

# 镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜 电极的制备及电分析测定铅

方利, 段德良\*, 鲁建丽, 吕政富, 武云, 曹秋娥, 王家强

(云南大学化学科学与工程学院 自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091)

**摘要:** 在镧离子掺杂类普鲁士蓝(La-PB)修饰的玻璃碳电极表面电沉积汞膜, 制备了一种新型化学修饰复合汞膜电极 La-PB/MFE/GC; 研究了修饰层厚度、镀汞方式和汞膜成长过程对复合汞膜形成的影响; 并以  $\text{Pb}^{2+}$  为探针离子, 对镧、钆离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极和常规玻璃碳汞膜电极的汞膜稳定性和金属离子的溶出伏安行为等进行了对比研究; 同时, 应用该电极结合示差脉冲阳极溶出伏安法对实际水样中微量  $\text{Pb}^{2+}$  的质量浓度进行了测定. 结果表明,  $\text{Pb}^{2+}$  在该复合汞膜电极上的阳极溶出氧化峰电流在  $4.82 \times 10^{-9} \sim 4.82 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  范围有良好的线性关系 ( $r=0.9955$ ,  $n=13$ ), 检出限为  $9.06 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ , RSD 值为 2.6%, 加标回收率为 97%~102%, 可用于实际样品的测定.

**关键词:** 复合汞膜电极; 类普鲁士蓝; 镧离子掺杂; 溶出分析特性; 铅

中图分类号: O657.1; TQ460.72 文献标识码: A 文章编号: 1674-5639(2012)03-0023-05

## Preparation of the Composite Mercury Film Electrode Modified with Prussian Blue Analogue Doped with lanthanum Ion and its Electroanalysis of Lead

FANG Li, DUAN De-liang, LU Jian-li, LU Zheng-fu, WU Yun, CAO Qiu-e, WANG Jia-qiang

(Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Yunnan Kunming 650091, China)

**Abstract:** A novel composite mercury film electrode modified with lanthanum-doped Prussian blue analogue (La-PB) (La-PB/MFE/GC) was prepared by electrodepositing mercury film on the La-PB film with glassy carbon electrode. The effect of La-PB film thickness, mercury electrodeposition mode and mercury film growing procedure for building composite mercury film electrode were discussed. Mercury film's stability and voltametric behavior were contrastively studied of La-PB/MFE/GC and MFE/GC using  $\text{Pb}^{2+}$  as probe ions. Using this electrode by anodic stripping differential pulse voltammetry to determine trace  $\text{Pb}^{2+}$ . The area of peak current and lead(II) concentration had a good linearity relationship in range of  $4.82 \times 10^{-9} \sim 4.82 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  ( $r=0.9955$ ,  $n=13$ ), with detection limit was  $9.06 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$  ( $S/N=3$ ) and RSD was 2.6% and recovery was 97%—102%. This method can be used to determine the concentration of lead for the real samples.

**Key words:** chemical modified electrode; Prussian blue analogue; composite mercury film electrode; anodic stripping performance; lead

汞膜电极(MFE)对氢有较高的过电位、突出的电化学特性,迄今汞膜电极仍被广泛地应用在负电位区间的电位窗宽,可与许多金属生成汞齐等用于环境样品中定量检测痕量、超痕量重金属离子及有电氧化还原特性的生物物质<sup>[1]</sup>. 玻璃碳汞膜电极(GC/MFE)或金属汞膜电极表面上的汞常由于不同的分布状态,膜上负载的汞量会随着测定次数增加而损耗,影响测定数据的重复性和分析结果的重现性<sup>[2]</sup>. 尝试以不同的方法改进汞膜的组装,构建化学修饰型复合汞膜电极并用于痕量重金属的溶出法测定,以多核氰桥无机导电聚合物为内膜修饰层的复合汞膜电极是有效的手段之一. 无机多核过渡金属氰桥化化合物的类普鲁士蓝(PB)材料以其包含  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  优良电子传递能力的氧化还原电子对,同

时有类似于有机聚合物的三维网状结构、化学稳定性好、制备简单和成本低的特点<sup>[3-7]</sup>.

拟以玻璃碳基电极(GC)为基底,分别制备镧离子和钆离子掺杂类普鲁士蓝修饰的复合汞膜电极,并直接在基底表面镀汞膜(GC/MFE)对比,期能筛选出稳定性、灵敏度以及抗有机共存物污染能力得到明显改善,可应用于微量  $\text{Pb}^{2+}$  测定的新型复合汞膜电极.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

#### 1.1.1 仪器

Metrohm 797 伏安极谱仪; KQ 250B 型超声波清洗器; pH5 25 酸度计.

检测采用三电极系统: 对应选用 GC/MFE、镧离子

收稿日期: 2012-05-14

基金项目: 云南省应用基础研究基金资助项目(2011FZ011)

作者简介: 方利(1990—),男,江西吉安人,硕士研究生,主要从事电分析化学研究.

通讯作者: 段德良(1971—),男,云南腾冲人,高级实验师,博士,主要从事电分析和电催化研究. E-mail: dlduan@ynu.edu.cn

和钴离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极(GC/La-PB/MFE 和 GC/Co-PB/MFE) 为工作电极; 铂电极为对电极; Ag/AgCl( 参比液为 3.0 mol/L 氯化钾) 为参比电极。

### 1.1.2 试剂

硝酸、盐酸、硝酸镧( 氧化镧质量分数在 45% 以上)、硝酸钴、铁氰化钾、邻苯二甲酸氢钾、氯化铁、氮气, 其它所用试剂均为分析纯。

$Pb^{2+}$  标准储备液: 为  $4.82 \times 10^{-5}$  mol/L; 镀汞液: 量取 1.0 mL 的  $1 \times 10^{-3}$  mol/L  $HgCl_2$ , 1.0 mL 的 0.1 mol/L 的 KCl 溶液, 用 0.10 mol/L  $NH_4Cl$  溶液稀释至 50.0 mL, 且用 0.1 mol/L HCl 调 pH 至 2.0; 修饰液: 0.1 mol/L  $K_2SO_4$  (pH=3.0) 的硫酸钾溶液; 封尾液: 配置 7.5 mL 0.1 mol/L KCl + 1.0 mL  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L KSCN + 0.5 mL 0.1 mol/L HCl (pH=2.4) 溶液, 浸润时间 8 min。

实验用水为超纯水; 电解杯及所有玻璃杯均用超纯水洗净备用; 每次电化学实验时, 预通  $N_2$  气 5 min 后再进行测量, 所有实验均在室温下进行。

### 1.2 裸玻碳电极的预处理

裸玻碳电极以金相砂纸(W5(06), CW2000) 上两次打磨后, 再用超纯水浸泡、放入超声清洗器中超声 3 min 以上。

### 1.3 镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极的制备

以新配制的 0.01 mol/L  $K_3Fe(CN)_6$  + 0.01 mol/L  $FeCl_3$  + 0.01 mol/L 邻苯二甲酸氢钾 + 0.02 mol/L  $La^{3+}$  (称取硝酸镧样品 0.2896 g) 的混合溶液( $V=20.0$  mL, pH=2.6) 中, 对预处理好的玻碳电极先行制备镧离子掺杂类普鲁士蓝底膜, 即将电极置于溶液中, 以 50 mV/s 的扫描速率于 0 ~ 1.05 V 电位范围内扫描 5 圈成膜。再将该电极置入 0.10 mol/L  $K_2SO_4$  (pH=3.0) 溶液中以 50 mV/s 的扫描速率于 0 ~ 1.05 V 电位范围内扫描, 使氧化峰和还原峰的峰型更加尖锐且对称, 氧化峰和还原峰的电位值彼此更加靠近, 用水冲洗、晾干, 即制备好 La-PB 底膜。

制备好 La-PB 底膜在 1.0 mL  $1 \times 10^{-5}$  mol/L KSCN + 7.5 mL 0.1 mol/L KCl + 0.5 mL 0.1 mol/L HCl (pH=2.4) 混合溶液中(简称封尾液) 浸润 8 min 后, 取出, 晾干后待进一步镀汞。

### 1.4 镧离子掺杂类普鲁士蓝修饰电极镀汞过程的伏安行为

镀汞液预先通氮除氧, 将该电极置于镀汞液中并保持氮气氛围, 恒速搅拌, 设定 CV 法的扫描速率为 100 mV/s, 设定起始电位为 0.3 V, 终止电位分别为 -0.2, -0.4, -0.6 V 3 个不同的电位区间, 各区间内分别扫描 10 圈镀汞, 使汞膜由慢到快逐步生成, 制备具有一定厚度且表面呈银色金属光泽的汞膜。将该镀好汞的电极保存于超纯水中。

钴离子掺杂类普鲁士蓝底膜(Co-PB 底膜)、封尾、镀汞以相似的方式进行。

### 1.5 伏安性能实验方法

移取 10.0 mL 0.10 mol/L 的  $NH_4Cl$  溶液为底液置于电解杯中, 以 GC/La-PB/MFE 为工作电极, 安装三电极系统,  $N_2$  气氛下操作, 设定富集电位

-1.0 V, 2000 r/min 搅拌富集 60 s, 静止 120 s, 扫描范围 -1.0 ~ -0.1 V, 进行溶出伏安分析空白实验。标准系列准确加入一定浓度的  $Pb^{2+}$  标准溶液, 以相同的实验条件进行溶出伏安分析, 以峰电流值和  $Pb^{2+}$  浓度建立线性关系, 实际样品以标准加入法测定计算铅的质量浓度。

新样品分析时, 将工作电极放在 0.010 mol/L  $HNO_3$  溶液中, 于 -0.1 V 处做 120 s 氧化溶出预处理, 消除镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极上的记忆效应。所有实验均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极的制备

如图 1 所示, 玻碳电极表面电沉积 La-PB 内膜时, 其氧化峰电位为 0.510 V, 还原峰电位为 0.296 V。而当玻碳电极表面电沉积 Co-PB 内膜时, 氧化还原峰很弱(如图 2)。结果表明, 玻碳电极表面电沉积 La-PB 内膜比电沉积 Co-PB 内膜容易得多, 即镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极更易制备, 且沉积效果更好。

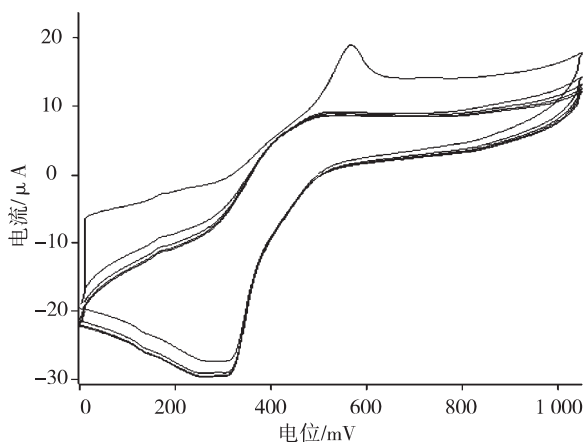


图1 玻碳电极表面电沉积La-PB膜的循环伏安曲线

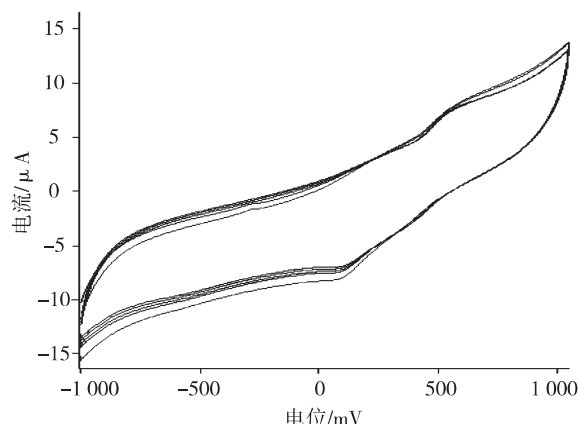


图2 玻碳电极表面电沉积Co-PB膜的循环伏安曲线

### 2.2 镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极的硫酸钾活化

如下图 3 所示, GC/La-PB/MFE 电极在被 0.1 mol/L  $K_2SO_4$  溶液(pH=3.0) 活化后, 其氧化峰电位

降低到 0.272 V,还原峰电位则降低到 0.182 V.经活化前后图像对比可知,氧化峰和还原峰的峰型更加尖锐且对称,氧化峰和还原峰的电位值彼此更加靠近.结果表明,GC/La-PB/MFE 电极经 0.1 mol/L  $K_2SO_4$  溶液( $pH=3.0$ )活化后变得更为灵敏且稳定;而 GC/Co-PB/MFE 电极在经硫酸钾溶液活化后,变化很微小(如图 4).

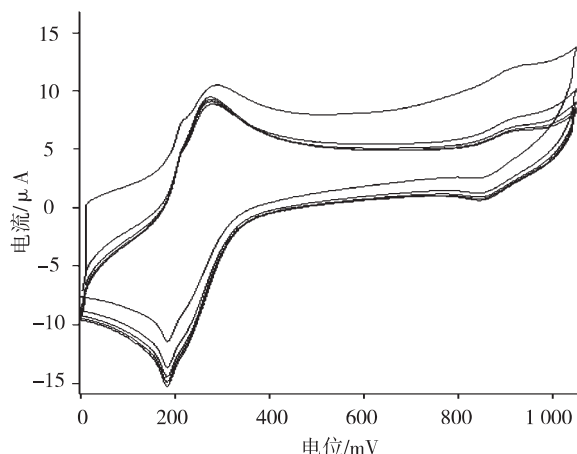


图3 GC/La-PB/MFE在0.1 mol/L  $K_2SO_4$  溶液中的循环伏安曲线

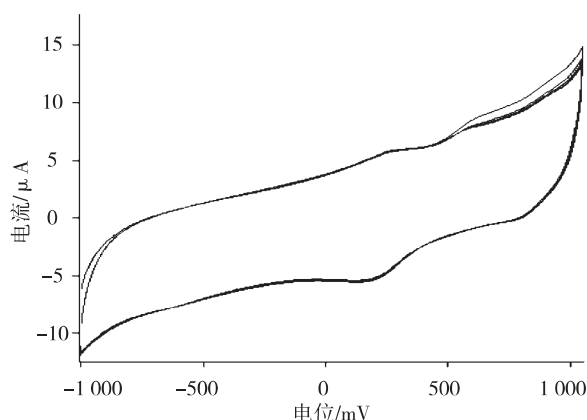


图4 GC/Co-PB/MFE在0.1 mol/L  $K_2SO_4$  溶液中的循环伏安曲线

### 2.3 镧离子掺杂类普鲁士蓝膜镀汞前的封尾作用

适量的镧离子掺杂类普鲁士蓝是电极制备成功的关键,使其包含的  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  优良电子传递能力体现出来,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(SCN)_5]^{2-}$  配离子的积累稳定常数分别为 24.00, 31.00 和 6.08. 类普鲁士蓝膜表面的  $Fe^{3+}$  与  $SCN^-$  配位降低表面的  $Fe^{3+}$  量. 参照文献 [5, 8~9], 选用 1.0 mL  $1 \times 10^{-5}$  mol/L KSCN + 7.5 mL 0.1 mol/L KCl + 0.5 mL 0.1 mol/L HCl ( $pH=2.4$ ) 混合溶液(简称封尾液),将修饰膜电极垂直浸润 8 min 后,取出于室温下晾干后镀汞.以  $SCN^-$  将未完全配位的铁离子配位结合以屏蔽铁离子与汞直接接触. 参照文献 [10],  $SCN^-$  具有改善汞膜的电化学性质. 因此,本实验先将 GC/La-PB, GC/Co-PB 内膜同样用  $SCN^-$  的酸性溶液处理,可实现消除铁溶出峰的同时得到良好的、平坦的溶出基线.

### 2.4 镧离子掺杂类普鲁士蓝修饰电极还原扫描镀汞过程

将 La-PB 膜修饰电极置于镀汞液中,其镀汞过程的还原扫描曲线如图 5 所示.在 0.209, 0.189, 0.179 V 处的还原峰应为 La-PB 修饰电极上底膜修饰物的伏安响应,随着镀汞过程的进行,  $Hg^{2+}$  获得电子还原为金属 Hg; 随着扫描次数的增加,汞的沉积还原峰电流逐步增加,峰电位有少量的正移,表明在电沉积过程中底膜具有较好的导电性,且已开始有金属汞逐渐沉积成膜的现象.同时说明汞膜的不断增厚,内修饰膜已经逐步至完全被汞覆盖,形成了完整的复合汞膜.

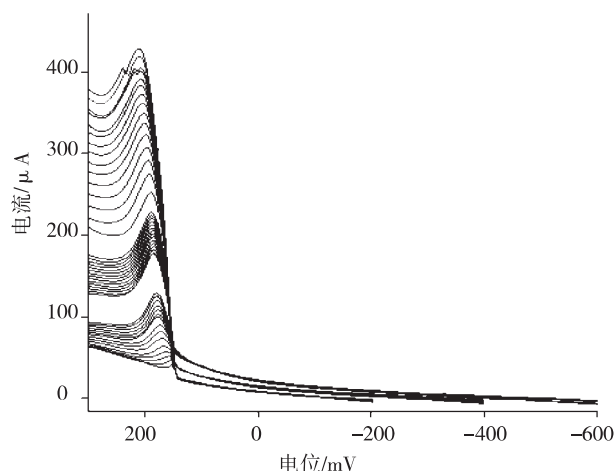


图5 La-PB修饰电极预镀汞过程的还原扫描曲线

如下图 6 所示,在 0.3 ~ -0.2 V 和 0.3 ~ -0.4 V 电位范围的 NP 曲线表明,Co-PB 膜修饰电极镀汞过程中沉积还原峰增高趋势很弱;而当电位区间扩展至 0.3 ~ -0.6 V 时,随着扫描次数的增加,汞的沉积还原峰电流还会减小,说明汞膜没有在 Co-PB 膜上呈增厚趋势,未形成完整的复合汞膜.

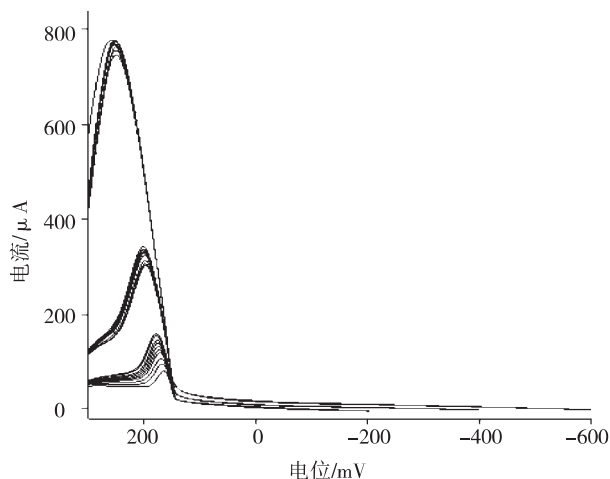


图6 Co-PB修饰电极预镀汞过程的还原扫描曲线

实验证明在裸玻碳电极表面上镀汞时成膜比较困难(如下图 7)、沉积峰电流较小,在扫描时间足够长时,沉积峰电流才有明显增大现象,说明汞膜才有增厚趋势.

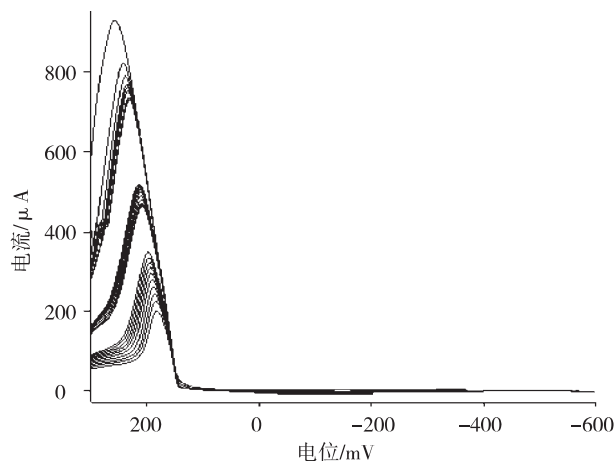


图7 玻碳电极预镀汞过程的还原扫描曲线

## 2.5 铅离子在镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极上的伏安特性

### 2.5.1 $\text{Pb}^{2+}$ 标准溶液在 La-PB/MFE 上的溶出伏安特性

在最佳实验条件下,配制铅的标准溶液为  $4.82 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,在  $-0.1 \sim -1.0 \text{ V}$  电位区间内,以  $50 \text{ mV/s}$  的扫描速度,进行不同浓度的  $\text{Pb}^{2+}$  的溶出峰电流测定,如图 8 所示.以峰电流峰面积对  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度作图,绘制工作曲线,如图 9.结果表明,  $\text{Pb}^{2+}$  的溶出峰面积与其浓度在  $4.82 \times 10^{-9} \sim 4.82 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  范围内有良好的线性关系,线性回归方程为:  $I_a = 0.8432C + 4 \times 10^{-8}$ ,其相关系数  $r = 0.9955$ .以  $1.93 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  为探针离子,对新制备的 GC/La-PB/MFE 上的阳极溶出峰电流进行了 10 次平行测定,按 3 倍信噪比计算方法的检出限为  $9.06 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ,RSD 值为 2.6%,加标回收率为 97%~102%.

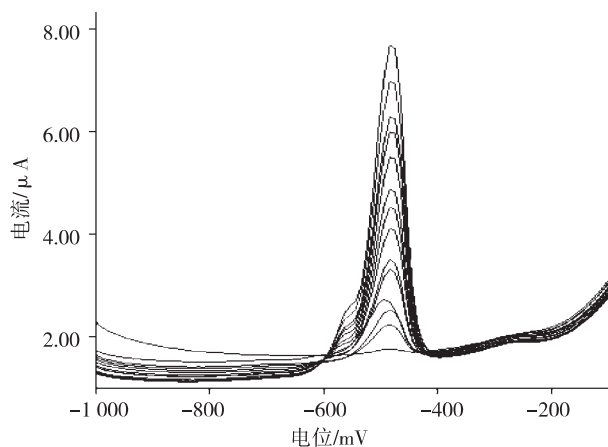
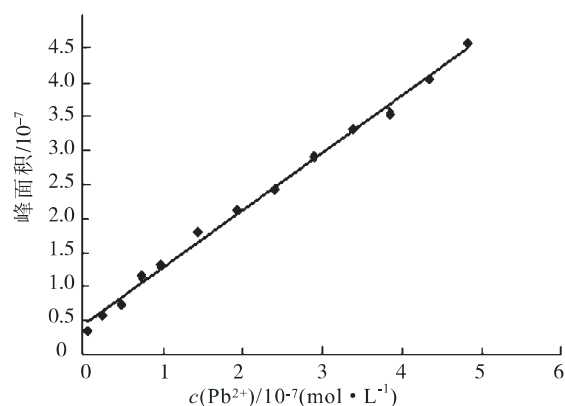


图8 La-PB/MFE上铅的示差脉冲溶出伏安图

### 2.5.2 $\text{Pb}^{2+}$ 标准溶液在 Co-PB/MFE 上的溶出伏安特性

在最佳实验条件下,配制铅的标准溶液为  $4.82 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,在  $-0.1 \sim -1.0 \text{ V}$  电位区间内,以  $50 \text{ mV/s}$  的扫描速度,进行不同浓度的  $\text{Pb}^{2+}$  的溶出峰电流测定,如下图 10 所示.以峰电流面积对  $\text{Pb}^{2+}$  的不同浓度作图,绘制工作曲线,如下图 11.结果表明,  $\text{Pb}^{2+}$  的溶出峰电流峰面积与其浓度有良好

图9 La-PB/MFE上铅的溶出峰面积与  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的线性关系

的线性关系,线性回归方程为:  $I_a = 0.0803C - 4 \times 10^{-10}$ ,其相关系数  $r = 0.9932$ .

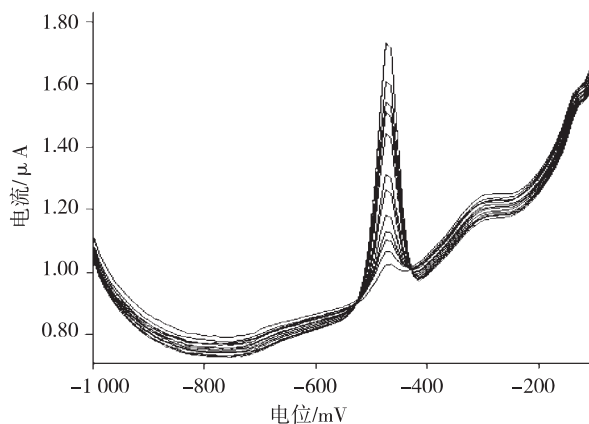
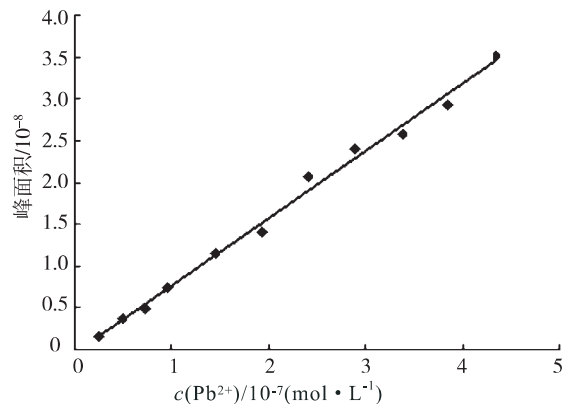


图10 Co-PB/MFE上铅的示差脉冲溶出伏安图

图11 Co-PB/MFE上铅的溶出峰面积与  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的线性关系

对比结果表明:在最佳的实验条件下,  $\text{Pb}^{2+}$  在 La-PB/MFE 上的溶出峰电流在  $4.82 \times 10^{-9} \sim 4.82 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  范围内比在 Co-PB/MFE 上有更好的线性关系,且峰形更加对称.说明  $\text{Pb}^{2+}$  标准溶液在 La-PB/MFE 上有更好的溶出伏安特性.

## 2.6 不同工作电极制备的汞膜对 $\text{Pb}^{2+}$ 响应的灵敏度比较

以制备的 GC/La-PB/MFE (a), GC/Co-PB/MFE (b) 和 GC/MFE (c) 为工作电极,在选定的实验



条件下,对  $1.93 \times 10^{-7}$  mol/L  $\text{Pb}^{2+}$  进行阳极溶出伏安测定,并对比测定的峰电流(如图12),测出结果为  $I_a = 4.52 \mu\text{A}$ ,  $I_b = 1.31 \mu\text{A}$ ,  $I_c = 1.33 \mu\text{A}$ . 说明在相同条件下,  $\text{Pb}^{2+}$  在 GC/La-PB/MFE 电极上峰形尖锐,峰电流较大,灵敏最高,铅在电极上汞膜中的溶出扩散作用均匀. 选定以 GC/La-PB/MFE 为工作电极.

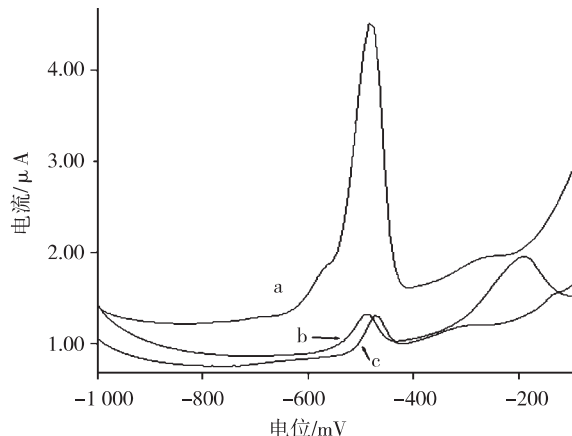


图12  $\text{Pb}^{2+}$  分别在 GC/La-PB/MFE(a), GC/Co-PB/MFE (b) 和 GC/MFE (c) 上的示差脉冲阳极溶出伏安图

## 2.7 干扰实验

参照文献[11]设计实验条件,优化实验,测定  $2.00 \times 10^{-7}$  mol/L 的  $\text{Pb}^{2+}$  受不同物质的干扰情况下,1000 倍的 NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 葡萄糖,蔗糖,十二烷基硫酸钠,β-环糊精不干扰测定;100 倍的  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  不干扰测定,100 倍的抗坏血酸有干扰.

## 2.8 实际样品中 $\text{Pb}^{2+}$ 的测定

分别取 100.0 mL 水样 1(昆明盘龙江水)、水样 2(昆明滇池水)、水样 3(昆明自来水)于 200 mL 石英烧杯中,参照文献[5]方法处理样品,加入 1.00 mL 1 mol/L 硝酸和 0.50 mL 0.010 mol/L 高锰酸钾溶液,置于电热板上加热至近干,冷却,以 0.10 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液为底液稀释并定容于 10.00 mL 比色管,再按实验方法将其转移至电解杯中,通氮除氧,并保持氮气氛围,溶出伏安的测定以标准浓度测定相同的条件进行,标准加入法计算水样中  $\text{Pb}^{2+}$  的质量浓度,结果见表1,结果为 5 次测定的平均值, RSD 为 2.52%,并进行样品分析及回收实验. 该方法应用于实际水样中  $\text{Pb}^{2+}$  测定时,其它成分不干扰,干扰物质的质量浓度基本在干扰限以下,平均加标回收率为 102.2%. 实验测定结果与不同方法(原子吸收法)检测结果一致,适用于实际水样的测定.

表1 水样品中  $\text{Pb}^{2+}$  的测定结果

编号	测定结果 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加入量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标回收率 $R/\%$	RSD $/\%$	原子吸收法 测定结果 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	12.5	5.0	102.5	2.30	12.0
2	15.2	5.0	100.5	2.52	15.5
3	2.0	5.0	103.3	2.32	1.8

## 3 结语

本研究先修饰镧离子掺杂类普鲁士蓝底膜,经封尾液处理后晾干镀汞,即制得具有一定厚度且表面呈银色金属光泽的复合汞膜. 实验结果得到:  $\text{Pb}^{2+}$  在该复合汞膜电极上的阳极溶出峰电流在  $4.82 \times 10^{-9} \sim 4.82 \times 10^{-7}$  mol/L 范围有良好的线性关系 ( $r = 0.9955$ ,  $n = 13$ ),检出限为  $9.06 \times 10^{-10}$  mol/L, RSD 值为 2.6%,加标回收率为 97% ~ 102%;说明镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极具有良好的灵敏度和重现性,使用寿命长;该电极上的溶出氧化过程主要受扩散控制,峰间电位差值与常规悬汞电极上  $\text{Pb}^{2+}$  的循环伏安测定结果相近,表明制备的复合汞膜电极对的  $\text{Pb}^{2+}$  溶出伏安响应较好,汞膜的致密度较高,可用于实际水样中  $\text{Pb}^{2+}$  的分析测定. 其电极稳定性、测量精密度和准确度适宜,方法具有快速、灵敏的优点.

## 【参考文献】

- [1] 刘年丰,涂一名,夏虹,等. 高效液相色谱法测定油脂中抗氧化剂 BHA、TBHQ[J]. 分析科学学报, 2003, 19(6): 549-551.
- [2] 中国林业科学研究院分析中心. 现代实用仪器分析方法[M]. 北京: 中国林业出版社, 1994: 104-105.
- [3] 董绍俊,车广礼,谢远武. 化学修饰电极[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 267-274.
- [4] 朱明霞,马永钧,康敬万,等. 稀土掺杂普鲁士蓝化学修饰电极上过氧化氢的伏安性质研究[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 1998, 34(3): 38-40.
- [5] 宋青云,马永钧,周敏,等. 镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极的制备及溶出分析特性[J]. 分析测试学报, 2009, 28(5): 555-559.
- [6] 宋青云. 电化学修饰镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极的制备及电分析应用研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2007.
- [7] 杨海青. 新型复合铋膜阳极溶出伏安法在环境、食品及药物分析中的应用研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2010.
- [8] MONTERROSO S C C, CARAPUCA H M, SIMAO J E J, et al. Optimization of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential[J]. Anal Chim Acta, 2004, 503(1): 203-212.
- [9] CARAPUCA H M, MONTERROSO S C C, LUCIANA S, et al. Simultaneous determination of copper and lead in seawater using optimised thin-mercury film electrodes in situ plated in thiocyanate media[J]. Talanta, 2004, 64: 566-569.
- [10] STADEN J F V, MATOETO E M C. Simultaneous determination of traces of iron(II) and iron(III) using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow-through configuration on a glassy carbon electrode[J]. Anal Chim Acta, 1998, 376(3): 325-330.
- [11] 武云,段德良,周群,等. 氯霉素在羧基化单壁碳纳米管修饰电极上的电催化还原[J]. 昆明学院学报, 2011, 33(3): 111-114.