



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101907598 A

(43) 申请公布日 2010.12.08

(21) 申请号 201010225701.7

(22) 申请日 2010.07.14

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625  
号

(72) 发明人 徐国宝 张巍

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限  
公司 11227  
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

G01N 27/48(2006.01)

G01N 27/30(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种检测镉离子浓度的方法

(57) 摘要

本发明提供一种检测镉离子浓度的方法,包括:将待测溶液加入缓冲溶液得到混合溶液,使用三电极体系对所述混合溶液中的金属离子进行还原后氧化,根据镉离子的溶出伏安曲线得到混合溶液镉离子的浓度,所述三电极体系中的工作电极为钽电极。采用本发明提供的方法检测镉浓度具有成本低、无毒和操作简便的特点。

1. 一种检测镉离子浓度的方法,包括:

将待测溶液加入缓冲溶液得到混合溶液,使用三电极体系对所述混合溶液中的金属离子进行还原后氧化,根据镉离子的溶出伏安曲线得到混合溶液镉离子的浓度,所述三电极体系中的工作电极为钽电极。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括:将待测溶液进行检测前,将工作电极用1000目~1500目的砂纸进行打磨后清洗。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述工作电极的初始电位为 $-1.1\text{V} \sim -0.9\text{V}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述工作电极的终止电位为 $-0.7\text{V} \sim -0.5\text{V}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述缓冲溶液为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述三电极体系的参比电极为Ag/AgCl电极。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述三电极体系的对电极为玻碳电极。

## 一种检测镉离子浓度的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及重金属含量检测领域,特别涉及一种检测镉离子浓度的方法。

### 背景技术

[0002] 重金属镉是一种有害的环境污染物,并可通过食物链在生物体内富集。镉可通过破坏人体的免疫系统和神经系统对人体造成极大的危害,同时它还是致癌源。镉离子在血液中的含量超过每升 50 微克就会使人体急性中毒,甚至每升 5 微克的含量也会让人体慢性中毒。因此在环境和生物体中准确、快速的检测镉离子的浓度具有重要意义。

[0003] 现有的对镉离子浓度的检测主要通过原子吸收光谱、电感耦合等离子体-质谱联用等方法,但是此方法检测仪器价格昂贵、体积庞大并且使用复杂,限制了其应用范围。

### 发明内容

[0004] 为了解决以上技术问题,本发明提供一种成本较低、操作简单的检测镉含量的方法,包括:

[0005] 将待测溶液加入缓冲溶液得到混合溶液,使用三电极体系对所述混合溶液中的金属离子进行还原后氧化,根据镉离子的溶出伏安曲线得到混合溶液镉离子的浓度,所述三电极体系中的工作电极为钽电极。

[0006] 优选的,还包括:将待测溶液进行检测前,将工作电极用 1000 目~1500 目的砂纸进行打磨后清洗。

[0007] 优选的,所述工作电极的初始电位为  $-1.1\text{V} \sim -0.9\text{V}$ 。

[0008] 优选的,所述工作电极的终止电位为  $-0.7\text{V} \sim -0.5\text{V}$ 。

[0009] 优选的,所述缓冲溶液为  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-2}$  的醋酸-醋酸钠缓冲溶液。

[0010] 优选的,所述三电极体系的参比电极为 Ag/AgCl 电极。

[0011] 优选的,其特征在于,所述三电极体系的对电极为玻碳电极。

[0012] 本发明提供一种检测镉离子浓度的方法,该方法是采用电化学溶出伏安法,并且采用钽电极作为工作电极,相对于传统溶出伏安法使用的汞电极,钽电极具有如下优点:钽无毒,避免了因采用汞电极而导致的安全隐患;钽具有很高的析氢过电位,这使得仅在汞电极上才发生的化学反应也可以同样在钽电极上进行,并且在多种离子同时检测中具有良好应用前景;钽可作为本体电极,因而无需经过预沉积等预处理过程,简化了操作程序;钽具有优异的化学稳定性,与盐酸、浓硝酸以及王水均不起反应,适用范围广泛。相对于原子吸收光谱等检测方法,本发明提供的检测方法成本低、操作简单。因此,采用本发明提供的方法检测镉浓度具有成本低、无毒和操作简便的特点。

### 附图说明

[0013] 图 1 为本发明实施例提供的  $\text{Cd}^{2+}$  溶出伏安曲线;

[0014] 图 2 为本发明实施例提供的  $\text{Cd}^{2+}$  的标准工作曲线;

[0015] 图 3 为本发明实施例提供的待测溶液的溶出伏安曲线。

### 具体实施方式

[0016] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0017] 本发明实施例提供一种检测镉离子浓度的方法,包括:

[0018] 将待测溶液加入缓冲溶液得到混合溶液,使用三电极体系对所述混合溶液中金属离子进行还原后氧化,根据镉离子的溶出伏安曲线得到混合溶液镉离子的浓度,所述工作电极为钼电极。

[0019] 本发明是采用溶出伏安法对镉离子浓度进行检测,溶出伏安法是将电化学富集与测定方法有机地结合在一起的方法。这种方法是使被测定的物质在适当的条件下发生还原,然后改变电极的电位,使富集在该电极上的物质重新溶出,根据溶出过程中所得到的伏安曲线来进行定量分析。相对于原子吸收光谱等检测方法,溶出伏安法成本较低、操作简单。

[0020] 本发明选用钼电极作为工作电极,相对于传统的汞电极,钼无毒,避免了因采用汞电极而导致的安全隐患;钼具有很高的析氢过电位,这使得仅在汞电极上才发生的化学反应也可以同样在钼电极上进行,并且在多种离子同时检测中具有良好应用前景;钼可作为本体电极,因而无需经过预沉积等预处理过程,简化了操作程序;钼具有优异的化学稳定性,与盐酸、浓硝酸以及王水均不起反应,适用范围广泛。

[0021] 钼电极作为本体电极无需进行预沉积,使用前只需进行清洗即可,清洗方法可以为本领域技术人员熟知的方法,即在一定的清洗电位清洗 120s 左右,以除去电极上没有完全溶出的被测金属离子,以得到新鲜的电极表面。本发明人使用  $-0.30\text{V}$  至  $-0.26\text{V}$  清洗电位进行考察,结果表明在  $-0.28\text{V}$  清洗时得到的检测结果灵敏度最高,但是检测电流会随着检测次数逐渐增大,大约在第 10 次连续检测达到最大值,之后又下降,这说明清洗电极的过程在活化电极,如果以最大值作为结果那么每次不同溶液的检测都要检测 10 次,检测时间较长。经过多次实验证明,选用 1000 目~1500 目砂纸作为打磨电极的基质对钼电极进行打磨处理,检测的重现性较好,灵敏度较高。因此,为了缩短检测时间,简化操作流程,本发明优选 1000 目~1500 目的砂纸进行打磨后进行冲洗即可。

[0022] 按照本发明,缓冲溶液优选为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的醋酸-醋酸钠缓冲溶液,参比电极优选为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极,对电极优选为玻碳电极。

[0023] 镉离子浓度的测试过程具体可以为:先将已知镉离子浓度标准溶液用缓冲溶液稀释为不同浓度的标准溶液,将工作电极、参比电极和对电极分别固定在上述标准溶液进行溶出伏安检测,优选设定工作电极的初始电位为  $-1.1\text{V}$ ~ $-0.9\text{V}$ ,终止电位为  $-0.7\text{V}$ ~ $-0.5\text{V}$ ,富集电位为  $-1.5\text{V}$ ~ $-1.1\text{V}$ ,富集时间优选设为  $120\text{s}$ ~ $360\text{s}$ ,检测各标准溶液的  $\text{Cd}^{2+}$  溶出伏安曲线,根据此溶出伏安曲线得到  $\text{Cd}^{2+}$  的标准工作曲线,再根据此标准工作曲线得到电流和  $\text{Cd}^{2+}$  浓度的关系方程;

[0024] 将待测溶液用缓冲溶液稀释至一定体积后得到混合溶液,将工作电极、参比电极和对电极分别固定在上述混合溶液中进行电解,然后按照上述方法改变工作电极的电位,得到混合的溶出伏安曲线,根据其峰电流可在工作曲线对应的方程计算溶液的  $\text{Cd}^{2+}$  浓度,

进而推算出原待测溶液的  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。

[0025] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的检测镉离子浓度的方法进行描述。

[0026] 实施例 1

[0027] 测试仪器与试剂

[0028] 电化学工作站:上海辰华仪器有限公司提供,型号为 CHI830B;

[0029] 三电极系统:工作电极为直径 1mm 的钼电极,对电极为直径 3mm 的玻碳电极,参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极;

[0030] 缓冲溶液:pH 值为 4.5,  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  醋酸-醋酸钠缓冲溶液;

[0031] 标准储备溶液: $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  标准  $\text{Cd}^{2+}$  溶液;

[0032] 所用器皿使用前均用 5%  $\text{HNO}_3$  浸泡过夜、冲净、晾干备用;所用试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水。工作电极在每次测试前用 1200 目的砂纸进行打磨,并用去离子水冲洗,得到新鲜的电极表面。

[0033] 测定方法

[0034] 实验过程中,将标准储备溶液用缓冲溶液分别稀释为  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为  $20\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $60\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $140\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $200\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准溶液。

[0035] 将工作电极、参比电极和对电极分别固定在上述标准溶液中,设定初始电位  $-0.9\text{V}$ ,终止电位  $-0.6\text{V}$ ,富集电位  $-1.3\text{V}$ ,富集时间 300s,然后设置如下脉冲参数:电位增量 5mV,振幅 80mV,脉冲宽度 0.05s 采样宽度 0.0166667s,脉冲周期 0.2s,静置时间 15s,灵敏度  $10^{-6}$ 。测量并记录溶出伏安曲线,参见图 1 为  $\text{Cd}^{2+}$  溶出伏安曲线,图中曲线 a、b、c、d、e、f 曲线分别为  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为  $20\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $40\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $60\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $140\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $200\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准溶液溶出伏安曲线。由图可知  $\text{Cd}^{2+}$  的溶出峰为  $-0.78\text{V}$ ,根据  $\text{Cd}^{2+}$  溶出伏安曲线结果制得如图 2 所示的  $\text{Cd}^{2+}$  的标准工作曲线,由图得到线性方程: $i_p = 0.02704C - 0.94902$ ,式中  $i_p$  为电流,单位为  $\mu\text{A}$ ,C 为  $\text{Cd}^{2+}$  浓度,单位为  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,相对标准偏差为 0.975。由图可知在优化条件下,钼电极对  $\text{Cd}^{2+}$  的检测限是  $0.57\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,线性范围是  $20-200\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,十次连续检测的相对标准偏差是 2.56%。

[0036] 为了验证上述方程的准确性,将储备溶液用缓冲溶液稀释为  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为  $40\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的待测溶液,将待测溶液加入缓冲溶液中进行测试,参见图 3 所示为待测溶液的溶出伏安曲线,根据其峰电流可在工作曲线对应的方程计算待测溶液  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为  $45.83\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

[0037] 由上述结果可知,采用本发明提供的方法检测镉离子浓度,具有较高的灵敏度和准确度,并且成本低、无毒、操作简便。

[0038] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0039] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

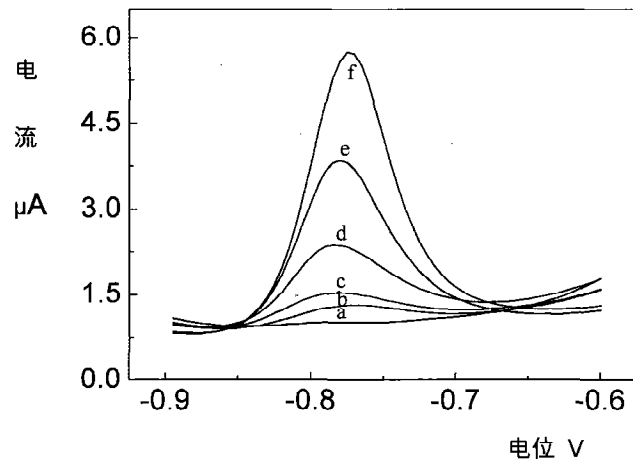


图 1

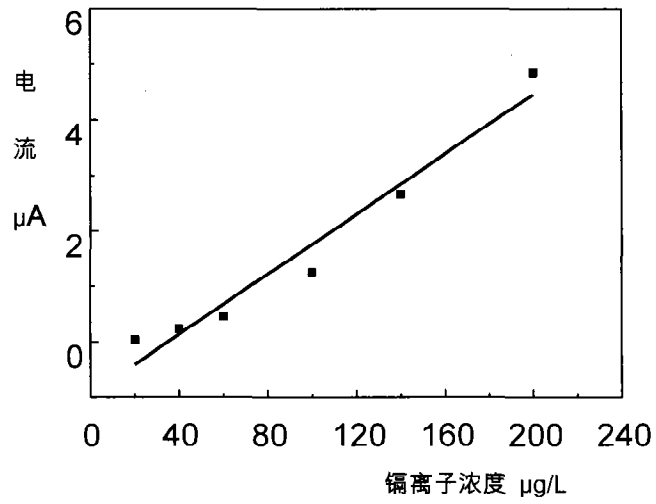


图 2

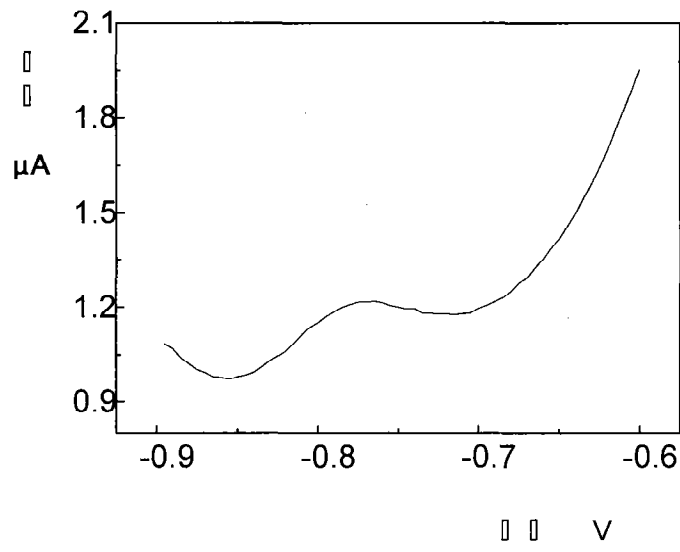


图 3