



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105466982 B

(45)授权公告日 2019.02.05

(21)申请号 201511028515.3

(22)申请日 2015.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105466982 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(73)专利权人 聚光科技(杭州)股份有限公司

地址 310052 浙江省杭州市滨江区滨安路760号

(72)发明人 徐义亮 褚衍龙 项光宏

(51)Int.Cl.

G01N 27/26(2006.01)

G01N 33/18(2006.01)

(56)对比文件

CN 101957336 A, 2011.01.26, 全文.

CN 104076083 A, 2014.10.01, 全文.

CN 104569455 A, 2015.04.29, 全文.

US 2011/0308942 A1, 2011.12.22, 全文.

EP 2484630 A1, 2012.08.08, 全文.

EP 2131189 A1, 2009.12.09, 全文.

Chih-Chio Yang 等. Precise blood lead analysis using a combined internal standard and standard addition approach with disposable screen-printed electrodes.《Analytical Biochemistry》.2005,第338卷

审查员 苗君叶

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

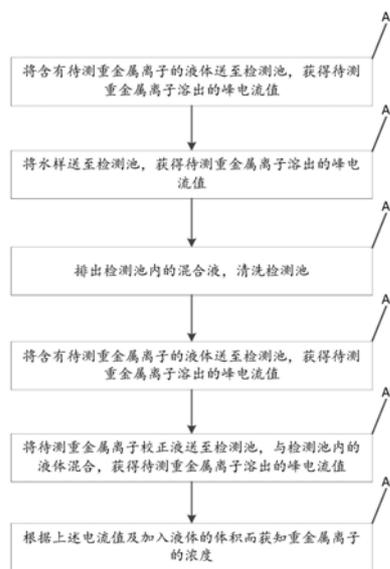
水中重金属检测方法

(57)摘要

本发明提供了水中重金属检测方法,所述水中重金属检测方法包括以下步骤:(A1)将体积为V₀的含有待测重金属离子的液体送至检测池,获得待测重金属离子溶出的峰电流值P₀₁; (A2)将体积为V₁的水样送至所述检测池,与所述检测池内的液体混合,获得待测重金属离子溶出的峰电流值P_s; (A3)排出所述检测池内的混合液,清洗所述检测池; (A4)将体积为V₀的含有待测重金属离子的液体送至检测池,获得待测重金属离子溶出的峰电流值P₀₂; (A5)将体积为V₁的待测重金属离子校正液送至所述检测池,与所述检测池内的液体混合,获得待测重金属离子溶出的峰电流值P_b; (A6)获得水样中待测重金属离子浓度C_s为:

$$C_s = C_b \cdot \frac{P_s(V_0 + V) - P_{01} \cdot V_0}{P_b(V_0 + V) - P_{02} \cdot V_0}$$
。本发明具有可靠

性高、监测精确等优点。



CN 105466982 B

1. 水中重金属检测方法,所述水中重金属检测方法包括以下步骤:

(A1) 将体积为 V_0 的含有待测重金属离子的液体送至检测池,获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_{01} ;

(A2) 将体积为 V_1 的水样送至所述检测池,与所述检测池内的液体混合,获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_s ;

(A3) 排出所述检测池内的混合液,清洗所述检测池;

(A4) 将体积为 V_0 的含有待测重金属离子的液体送至检测池,获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_{02} ;

(A5) 将体积为 V_1 的待测重金属离子校正液送至所述检测池,与所述检测池内的液体混合,获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_b ;

(A6) 获得水样中待测重金属离子浓度 C_s 为:
$$C_s = C_b \cdot \frac{P_s(V_0 + V_1) - P_{01} \cdot V_0}{P_b(V_0 + V_1) - P_{02} \cdot V_0}。$$

2. 根据权利要求1所述的水中重金属检测方法,其特征在于:步骤(A2)和步骤(A5)调换。

3. 根据权利要求1所述的水中重金属检测方法,其特征在于:在步骤(A1)、步骤(A4)中,加入的液体为电解液或电镀液。

4. 根据权利要求3所述的水中重金属检测方法,其特征在于:所述液体中加入有活性物质。

5. 根据权利要求4所述的水中重金属检测方法,其特征在于:待测重金属离子为铅、镉、铜或锌离子时,加入电镀液的活性物质为氯化物;待测重金属离子为汞离子时,加入电解液的活性物质是重铬酸盐。

6. 根据权利要求1所述的水中重金属检测方法,其特征在于:在重金属离子检测中,使用的工作电极、参比电极及辅助电极的端部均始终没入所述检测池内的溶液中。

7. 根据权利要求6所述的水中重金属检测方法,其特征在于:所述工作电极为玻碳工作电极或金盘工作电极。

水中重金属检测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及重金属检测,特别涉及水中重金属检测方法。

背景技术

[0002] 重金属是一类常见污染物,一旦进入水体,易通过生物富集和累积作用进入人体而造成组织器官损伤。目前,原子荧光、原子吸收光谱和电感耦合等离子体-质谱等仪器由于价格昂贵且操作不便,不适用于水质重金属的快速在线监测。基于阳极溶出伏安法在线监测仪,由于成本低、灵敏度高、抗干扰能力强和快速方便等特点,是未来应对水质重金属快速监测的重要手段之一。

[0003] 目前多数水质在线分析监测仪均采用校准曲线法和标准加入法进行待测物质的检测分析,如中国专利CN101563603A公开了改进的在线水分析,该专利中就使用上述方法并结合光敏工作电极实现水体化学需氧量的测量。中国专利CN102183668A公开了重金属在线分析仪,该专利中提出了5个测量周期后更新自动校准周期的模式,并使用统一的空白值和标准值计算样品检测值。然而,测定过程中的系统重金属残留必然会造成标准样和样品测量的空白值差异较大,根据同一空白值计算的最终结果偏差也相对较大。同时,基于阳极溶出伏安法工作电极的溶出信号受外部条件干扰较大,Jasinski等人已研究发现温度对玻碳工作电极的溶出信号影响显著。因此,测量和校准条件的不一致以及重金属残留必然会造成测定结果偏差较大。另外,工作电极暴露空气和镀膜表面形成甘汞时均会影响结果稳定性;分析汞和砷的金盘工作电极活性钝,溶出峰基线和信号不稳定且易发生漂移。

发明内容

[0004] 为了解决上述现有技术方案中的不足,本发明提供了一种准确、可靠性好的水中重金属检测方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 水中重金属检测方法,所述水中重金属检测方法包括以下步骤:

[0007] (A1) 将体积为 V_0 的含有待测重金属离子的液体送至检测池,获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_{01} ;

[0008] (A2) 将体积为 V_1 的水样送至所述检测池,与所述检测池内的液体混合,获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_s ;

[0009] (A3) 排出所述检测池内的混合液,清洗所述检测池;

[0010] (A4) 将体积为 V_0 的含有待测重金属离子的液体送至检测池,获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_{02} ;

[0011] (A5) 将体积为 V_1 的待测重金属离子校正液送至所述检测池,与所述检测池内的液体混合,获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_b ;

[0012] (A6) 获得水样中待测重金属离子浓度 C_s 为:
$$C_s = C_b \cdot \frac{P_s(V_0 + V_1) - P_{01} \cdot V_0}{P_b(V_0 + V_1) - P_{02} \cdot V_0}。$$

- [0013] 根据上述的水中重金属检测方法,可选地,步骤(A2)和步骤(A5)调换。
- [0014] 根据上述的水中重金属检测方法,优选地,在步骤(A1)、步骤(A4)中,加入的液体为电解液或电镀液。
- [0015] 根据上述的水中重金属检测方法,可选地,所述液体中加入有活性物质。
- [0016] 根据上述的水中重金属检测方法,优选地,待测重金属离子为铅、镉、铜或锌离子时,加入电镀液的活性物质为氯化物;待测重金属离子为汞离子时,加入电解液的活性物质是重铬酸盐。
- [0017] 根据上述的水中重金属检测方法,可选地,在重金属离子检测中,使用的工作电极、参比电极及辅助电极的端部均始终没入所述检测池内的溶液中。
- [0018] 根据上述的水中重金属检测方法,优选地,所述工作电极为玻碳工作电极或金盘工作电极。
- [0019] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果为:
- [0020] 1. 样品和校正液分析前均采用基底空白液的测量,有效解决因检测池和电极表面重金属残留而影响测量结果的问题;
- [0021] 2. 每个测量周期内均进行校正液的同步分析,即为实时校正,可一定程度解决因外界环境温度波动而影响测量结果的问题;
- [0022] 3. 电镀液或电解液中添加一定量的待测重金属离子,可将待测离子浓度提高至其线性检测区间,增加直线性和测量结果可信度;
- [0023] 4. 电镀液或电解液中添加一定量活性物质可提高工作电极电化学活性,增加溶出峰基线与峰形的稳定性,提高测量结果的可靠性;
- [0024] 5. 使工作电极的玻碳和金盘始终浸泡在溶液中,可有效防止镀膜表面因暴露空气中而遭受破坏,并能有效提高电极亲水性。

附图说明

[0025] 参照附图,本发明的公开内容将变得更易理解。本领域技术人员容易理解的是:这些附图仅仅用于举例说明本发明的技术方案,而并非意在对本发明的保护范围构成限制。图中:

[0026] 图1是根据本发明实施例的水中重金属检测方法的流程图。

具体实施方式

[0027] 图1和以下说明描述了本发明的可选实施方式以教导本领域技术人员如何实施和再现本发明。为了教导本发明技术方案,已简化或省略了一些常规方面。本领域技术人员应该理解源自这些实施方式的变型或替换将在本发明的范围内。本领域技术人员应该理解下述特征能够以各种方式组合以形成本发明的多个变型。由此,本发明并不局限于下述可选实施方式,而仅由权利要求和它们的等同物限定。

[0028] 实施例1:

[0029] 图1示意性地给出了本发明实施例的水中重金属检测方法的流程图,如图1所示,所述水中重金属检测方法包括以下步骤:

[0030] (A1) 将体积为 V_0 的含有待测重金属离子的液体送至检测池,获得待测重金属离子

溶出的峰电流值 P_{01} ；如待测重金属离子为铅、镉、铜或锌离子时，加入液体为电镀液，且该电镀液中还加入活性物质，如氯化物；如待测重金属离子为汞离子时，加入的液体为电解液，且该电解液中还加入活性物质，如重铬酸盐；

[0031] (A2) 将体积为 V_1 的水样送至所述检测池，与所述检测池内的液体混合，获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_s ；

[0032] (A3) 排出所述检测池内的混合液，清洗所述检测池；

[0033] (A4) 将体积为 V_0 的含有待测重金属离子的液体送至检测池，获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_{02} ；

[0034] (A5) 将体积为 V_1 的待测重金属离子校正液送至所述检测池，与所述检测池内的液体混合，获得待测重金属离子溶出的峰电流值 P_b ；

[0035] (A6) 获得水样中待测重金属离子浓度 C_s 为：
$$C_s = C_b \cdot \frac{P_s(V_0 + V_1) - P_{01} \cdot V_0}{P_b(V_0 + V_1) - P_{02} \cdot V_0}$$

[0036] 可选地，步骤(A2)和步骤(A5)调换。

[0037] 为了保护电极，进一步地，在重金属离子检测中，使用的工作电极、参比电极及辅助电极的端部均始终没入所述检测池内的溶液中。所述工作电极为玻碳工作电极或金盘工作电极。

[0038] 实施例2：

[0039] 根据本发明实施例1的水中重金属检测方法在水体中铅含量的测量的应用例。

[0040] 在该应用例中，工作电极使用玻碳工作电极，具体的检测方法包括以下步骤：

[0041] (B1) 电镀液配制：在分析天平上准确称取一定量无水乙酸钠(NaAc)和氯化钠(NaCl)于容量瓶中，并取一定体积的冰乙酸(HAc)于上述容量瓶后，加去离子水使固体完全溶解，再准确移取一定体积的汞标准溶液和铅标准溶液，用去离子水定容后即可；

[0042] (A1) 抽取一定体积的上述电镀液于检测池中，在富集电位 $-1.1V$ 、富集时间60s并搅拌下实现铅离子的富集，设置扫描范围为 $-0.9 \sim 0.35V$ ，采用阳极溶出法进行铅离子的溶出，并记录溶出峰信号，上述过程为零点测量；

[0043] (A2) 零点测量完成后，抽取一定体积的样品直接加入上述溶液中，设置与零点测量相同的电化学参数，富集溶出记录溶出峰信号，实现样品测量；

[0044] (A3) 样品测量完成后，抽出检测池中溶液并清洗检测池；

[0045] (A4) 按上述零点测量方法完成另一个零点的测量；

[0046] (A5) 在步骤(A4)基础上加入已知浓度的校正液进行电化学测量，富集溶出记录溶出峰信号，实现校正液测量；

[0047] (A6) 根据上述加入的溶液的体积及溶出峰电流值而获知水中铅离子浓度。

[0048] 实施例3：

[0049] 根据本发明实施例1的水中重金属检测方法在水体中镉含量的测量的应用例。

[0050] 在该应用例中，工作电极使用玻碳工作电极，具体的检测方法包括以下步骤：

[0051] (B1) 电镀液配制：在分析天平上准确称取一定量无水乙酸钠(NaAc)和氯化钠(NaCl)于容量瓶中，并取一定体积的冰乙酸(HAc)于上述容量瓶后，加去离子水使固体完全溶解，再准确移取一定体积的汞标准溶液和镉标准溶液，用去离子水定容后即可；

[0052] (A1) 抽取一定体积的上述电镀液于检测池中，在富集电位 $-1.1V$ 、富集时间60s并

搅拌下实现镉离子的富集,设置扫描范围为 $-0.9\sim 0.35\text{V}$,采用阳极溶出法进行镉离子的溶出,并记录溶出峰信号,上述过程为零点测量;

[0053] (A2) 零点测量完成后,抽取一定体积的样品直接加入上述溶液中,设置与零点测量相同的电化学参数,富集溶出记录溶出峰信号,实现样品测量;

[0054] (A3) 样品测量完成后,抽出检测池中溶液并清洗检测池;

[0055] (A4) 按上述零点测量方法完成另一个零点的测量;

[0056] (A5) 在步骤(A4)基础上加入已知浓度的校正液进行电化学测量,富集溶出记录溶出峰信号,实现校正液测量;

[0057] (A6) 根据上述加入的溶液的体积及溶出峰电流值而获知水中镉离子浓度。

[0058] 实施例4:

[0059] 根据本发明实施例1的水中重金属检测方法在水体中汞含量的测量的应用例。

[0060] 在该应用例中,工作电极使用金盘工作电极,具体的检测方法包括以下步骤:

[0061] (B1) 电解液配制:在分析天平上准确称取一定量氯化钾(KCl)和重铬酸盐于容量瓶中,加入去离子水使其完全溶解,再取一定量浓硝酸和汞标准溶液于容量瓶中,用去离子水稀释至标线,摇匀即可;

[0062] (A1) 抽取一定体积的上述电镀液于检测池中,在富集电位 0.2V 、富集时间 180s 并搅拌下实现汞离子的富集,设置扫描范围为 $0.2\sim 0.7\text{V}$,采用阳极溶出法进行汞离子的溶出,并记录溶出峰信号,上述过程为零点测量;

[0063] (A2) 在步骤(A1)基础上加入已知浓度的校正液进行电化学测量,富集溶出记录溶出峰信号,实现校正液测量;

[0064] (A3) 测量完成后,抽出检测池中溶液并清洗检测池;

[0065] (A4) 按上述零点测量方法完成另一个零点的测量;

[0066] (A5) 零点测量完成后,抽取一定体积的样品直接加入步骤(A4)的溶液中,设置与零点测量相同的电化学参数,富集溶出记录溶出峰信号,实现样品测量;

[0067] (A6) 根据上述加入的溶液的体积及溶出峰电流值而获知水中汞离子浓度。

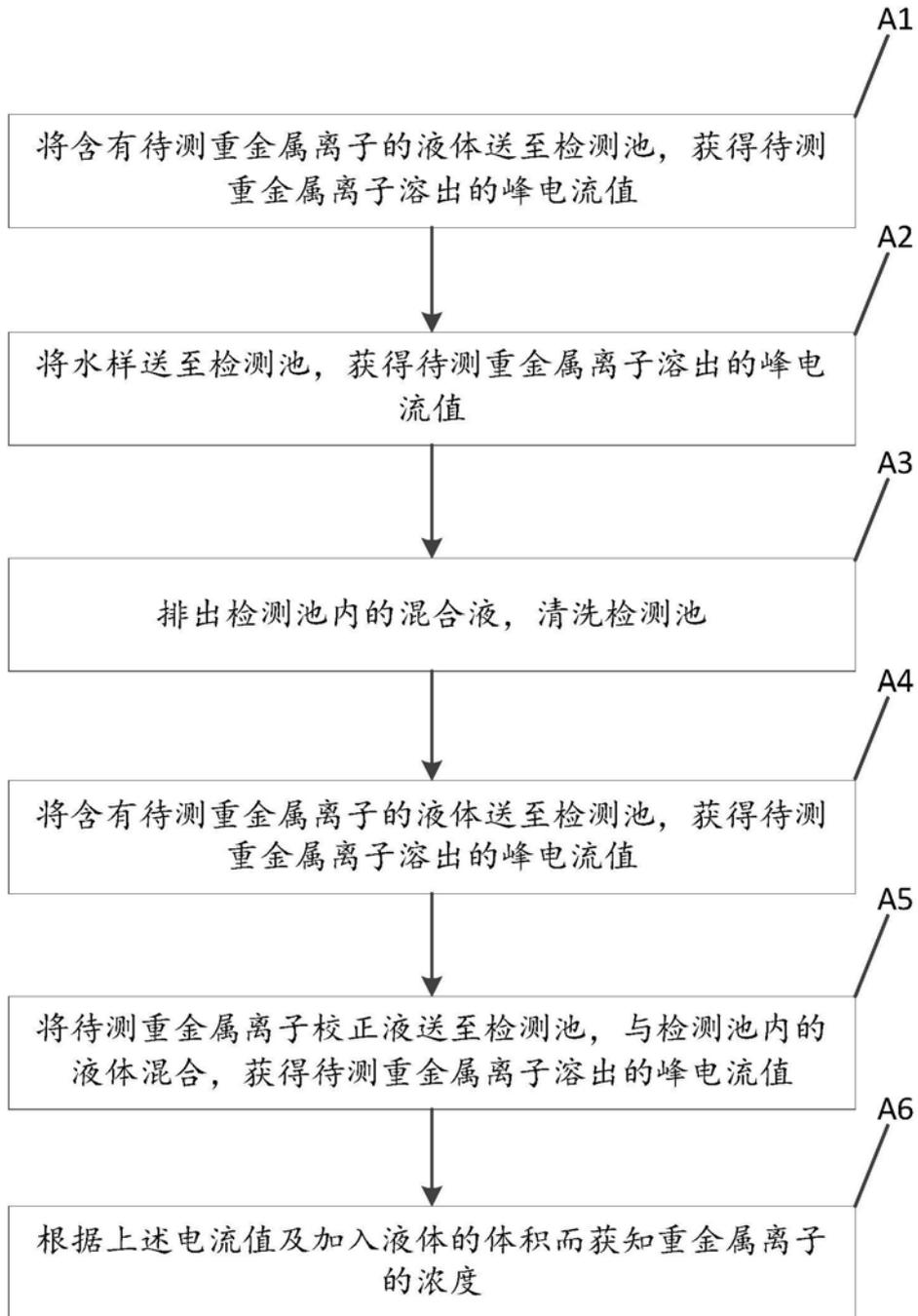


图1