

Nafion 复合铋膜电极构建及 Cd^{2+} 离子 高灵敏电化学检测

拉毛才让¹, 罗娟娟¹, 王 杨¹, 叶为春¹, 张俊丰², 刘承斌^{2,3}

(1. 兰州大学 化学化工学院, 兰州 730000; 2. 湘潭大学 环境与资源学院, 湘潭 411105;
3. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

[摘要] 本文旨在建立一种适用于环境水样 Cd^{2+} 离子灵敏检测的电化学分析方法。利用 Nafion 膜三维网状结构的优势, 采用电化学沉积法, 在玻碳电极 (GCE) 上制备 Nafion 复合 Bi 膜电极, 并优化 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度、沉积时间和 Nafion 液用量等参数, 以获取最优的 Bi 膜电极沉积条件。 Cd^{2+} 离子的电化学检测采用差分脉冲阳极溶出伏安法, 并优化 Cd^{2+} 离子的富集电位和富集时间、电解质类型等条件。实验结果表明, 电沉积 Bi 的最佳条件为 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 浓度 200 mg/L、沉积时间 100 s、Nafion 液用量 3 μL ; DPV 检测 Ca^{2+} 的最佳条件为富集时间 300 s, 富集电位 -1.2 V, 采用 pH 为 4.5 的 ABS 电解质溶液。在上述最佳条件下, 得到 DPV 检测 Ca^{2+} 的线性范围为 2 ~ 40 $\mu\text{g/L}$, 检出限为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。该电化学传感器用于分析环境水样中 Cd^{2+} 浓度, 回收率为 98.5% ~ 112.6%, 相对标准差均小于 10%; 标准加入法检测实验结果表明, 该检测方法测得地下水中 Cd^{2+} 离子含量与 ICP-AES 检测结果一致。该研究为开发低成本、高灵敏、高选择性的 Cd(II) 离子电化学传感器提供了新方法。

[关键词] 电化学传感器; 镉离子检测; 差分脉冲阳极溶出伏安法; 铋膜; 环境水样

[中图分类号] X824 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)01-0018-07

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.01.003

0 引言

重金属离子污染有很大的毒性和普遍存在性, 是水资源的重要污染源, 对环境和人体健康造成极大的危害^[1]。其中, Cd^{2+} 离子是毒性最强的重金属离子之一, 在人体内易蓄积, 严重损害肝肾功能, 被列为可致癌物^[2]。当前, Cd^{2+} 离子检测方法主要有原子吸收光谱法和电感耦合等离子质谱法等, 然而

这些方法需要昂贵的仪器设备以及进行复杂的样品前处理, 检测成本高, 难以满足常规现场检测需求^[3-4]。电化学检测方法拥有仪器简单价廉、操作便捷及灵敏度高的优势, 在 Cd^{2+} 离子检测应用上备受青睐。其中, 阳极溶出伏安法 (ASV) 包含预富集过程和溶出过程, 通过控制富集电位可选择性地富集金属离子, 通过控制溶出电位将富集的金属氧化为金属离子, 在 Cd^{2+} 离子检测上具有很高的灵敏度和选择性^[5-6]。

材料电极是获取优异检测性能的关键, 也是电化学传感器研究的热点和重点。由于金属 Bi 与金属离子易形成合金, 降低溶出峰电位, 提高检测的灵敏度, 因而金属 Bi 膜被广泛应用于电化学传感器的电极材料^[7-8]。然而, 传统的金属 Bi 膜是通过电化学沉积得到的, 其稳定性较差, 易脱落, 需要有结合力好、三维网络结构的支撑材料, 才能固定和稳定金属 Bi 纳米粒子。Nafion 聚合物具有化学性质稳定、水中溶解度小及化学惰性、耐腐蚀性等优点, 是一种优良的电极修饰材料; 同时 Nafion 膜具有三维网状结构, 可增强与负载金属的附着力, 有利于提高电极材料的稳定性^[9]。

[收稿日期] 2024-12-20

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2020YFC1807301)。

[作者简介] 拉毛才让(2000—), 女, 青海海西人, 硕士研究生, 主要研究方向为电分析化学。

[通信作者] 刘承斌(1975—), 男, 湖南衡阳人, 教授, 主要研究方向为环境污染控制与资源化。

[引用格式] 拉毛才让, 罗娟娟, 王杨, 等. Nafion 复合铋膜电极构建及 Cd^{2+} 离子高灵敏电化学检测[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(1): 18-24.

LAMA O Cairang, LUO Juanjuan, WANG Yang, et al. Preparation of nafion-coated bismuth film electrodes and sensitive detection of Cd^{2+} Ions[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 18-24.

本文采用滴涂法在玻碳(GCE)电极上制备三维网状结构 Nafion 膜,然后电沉积 Bi 膜,用于水样中 Cd²⁺ 离子的 ASV 检测。利用 Nafion 膜的选择渗透性,实现大小排阻、电荷排阻、极性排阻等效应,提高抗干扰能力;利用 Nafion 膜的三维网状结构,增强与 Bi 原子间的附着力,提高铋膜稳定性;利用 Bi 与待测 Cd²⁺ 离子形成金属合金,降低其他重金属离子的干扰。

1 试验部分

1.1 试验试剂

试验所使用的试剂名称、规格和生产厂家见表 1。

表 1 试验试剂

试剂名称	纯度	生产厂商
磷酸二氢钾	分析纯	天津市光复科技发展有限公司
盐酸	分析纯	成都市科隆化学有限公司
超纯水	超纯	使用 Millipore 净化系统
五水合物硝酸铋	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
Nafion 溶液	分析纯	Sigma-Aldrich
氯化钾	分析纯	天津市化学试剂六厂
铁氰化钾	分析纯	先化学试剂厂
抛光粉(α -Al ₂ O ₃)	化学纯	武汉高仕睿联科技有限公司
丙酮	分析纯	四川西陇科学有限公司
乙醇	分析纯	利安隆博华(天津)医药化学有限公司
醋酸盐缓冲液(HAc-NaAc)	分析纯	上海源叶生物科技有限公司

1.2 试验仪器

试验所使用的仪器名称、型号和生产厂家见表 2。

表 2 试验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电化学工作站	CHI 660E	中国上海辰华仪器有限公司
ICP-AES 光谱仪	Optima-4300DV	美国珀金埃尔默公司
电子分析天平	AUY220	日本岛津公司

1.3 电极材料的制备

1)取一支玻碳(GCE)电极,用 Al₂O₃ 抛光粉进行抛光处理,并在 0.1 M KCl + 5 mM K₃Fe(CN)₆ 溶液中进行循环伏安扫描,若还原峰电位与氧化峰电位之差小于 80 mV,则表明 GCE 电极处理好,可以用于电化学沉积。

2)将硝酸铋溶于 HAc-NaAc 缓冲液中,配制的溶液 Bi 浓度为 200 mg/L。

3)配制 0.5% 的 Nafion 水溶液。

4)GCE 电极先用去离子水进行冲洗,然后用水和乙醇(1:1)超声清洗两遍。用洗耳球吹去大水泽后(电极表面干燥),立即在抛光后的电极表面滴 3 μ L 浓度为 0.5% 的 Nafion 水溶液,在室温下自然干燥(冬天干燥 0.5 h 左右)。

5)干燥后应及时进行下一步镀铋膜。采用恒电位法($i-t$ 曲线)在 Nafion 膜上镀铋,在上述镀铋溶液中开展电化学沉积镀铋,沉积电位为 -0.6 V,沉积时间为 100 s。

1.4 Cd²⁺ 离子的 ASV 检测

Cd²⁺ 离子的电化学检测采用 ASV 法中的 DPV 法。在室温下进行预富集,富集电位选择 -1.2 V,富集时间为 100 s,静止时间为 20 s,电位扫描范围为 -1 ~ -0.3 V,电位增量为 8 mV,振幅为 50 mV,脉冲宽度为 0.05 s,电解质溶液为 0.2 M HAc-NaAc 缓冲液(pH=4.5)。环境水样采集后,采用 0.22 μ m 水滤膜过滤,以除去各种沉淀物。所有电化学实验以 GCE 电极或其修饰电极为工作电极(直径 3 mm),以 Ag/AgCl 为参比电极,以 Pt 丝(约 5 cm)为辅助电极。

2 结果与讨论

2.1 电沉积 Bi 的条件优化

由于 Bi³⁺/Bi 的标准电极电势为 0.308 V,利用电化学还原可实现金属 Bi 的沉积^[10]。首先考察电沉积 Bi 时 Bi(NO₃)₃ 溶液浓度对 DPV 检测 Cd²⁺ 性能的影响。图 1(a) 为不同 Bi(NO₃)₃ 溶液浓度(50 ~ 500 mg/L)的 DPV 图。从图 1(a) 中可清晰看到 Cd²⁺ 溶出峰在 -0.8 V 附近。铋膜作为检测过程中最为关键的条件,其在 GCE 上的沉积厚度、沉积形貌都会影响到 GCE 检出限以及灵敏度等性质,这其中铋离子沉积时间也是决定沉积厚度和形貌的重要因素。由图 1(a) 可知,随着 Bi(NO₃)₃ 溶液浓度的增加,电极表面生成越来越多的 BiNPs,由于 BiNPs 可以吸附 Cd²⁺,从而加快金属单质的溶出,峰电流值增大。从溶出峰电流强度来看(图 1(b)),当 Bi(NO₃)₃ 溶液浓度为 200 mg/L 时,对应溶出峰电流最大,但继续增大铋的加入量时,由于 BiNPs 导电性差,过多的 BiNPs 会阻碍电子传递,因此检测信号下降^[13]。综上所述,选择最佳 Bi(NO₃)₃ 溶液浓

度为 200 mg/L。

然后优化了电沉积 Bi 的沉积时间,结果如图 2 所示。随着沉积时间的增加,峰电流值逐渐变大,沉积时间为 100 s 时峰电流值达到最大,再继续沉积,电极表面容易生成多层膜,会使峰电流值降低^[11]。从图 2(a) 和图 2(b) 可以看出,当沉积时间为 100 s 时,Cd²⁺ 溶出峰电流值为最佳。

尽管 Nafion 膜的比表面积大,但其导电性差,因此适量的 Nafion 液是必要的。Nafion 膜的厚度会

影响到离子的传播速度以及传播路径,继而影响到电极的灵敏度和检出限。以裸 GCE 电极作对比,分别在 GCE 上滴加 1 μL、2 μL、3 μL、4 μL、5 μL 的 0.5% Nafion 水溶液,得到不同 Nafion 滴加液量所对应的 DPV 图和峰电流变化曲线(图 3(a)、3(b))。从图 3(a)、3(b) 可以看出,随着 Nafion 量的增加,电信号呈先升高后降低的趋势。因此,电沉积 Bi 膜所选择 Bi(NO₃)₃ 溶液浓度为 200 mg/L,电沉积时间为 100 s,Nafion 液滴加量为 3 μL。

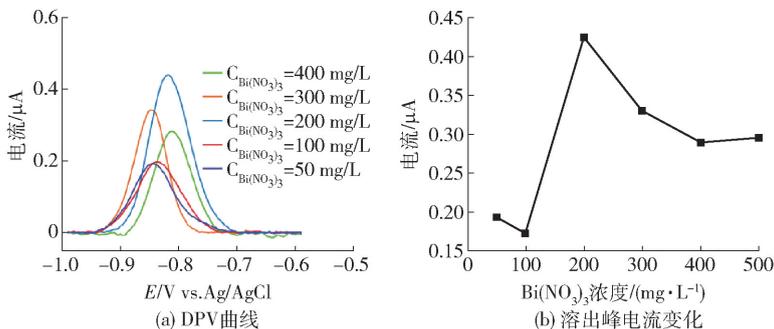


图 1 Bi(NO₃)₃ 浓度对 DPV 检测的影响

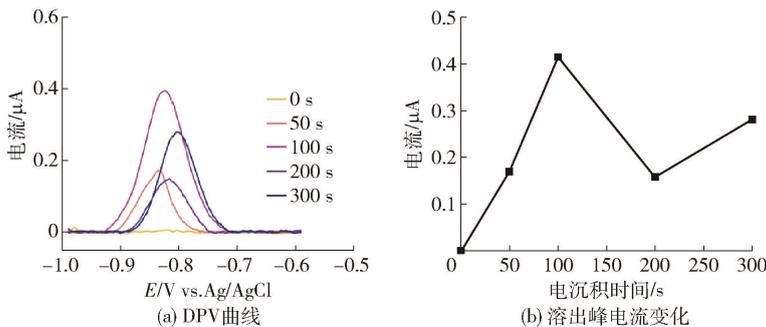


图 2 电沉积时间对 DPV 检测的影响

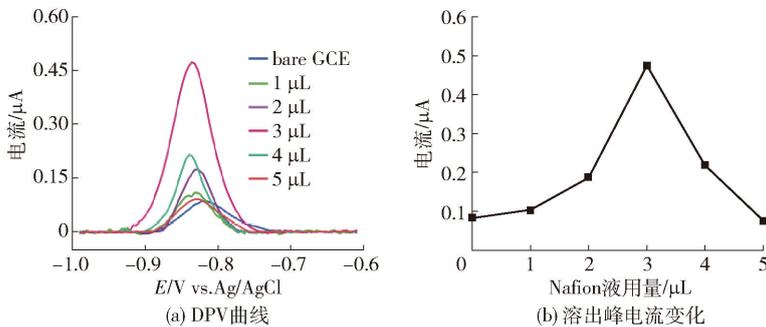


图 3 Nafion 液用量对 DPV 检测的影响

2.2 DPV 检测 Cd²⁺ 的条件优化

在 ASV 检测中,通过控制好电沉积这个步骤来提高传感器灵敏度是一种简单有效的方法。沉积电位对溶出峰的电流值存在较大的影响。针对 Cd²⁺ 离子的富集条件,开展了富集电位和富集时间的条件优化工作。

首先,保持所用溶液体积相同,仅改变沉积电位(-0.6 V, -0.8 V, -1.0 V, -1.2 V, -1.4 V),在相同浓度镉离子条件下,探究不同沉积电位对检测 Cd²⁺ (10 μg/L) 的影响。图 4(a) 为不同富集电位下的 DPV 曲线图,图 4(b) 为溶出峰电流值与富集电位的关系图。对于 Cd²⁺,当沉积电位由 -0.8 V 逐

渐变负时,氧化峰电流相对增大。这是因为当电位较高时,重金属离子的还原不完全。但观察发现,如果电位进一步降低,沉积电位越接近析氢电位,峰电流相对减小,原因是出现了少量气泡,导致修饰电极不稳定^[12]。从图4(b)中可知,最佳富集电位为 -1.2 V 。

采用相同方法,改变沉积时间为 100 s 、 200 s 、

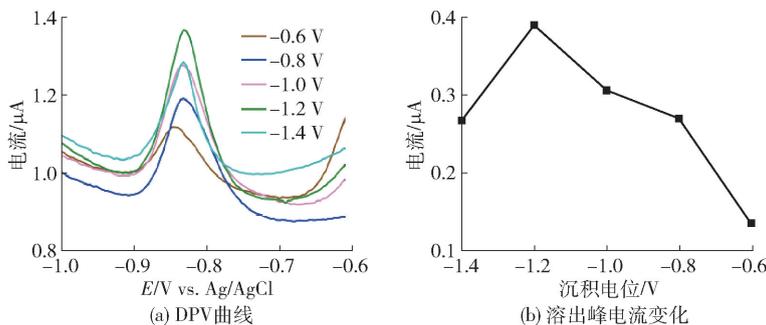


图4 沉积电位对DPV检测的影响

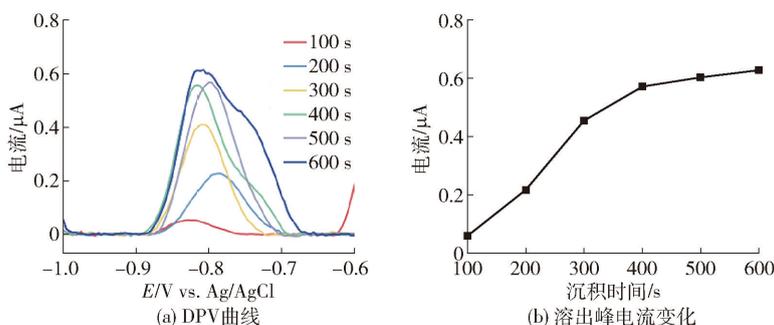


图5 沉积时间对DPV检测的影响

采用阳极溶出伏安法检测 Cd^{2+} 离子时,电解质溶液的不同对 Cd^{2+} 的溶出峰有不同的影响。因此,在上述最佳实验条件下,对比了三种不同电解质条件下的DPV响应。本次优化使用的三种支持电解质为磷酸盐缓冲体系(PBS)、醋酸盐缓冲体系(ABS)和HCl体系。由图6可知,ABS缓冲溶液作为支持电解质,对 Cd^{2+} 的溶出响应信号更为明显,电流更大,效果最佳。不同电解质的溶出峰存在较

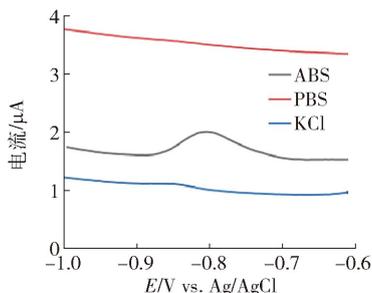


图6 电解质溶液类型对DPV检测的影响

300 s 、 500 s 、 600 s ,如图5(a)、5(b)所示。由图5可知,随着时间的增长,由于电极上更多的金属离子被还原成单质,峰电流值逐渐增加;但是当富集时间超过 300 s 时,由于随着沉积时间的延长,大量的 Cd^{2+} 沉积在修饰电极表面,电极表面的活性位点饱和,峰电流值增加趋势变慢^[12]。综上所述,考虑到检测灵敏度及时间效率问题,选择 300 s 作为最佳富集时间。

大差异,只有ABS缓冲溶液出现明显的 Cd^{2+} 离子溶出峰。当ABS溶液pH过低时,溶液含有更多的氢离子,在富集时会析氢阻碍电极表面 Cd^{2+} 的还原;如果pH过高,则会导致 Cd^{2+} 水解影响检测效果,因此选择ABS溶液的pH值为 4.5 ^[13]。

2.3 DPV检测 Cd^{2+} 的线性范围、检出限及抗干扰性分析

在上述最优检测条件下,开展了 Cd^{2+} 离子的DPV检测工作。支持电解质溶液(ABS)中不同浓度 Cd^{2+} 离子所对应的DPV曲线如图7(a)所示,峰电流与 Cd^{2+} 离子浓度的关系如图7(b)所示。由图7可知,峰电流与 Cd^{2+} 离子浓度呈线性关系,线性方程表达为: $I_p = 0.114 \times C_{(\text{Cd}^{2+})} - 0.371$, $R^2 = 0.987$; Cd^{2+} 离子浓度范围为 $2 \sim 40\ \mu\text{g/L}$,检测定量限(LOQ)为 $2\ \mu\text{g/L}$,根据 S/N (信噪比) $= 3$,检出限(LOD)为 $0.5\ \mu\text{g/L}$ 。国家针对饮用水中 Cd^{2+} 离子最大允许含量为 $10\ \mu\text{g/L}$,显然,本文的 Cd^{2+} 离子电

化学检测很好地满足了日常检测需求。在含有 10 $\mu\text{g/L}$ Cd^{2+} 离子的标准溶液中加入浓度为 Cd^{2+} 浓度 100 倍的干扰离子 (达 1 mg/L), 结果如图 7(c) 所示。由图 7(c) 可知, 绝大部分离子对 Cd^{2+} 检测不存

在干扰, 但 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 会产生明显的干扰。这可能是因为 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 对电极基质产生干扰, 相关文献报告类似现象^[14-15]。因此, 对于含有高浓度 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的水样, 在检测前需要进行一定的预处理。

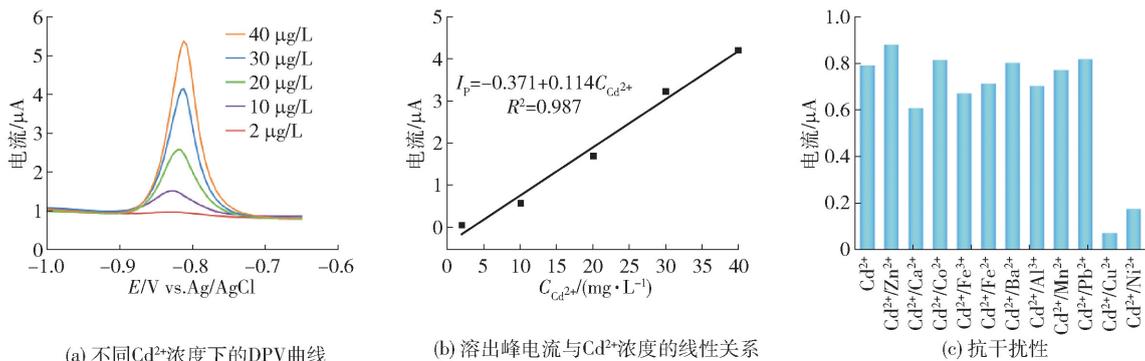


图 7 定量检测 Cd^{2+} 离子

2.4 电极重复性检测

采用 1.3 中所述电极制作办法重新制作 Nafion 铋膜电极, 检测 Cd^{2+} 浓度 (20 $\mu\text{g/L}$), 重复进行 4 ~ 5 次, 通过电化学检测信号, 确定电极使用次数对检测 Cd^{2+} 的影响, 结果如图 8 所示。

检测, 无论是自来水样还是地下水样, 都没有检测到 Cd^{2+} 离子。为确认线性工作曲线的可靠性, 通过加标回收方法计算该检测方法的回收率。如表 3 所示, 对所加入的三种镉浓度 (5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$), 回收率均在 98.5% ~ 112.6%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 10%, 因此, 采用该方法具有满意的检测结果。

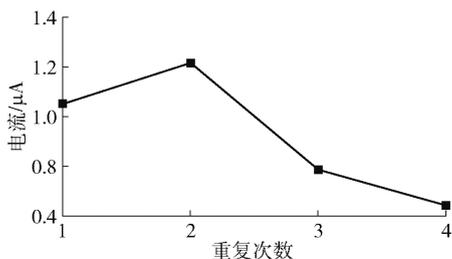


图 8 电极材料经不同检测次数所对应的溶出峰电流稳定性

通过图 8 可以明显看到, Nafion 复合 Bi 膜电极检测 Cd^{2+} 的第一次峰电流相较于第二次低约 10%, 这可能是电极未能进行良好的再生所致。第二次检测时信号达到最好, 之后随着检测次数增加, 峰值电流逐渐降低, 可能是因为随着检测次数增加, Bi 逐渐被溶出。因此, 实验过程中检测结果应当选择前几次测试。此外, 可在检测溶液中加入少量 Bi^{3+} , 作为同位镀 Bi, 以便提高工作电极的稳定性。

2.5 环境水样中的检测应用

采用 ABS 缓冲液, 以 1:1 (体积比) 比例稀释实验室自来水样和地下水样, 在稀释液中分别加入镉标液, 使镉离子浓度分别为 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、30 $\mu\text{g/L}$ (体积均为 10 mL), 利用 DPV 测出的镉溶出峰信号强度代入 2.3 的标准曲线的线性关系中, 计算实际的镉浓度。

根据上述线性工作曲线, 对水样 Cd^{2+} 浓度进行

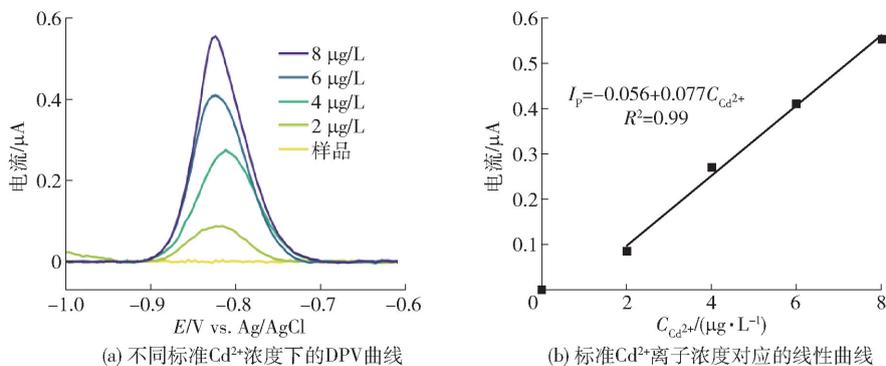
表 3 电化学检测环境水样中 Cd^{2+} 浓度的回收率

样品来源	添加浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	实测浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/ %	标准偏差/ %
自来水	5	5.15	103.9	9.1
	10	11.26	112.6	8.9
	30	30.06	100.2	3.4
地下水	5	5.12	100.2	7.9
	10	10.61	106.2	9.9
	30	29.56	98.5	5.4

另外, 采用标准加入法, 检测了实际地下水中 Cd^{2+} 离子含量。在水样中分别加入 2 $\mu\text{g/L}$ 、4 $\mu\text{g/L}$ 、6 $\mu\text{g/L}$ 及 8 $\mu\text{g/L}$ 的标准 Cd^{2+} 离子量, 得到相应的 DPV 曲线 (图 9(a)), 通过外推得到水样中 Cd^{2+} 离子含量为 0.73 $\mu\text{g/L}$ (图 9(b))。同样的水样, 采用 ICP-AES 检测, Cd^{2+} 离子含量为 0.62 $\mu\text{g/L}$ 。考虑到 Cd^{2+} 离子含量为微量, 该检测结果是可靠的。

3 结论

本文利用 Nafion 膜的三维网状结构, 在 GCE 电极上采用电化学沉积法得到 Nafion/Bi 膜电极, 并将该电极用于水样中 Cd^{2+} 离子含量的 DPV 检测。通

图9 标准加入法定量实际水样中Cd²⁺离子

过对实验条件进行系统优化,包括电沉积溶液中Bi(NO₃)₃浓度、电沉积Bi的沉积时间、Nafion液用量以及DPV中富集时间、富集电位和电解质类型等条件。最终优化条件为:Bi(NO₃)₃浓度为200 mg/L、Bi的沉积时间为100 s、Nafion液用量为3 μL、DPV富集时间300 s、富集电位-1.2 V和ABS电解质溶液pH为4.5。在此最佳条件下,得到Cd²⁺离子的线性工作曲线,线性范围为2~40 μg/L,LOD为0.5 μg/L。采用标准加入法,测得实际地下水中Cd²⁺离子含量与ICP-AES结果一致,说明Nafion/Bi膜电极检测Cd²⁺浓度方法可行,有望在实际ASV检测仪器中应用。

【参考文献】

[1] CUCIUREAN C I, SIDOR C G, CAMARERO J J, et al. Detecting changes in industrial pollution by analyzing heavy metal concentrations in tree-ring wood from Romanian conifer forests [J]. *Environmental Research*, 2024, 252:118884.

[2] FU K, SUN H, CHEN X, et al. Computer-aided design and construction of a novel electro-responsive ion-imprinted sensor for the individual/simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) in water environments [J]. *Food Chemistry*, 2025, 465: 142052.

[3] VERMA P, KALRA N, VERMA S. Advancement in sensory identification of heavy metal contamination in water: A review on progression from spectroscopic analytical techniques to handheld sensors [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 205: 111293.

[4] 杨敏, 郭中龙, 闫翠勤, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定阿普米司特片中7种杂质元素 [J]. *化学分析计量*, 2023, 32(11): 22-25.

[5] CAI R L, YAN Y, YANG Z, et al. Mesoporous amorphous PdP nanoparticles supported on reduced graphene

oxide for voltammetric analysis of trace Hg(II) in environmental water sample [J]. *Microchemical Journal*, 2025, 209: 112637.

[6] YANG Y, HUANG Y, LUO H, et al. Review-ion interference and elimination in electrochemical detection of heavy metals using anodic stripping voltammetry [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(5): 057507.

[7] XU H, ZENG L, HUANG D, et al. A Nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes [J]. *Food Chemistry* 2008, 109: 834-839.

[8] 丁可武, 代莉莉, 黄迪惠, 等. 基于Bi-Co-BTC电化学传感器检测食品中Zn²⁺ Cd²⁺ Pb²⁺含量 [J]. *食品与机械*, 2023, 39(9): 50-56.

[9] SZENTIMAY M N, MARTIN C R. Ion-exchange selectivity of Nafion films on electrode surfaces [J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56(11): 1898-1902.

[10] CHANG C, YANG S, LI J, et al. Efficient preparation of metallic bismuth from pressure-leaching residue of bismuth sulfide concentrate [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2024, 12(47): 17357-17371.

[11] 崔帆, 赵莹, 王爽, 等. 铋纳米粒子/花状碳球电化学传感器的构建及葛根中重金属的检测研究 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2023, 40(6): 745-752.

[12] 阎宏遥. 基于铋MOFs纳米电极材料设计及重金属电化学传感性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2023.

[13] 樊燕, 何帆, 衷友泉. 基于纳米复合材料的电化学传感器检测水中的Cd(II) [J]. *食品安全导刊*, 2022(3): 116-122.

[14] SINGHA S, NUMAN A, ZHAN Y, et al. A novel highly efficient and ultrasensitive electrochemical detection of toxic mercury(II) ions in canned tuna fish and tap water based on a copper metalorganic framework [J].

- Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123042.
- [15] KARAZAN Z M, ROUSHANI M. Selective determination of cadmium and lead ions in different food samples by poly (riboflavin)/carbon black-modified glassy carbon electrode [J]. Food Chemistry, 2023, 423: 136283.

Preparation of Nafion-Coated Bismuth Film Electrodes and Sensitive Detection of Cd^{2+} Ions

LAMA O Cairang¹, LUO Juanjuan¹, WANG Yang¹, YE Weichun¹, ZHANG Junfeng², LIU Chengbin^{2,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Aim of this study was to establish an electrochemical method for sensitive detection of Cd^{2+} ions in environmental water samples. Utilizing the advantages of Nafion films with three dimensional networks, Nafion-coated bismuth film electrodes on glassy carbon electrode (GCE) were obtained via electrodeposition. The electrodeposition conditions like the $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ concentration, electrodeposition time and the coated Nafion volume were systematically optimized. The electrochemical detection of Cd^{2+} ions was carried out by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), and the enrichment potential and time of Cd^{2+} ions, electrolyte type and other conditions were optimized. The experimental results show that the optimum conditions for electrodeposition of Bi are as follows: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ concentration of 200 mg/L, deposition time of 100 s, Nafion solution dosage of 3 μL ; the optimum conditions for the detection of Ca^{2+} by DPV are as follows: the enrichment time is 300 s, the enrichment potential is -1.2 V, and the ABS electrolyte solution with pH of 4.5 is used. Under the above optimal conditions, the linear range of DPV detection of Ca^{2+} is 2 ~ 40 $\mu\text{g/L}$, and the detection limit is 0.5 $\mu\text{g/L}$. The electrochemical sensor was successfully used to analyze the concentration of Cd^{2+} in environmental water samples, holding the recoveries from 98.5% to 112.6% and the relative standard deviation less than 10%. Further detection results from standard addition method confirmed the reliability, which were agreed with the detection data by using ICP-AES method. This study provides a novel approach for exploring electrochemical sensors for Cd^{2+} ions with low cost, high sensitivity and selectivity.

Key words: electrochemical sensor; detection of Cd^{2+} ions; differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV); bismuth film; environmental water samples