complex, so that the measured value of Pb^{2+} can be converted to easily measured mathematic data to build detection model for the determinator, and other metal ions do not interfere in the determination by adding the masking agents. The determinator designed includes the optical circuit part and electric circuit part. The optical circuit part consists of light source, optical fiber, and silicon detector, which is used to collect the optical signal. Optical module uses the 510 nm wavelength LED (light-emitting diode) with narrow band filter as the active light source, and optical fiber is the transmission channel to make sure the monochromatic light source gives the parallel and vertical light striking the detector. Additionally, a silicon photodetector is the optical detector. The optical part is aimed to detect the band transmittance. Electric circuit is designed to convert the light signal to electrical digital signal, amplify the signal, decrease the noises, data process and store, and real-time display and communication. The electric circuit includes microcontroller, LED drive circuit, detection circuit, communication circuit, keyboard circuit, and liquid crystal display circuit, and lithium-ion battery is used as power supply. PS0308 type photodiode with spectral response range 300-1100 nm converts the optical signal to electric signal and also effectively guarantees the linearity of the instrument. The system software is used to detect electric quantity, measure and manage data, and so on. All the connection parts are fixed together through the metal pieces to prevent deviation by the movement of light path. When the device has been installed, system performance is analyzed to assure the accuracy. Power consumption and anti-interference of the software and hardware are tested, also repetitive testing is done to verify the accuracy of the measurement. Experimental results show that decision coefficient of the predicted and the real concentration values in training set is 0.934, and the value is 0.822 2 in prediction set, and the detection range of determinator is 0.01-0.2 mg/L, indicating it can detect the Pb^{2+} with lower concentration. Relative standard deviation of Pb^{2+} concentration is less than 1.0%. The test results indicate that this determinator is simple to operate with satisfactory precision, accuracy, and repeatability, realizing the miniaturization of instrument and on-site rapid detection. At the same time, the determinator has simple and stable structure with low consumption. Based on the instrument, in the future work, the portable rapid detection of Pb^{2+} can be adapted to a variety of heavy metals in aqueous media with a low cost, low detection limits, and simple pre-treatment.

Keywords: water pollution; heavy metals; spectrometry; lead ion; colorimetry; determinator; fast detection