

• 电子信息材料与器件 •

差分脉冲阳极溶出伏安法检测重金属离子

孙萍^{1,2}, 晏明国², 张鸿泽², 黄琦², 周林², 赵苡², 彭富刚², 刘培良²

(1. 成都信息工程大学光电技术学院 成都 610225; 2. 四川农业大学理学院 四川 雅安 625014)

【摘要】采用新型的差分脉冲阳极溶出伏安法检测液相环境下的铅、镉重金属离子。通过改变不同的实验条件, 优化实验参数, 最终选用以玻碳电极同位镀汞的方法测定液相环境下的铅、镉离子。该方法对铅、镉两种离子的检出限分别达到0.54、0.79 g/L, 其中镉离子线性相关系数达到了0.999 7。该差分脉冲阳极溶出伏安法具有灵敏度高、仪器设备简单、操作简便, 污染小, 能重复测量等优点, 是一种高效, 廉价的检测重金属浓度的方法, 为重金属离子的实时监测打下一定基础。

关键词 差分脉冲阳极溶出伏安法; 玻碳电极; 重金属离子; 同位镀汞法

中图分类号 TM93 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2017.05.022

Detection of Heavy Metal Ions by Differential Pulse Stripping Voltammetry

SUN Ping^{1,2}, YAN Ming-guo², ZHANG Hong-ze², HUANG Qi², ZHOU Lin²,
ZHAO Yi², PENG Fu-gang², and LIU Pei-liang²

(1. College of Optoelectronic Technology, Chengdu University of Information Technology Chengdu 610225;

2. College of Science, Sichuan Agriculture University Yaan Sichuan 625014)

Abstract The differential pulse stripping voltammetry is used to detect the lead and cadmium heavy metal ions in liquid phase. The experimental parameters can be gradually optimized by changing the experimental conditions. The experimental results are analyzed and discussed. The detection limits for lead and cadmium ions are 0.54 g/L, 0.79 g/L, respectively, and the linear correlation coefficient of cadmium reaches to 0.999 7. The voltammetry used here has merits such as high sensitivity, easy operation, simple structure, low pollution, repeatable measurement, and show potential application for real-time monitoring of heavy metal ions.

Key words differential pulse stripping voltammetry; glassy carbon electrode; heavy metal ions; mercury membrane

电化学溶出法具有设备简单、灵敏度高、重现性好以及可以同时检测多种离子而被广泛应用到重金属离子的检测中^[1-3]。其中阳极溶出伏安法在分析领域中已经显示出很大的优越性^[4-7], 而基于阳极溶出伏安法检测重金属离子已经有多年的历史, 大部分文献报道的方法一般是采用悬汞电极、粘汞电极、汞膜电极、以及银丝汞膜电极^[8-10], 其中汞膜电极对汞的使用量远远小于悬汞电极和粘汞电极, 且汞膜的稳定性以及均匀度更好, 测量的结果更精准且产生的二次污染小。但由于这些方法形成的汞膜的稳定性差, 且操作过程复杂, 因此测定的重现性差, 不利于自动化监测。

本文则采用一种新型的镀汞方法, 即同位镀汞法。同位镀汞法可采用多种电解质进行镀汞, 如文

献[11]利用醋酸—醋酸钠缓冲液作为电解质, 并采用同位镀汞的方法对玻碳电极进行了修饰, 测量铅、镉的相对标准偏差分别为1.13%和1.40%, 检出限分别为0.38 g/L和0.31 g/L, 测定地表水及废水铅和镉的回收率均接近100%。文献[12]则利用氯化铵缓冲液作为电解质进行同位镀汞, 同样以玻碳电极为工作电极, 实验结果显示铅的回收率在97%~102%之间, 平均回收率为99.6%; 镉的回收率范围在98%~102%之间, 平均回收率为100.4%。两种电解质均取得了较好的实验结果, 证明同位镀汞法的适用性较强。文献[13]首次使用同位镀汞阳极溶出伏安法同时测定牛奶中镉、铅、铜3种离子, 镉、铅、铜的检测限分别为0.06、0.3、0.1 g/L, 相对标准偏差($n=5$)分别为4.0%、2.9%、2.7%。证明了同位镀汞法同时测

收稿日期: 2016-10-08; 修回日期: 2017-07-24

基金项目: 国家自然科学基金(61701050)

作者简介: 孙萍(1979-), 女, 博士, 副教授, 主要从事传感器与智能控制方面的研究。

量多种离子的效果良好, 且可对生物领域内的重金属离子进行检测。

综上, 阳极溶出伏安法是一种灵敏度高, 选择性好, 支持多种离子同时测量的电化学分析方法, 其具有仪器设备简单、操作简便、成本低廉、应用范围广等特点。而同位镀汞法相对与其他镀汞方法具有操作简便、灵敏度高、减小汞液的使用量, 从而减小了二次污染的特点。故本文选用同位镀汞差分脉冲阳极溶出伏安法来对铅、镉离子进行检测, 为重金属离子的检测打好理论与实际基础。

1 电极镀膜方法研究

1.1 电极滴汞

选取银电极为工作电极, 使用滤纸打磨银电极表面的氧化层, 直至呈现银白色。使用移液枪吸取 1 mL 纯汞, 均匀滴于银电极的表面, 受表面张力的影响, 汞液附着在电极表面形成一层亮银色的薄膜。这种方法操作方便, 设备简易, 但由于人为操作的误差, 造成汞膜在银电极表面分布不均匀, 重现性较差, 影响实验的结果。且该方法制作的电极仅可使用一天, 当不使用电极时, 需保存在超纯水中, 防止汞膜被破坏。

1.2 电极镀汞

1.2.1 预镀汞膜

选取玻碳电极为工作电极, 以硝酸汞为溶质, 1%的硝酸溶液为溶剂, 配置成汞浓度为 40 mg/L 的镀汞液。镀汞使用线性扫描伏安法, 参数设置如表 1 所示。重复以上溶出伏安法 5 次, 直至汞膜光滑平整为止。电极复原, 用润湿后的滤纸将汞膜擦除, 置于干燥环境保存即可。

表1 预镀汞膜的参数设置

参数名称	参数值
沉积电位/V	-1.0
沉积时间/s	90
静置时间/s	15
初始电位/V	-1.0
终止电位/V	-0.2
扫描速度/V·s ⁻¹	0.1

1.2.2 同位镀汞

以硫酸汞为溶质, 醋酸-醋酸钠缓冲液(pH=4.5)为溶剂, 配置成汞浓度为 3 mg/L 的汞离子溶液。实验开始时, 将适量待测液与汞离子溶液加入电解池中, 通入氮气除氧 10 min。选择银/氯化银电极为参比电极, 将沉积电位设置为 -1.1 V, 使汞离子与待

测离子同位沉积在工作电极(玻碳电极)表面, 沉积时间 120 s, 静置电位 -1.1 V, 静置时间 15 s, 之后采用相应的溶出伏安法检测并记录溶出伏安电流及电位。电极复原, 使电极在 0.3 V 溶出电位下 30~60 s, 直至汞离子与待测离子全部溶出^[11]。

1.3 电极镀铋

1.3.1 预镀铋膜

以硝酸铋为溶质, 1 mol/L 的硝酸钾(溶于 1% 硝酸)为溶剂, 配置成铋浓度为 5×10^{-4} mol/L 的镀铋液。选择铂丝电极为工作电极, 银/氯化银电极为参比电极, 将沉积电位设置为 -0.3 V, 沉积时间 240 s, 沉积过程中需要持续搅拌, 直至在铂丝表面形成一层黑色的铋膜^[14-15]。

1.3.2 同位镀铋

以硫酸铋为溶质, 醋酸-醋酸钠缓冲液(pH=5)为溶剂, 配置成铋浓度为 1 mg/L 的铋离子溶液。实验开始时, 将 3 mL 铋离子溶液加入到 10 mL 电解池中用待测溶液稀释至刻度。选择银/氯化银电极为参比电极, 调节初始沉积电位为 -1.30 V, 终止电位为 -0.30 V, 静置时间 30 s, 之后根据待测离子的浓度选择合适的沉积时间, 并采用相应的溶出伏安法检测并记录溶出伏安电流及电位^[16,3]。

2 液相环境下铅、镉的检测

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 材料

标准溶液: 用浓硝酸溶解铅、镉的高纯金属进行配制。具体配制方法如下: 用电子天平称取 1.000 g 的高纯金属铅和 1.000 g 的高纯金属镉, 用浓硝酸溶解后, 转入到 1 000 mL 容量瓶中后, 用 1:1 的盐酸溶液定容, 摇晃均匀, 即为重金属离子浓度为 1.000 g/L 的标准溶液。需要其他浓度的待测液时, 可用超纯水稀释至对应的浓度。

干扰溶液: 硝酸钾、氯化镁、氯化亚铁、氯化铁、氯化钠等。镀汞液: 用醋酸-醋酸钠缓冲液(pH=4.5)为溶剂, 配置成汞浓度为 3 mg/L 的汞离子溶液。汞离子由硫酸汞提供。所用试剂均购于成都市科龙化工试剂厂, 纯度均为分析纯, 使用时未经过纯化。实验用水均为超纯水。

2.1.2 仪器

本文实验所用仪器: CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司)、BS-124S 型电子天平(德国赛多利斯科学仪器公司)、SB32000 超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司)、PHS-320 型 pH 计(四川新科

仪器有限公司)、移液枪(德国艾本德股份有限公司)。

2.2 实验准备

2.2.1 工作电极

选用玻碳电极为工作电极,在鹿皮上分别使用1 μm和0.02 μm的氧化铝抛光粉将玻碳电极表面进行抛光,直至电极表面呈现镜面,在超声波清洗机中依次使用1:1的硝酸、1:1的乙醇和超纯水清洗玻碳电极5 min,然后将电极置于0.2 mol/L高氯酸溶液中用线性扫描伏安法处理,具体参数如表2所示,直至出现重现性较好的循环伏安图。修饰电极的方法采用同位镀汞法。

表2 同位镀汞法参数设置

参数名称	参数值
初始电位/V	-0.2
终止电位/V	1.0
扫描速度/V·s ⁻¹	0.01

2.2.2 参比电极

选用参比电极时,甘汞电极和银/氯化银电极均有较好的伏安曲线,这里使用银/氯化银电极作为参比电极。电极不工作时,需置于饱和氯化钾溶液中保存。

2.2.3 辅助电极

选用铂丝电极为辅助电极,电极直径为2.0 mm。铂丝电极的表面应该光洁无杂质,处理时,可用砂纸打磨抛光后,置于1:1的硝酸、1:1的乙醇和超纯水清洗5 min,晾干待用即可。

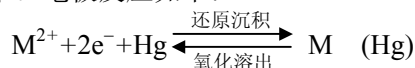
2.3 实验方法

2.3.1 实验原理

采用同位镀汞差分脉冲阳极溶出伏安法检测液相环境下的铅、镉离子。

同位镀汞与溶出伏安法同时进行,即在工作电极上通入负电位时,待测液中的汞离子与待测重金属离子同时吸附在工作电极上。由于汞离子被吸附,相当于在工作电极表面修饰了一层汞膜,同时重金属离子与汞膜形成汞齐,增强溶出峰电流。测量完毕后,可施加正电位使汞离子与重金属离子同时溶出,实现电极再生,且可重复测量。该方法操作简便、污染量小、重现性好。

静置短暂时间后,进行差分脉冲阳极溶出伏安法进行的溶出过程,反向施加脉冲扫描电压,被还原在电极上的重金属部分依次从汞齐上氧化并溶入到溶液中。电极反应如下:



在此过程中,记录*I-V*曲线,即为溶出伏安曲线,如图1所示。根据不同重金属离子的溶出峰电流和电位不同,可对重金属离子进行鉴别及定性定量分析。

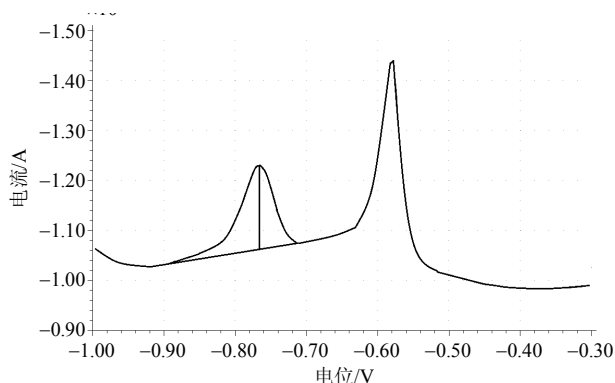


图1 溶出伏安曲线图

2.3.2 实验参数

同位镀汞差分脉冲阳极溶出伏安法检测液相环境下的铅、镉离子的具体实验参数如表3所示。

表3 差分脉冲阳极溶出伏安法参数设置

参数名称	参数值
沉积电位/V	-1.2
沉积时间/s	120
静置电位/V	-1.2
静置时间/s	15
起始点位/V	-1.2
终止电位/V	-0.05
电位增量/V	0.004
脉冲周期/s	0.2
脉冲振幅/V	0.05
采样宽度/s	0.02
脉冲宽度/s	0.06

3 结果与讨论

3.1 缓冲液的选择

相关文献对于缓冲液的选择有用稀硝酸、草酸、醋酸铵、醋酸-醋酸钠缓冲溶液,氨水-氯化铵缓冲液等不同的缓冲液作为检测铅、镉离子的底液^[17-18]。本文对稀硝酸、醋酸铵、醋酸-醋酸钠缓冲溶液、氨水-氯化铵缓冲液进行对比试验,除稀硝酸效果不明显外,其他缓冲液都可以得到效果较好的溶出伏安图。而醋酸-醋酸钠缓冲溶液由于配置简单,pH较为稳定,溶出峰灵敏度高,因此本文采用醋酸-醋酸钠缓冲溶液作为底液,铅、镉离子在此底液中的溶出峰分离度较好,且峰值较高。

3.2 同位镀汞液浓度的选择

将已配好的Hg²⁺离子浓度为3 mg/L的醋酸-醋

酸钠缓冲液分别稀释至 Hg^{2+} 浓度0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mg/L, 被测铅、镉溶液浓度均为40 g/L, 每种浓度平行测量5次求平均值。得到的峰电流-汞浓度图如图2所示。从图中可以看出, 随着汞离子浓度的增大, 溶出峰电流随之增大, 当汞液浓度为2.0 mg/L时, 溶出峰趋于稳定, 这与文献中所述相一致。考虑到汞液对环境的影响, 本文采用的汞液浓度为2.5 mg/L。

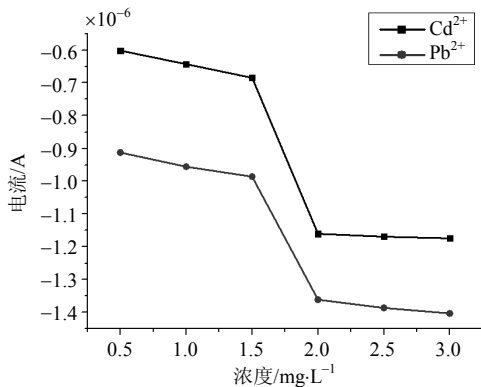


图2 汞液浓度对溶出峰的影响

3.3 pH值的影响

pH值的大小对溶出峰电位有较大的影响。本文通过配置pH值不同的醋酸-醋酸钠缓冲液: pH值从3~7每隔0.5单位pH设置实验组, 每组实验平行测量5次求平均值, 得到的峰电流-pH值图如图3所示。从图中可以看出pH值为3~4时, 溶出峰随着pH值的增加而增加; 当pH值为4~5时, 溶出峰有缓慢下降, 但总体较为稳定; 当pH值为5~7时, 溶出峰有一定波动, 但总体呈下降趋势。综上, 实验中pH值应在4~5的范围内选取, 本文则选取pH值为4.5的醋酸-醋酸钠缓冲液, 实际操作中, 因为缓冲液pH值在pH左右上下浮动, 从而造成溶出峰电流有所漂移。

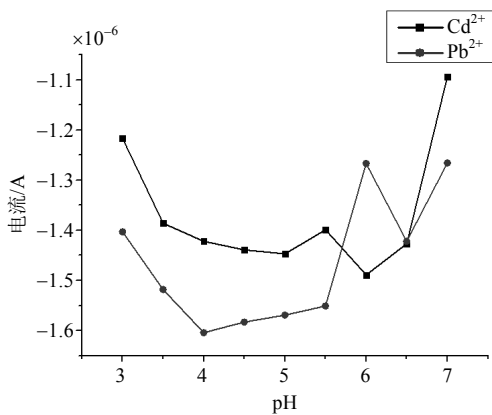


图3 pH值对溶出峰的影响

3.4 沉积电位对溶出峰的影响

通过以往大量的实验证明, 如果将沉积电位设

置在溶出峰电位附近, 沉积电位大于溶出峰时, 该离子难以沉积, 得不到有效的溶出峰图像; 沉积电位小于溶出峰时, 得到的溶出峰不稳定, 效果不好, 易产生偏移, 且溶出峰电流不稳定的, 重现性较差。如果将沉积电位设置远小于溶出峰电位, 则在溶出伏安曲线中, 会产生其他离子的溶出峰, 从而干扰到待测离子的峰形, 直接影响到实验结果。本文实验镉离子的溶出峰在-0.8 V附近, 一般将沉积电位设置小于溶出峰电位0.2~0.4 V。本文将沉积电位在-1.8~-0.8 V之间每-0.1 V为一组实验测量溶出峰, 每组实验平行测量5次求平均值。得到溶出峰-沉积电位图如图4所示。从图中可以看出, 当沉积电位为-0.8 V时, 对溶出峰有较大影响, 导致溶出峰偏大。当沉积电位在-0.9~-1.5 V时, 溶出峰随着沉积电位的增大而稳定增大, 且铅、镉离子溶出峰的改变量基本一致, 峰值较为稳定。当沉积电位在-1.5~-1.7 V时, 铅离子的溶出峰随着沉积电位的增加而减小, 镉离子的溶出峰则依然随着沉积电位的增加而稳定增加。当沉积电位在-1.7~-1.8 V时, 铅离子的溶出峰急剧增大至-1.5 V时的溶出峰, 而镉离子的溶出峰则减小。由此可见, 沉积电位设置的偏大或偏小, 都对溶出峰有较大影响, 本文则选取沉积电位为-1.5 V, 峰值较大, 稳定性好, 效果最好。

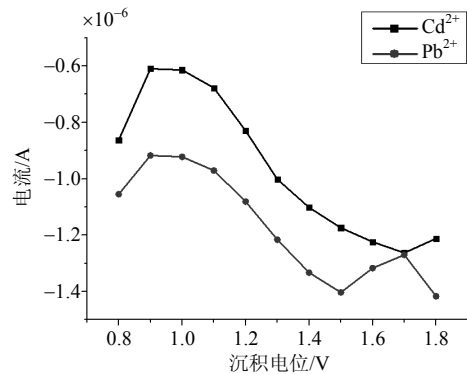


图4 沉积电位对溶出峰的影响

3.5 沉积时间对溶出峰的影响

溶出峰电流的大小同样也受沉积时间的影响。沉积时间越长, 溶出峰电流越大。但当沉积时间增大到一定程度时, 溶出峰保持相对稳定甚至减小, 这是因为电极表面已经达到饱和造成的。本文将沉积时间从60~180 s每30 s为一组实验测量溶出峰, 每组实验平行测量5次求平均值。得到溶出峰-沉积时间图如图5所示。从图中可以看出, 当沉积时间为60 s时, 铅离子的溶出峰小于镉离子的溶出峰, 之后则随着时间的增大而增大。根据每组数据的标准偏差, 当沉积时间在90~150 s, 溶出峰较为稳定, 因

此本文选择的沉积时间为120 s。

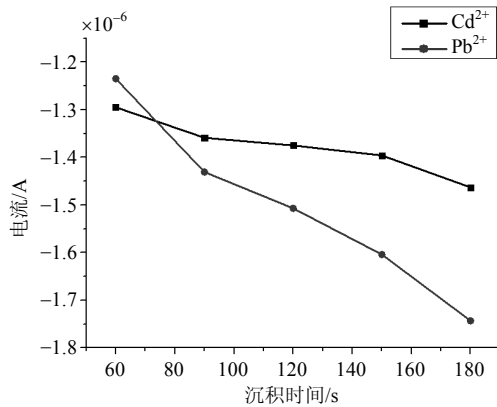


图5 沉积时间对溶出峰的影响

3.6 伏安曲线及工作曲线

在以上选择的实验条件下, 对不同浓度的铅、镉离子(40、60、80、100 g/L)的溶出峰进行测量, 得到对应的溶出伏安图如图6所示。

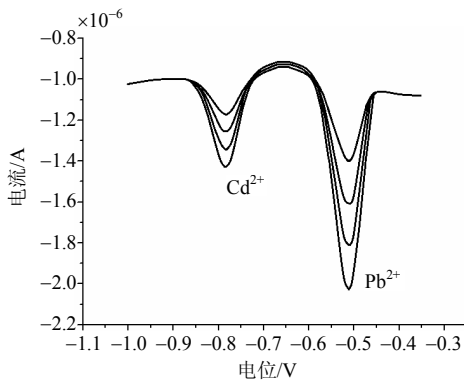


图6 不同浓度铅、镉溶出伏安曲线
(浓度从下到上依次减小)

根据不同浓度铅、镉离子溶出峰电流的大小绘制工作曲线, 并用最小二乘法拟合, 如图7所示。

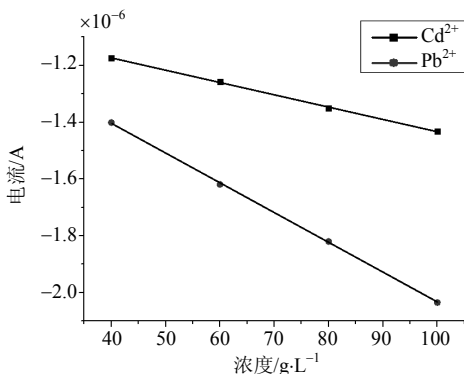


图7 铅、镉的标准工作曲线

从铅、镉的标准工作曲线图可以看出两种离子的溶出峰均显示出良好的线性关系。

其中铅离子的溶出峰在-0.514 V左右摆动, 铅离子的浓度线性范围在10~500 g/L区间。线性回归方

程为 $I_p = -0.0105C + 1.12 \times 10^{-4}$ (其中 I_p 的单位为 μA , C 的单位为g/L), 线性相关系数 R^2 的值为0.998 8。

镉离子的溶出峰在-0.786 V左右摆动, 铅离子的浓度线性范围在5~500 μg 区间。线性回归方程为 $I_p = -0.0043C + 8.63 \times 10^{-5}$ (其中 I_p 的单位为 μA , C 的单位为g/L), 线性相关系数 R^2 的值为0.999 7。

3.7 检出限、回收率及重现性

在以上选择的实验条件下, 对同一浓度(均为40 g/L)的铅、镉混合溶液平行测定10次, 通过计算得出铅、镉离子的相对标准偏差分别为3.4%和5.8%。由此可以看出平行实验的重现性较好。

对同一溶液经0.3 V溶出后再次进行测量, 以此操作重复进行100次。实验发现在前60次实验数据基本没有变化, 后40次有微小变化, 相对变化量为5%左右, 证明电极复原溶出效果良好, 具有很好的重现性和再生性。对同一空白对照溶液平行测量10次, 计算空白溶液的标准偏差, 并以3倍空白溶液的标准偏差作为检出限, 计算的铅、镉的检出限分别为0.54、0.79 g/L。对同一浓度(均为40 g/L)的铅、镉混合溶液进行3次加标回收率实验, 如表4所示。

表4 铅、镉加标回收率

样品编号	加标浓度/g·L ⁻¹	回收率/%
铅1	59.3	98.8
铅2	59.6	99.3
铅3	60.5	100.8
镉1	61.1	101.8
镉2	59.0	98.3
镉3	60.7	101.2

从表4中可以看出, 铅的回收率在98.8%~100.8%之间, 平均回收率为99.6%; 镉的回收率在98.3%~101.8%之间, 平均回收率为100.4%, 回收效果良好。

3.8 干扰实验

运用常用的阴阳离子对同一浓度(均为40 g/L)的铅、镉混合溶液进行差分脉冲阳极溶出伏安法的干扰实验。在电解池中加入300倍的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} , 实验结果表明这些阳离子对实验结果有影响, 溶出峰会降低5%~10%, 相对应阴离子 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ac^- 经测定对实验结果无影响。

4 结束语

本文运用差分脉冲阳极溶出伏安法, 并结合同位镀汞法对常见的两种重金属离子铅、镉进行了测

定。根据不同离子的溶出电位与溶出峰电流的不同, 与标准浓度对照即可测定未知溶液的浓度。该方法在继承其他的溶出伏安法操作简单、灵敏度高的特性的同时, 进一步提高了重现性, 并使电极具有重复测量的能力。该方法对铅、镉两种离子的检出限分别达到0.54 g/L和0.79 g/L, 其中镉离子线性相关系数达到了0.999 7, 具有较高的灵敏度。综上, 该方法具有灵敏度高、仪器设备简单、操作简便、污染小、能重复测量等优点, 是一种高效、廉价的检测重金属浓度的方法。

参 考 文 献

- [1] BROWN R J C, MILTON M J T. Analytical techniques for trace element analysis: an overview[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2005, 24(3): 266-274.
- [2] KEFALA G, ECONOMOU A, VOULGARPOULOS A, et al. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair[J]. *Talanta*, 2003, 61(61): 603-610.
- [3] 赖榕, 丘福保, 徐镇耿, 等. 微波消解-溶出伏安法对食品中铜、铅、镉的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(2): 203-206.
- LAI Rong, QIU Fu-bao, XU Zhen-geng, et al. Determination of copper, lead and cadmium in food by microwave digestion-anodic stripping voltammetry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(2): 203-206.
- [4] 高红艳, 孙佳林, 李宁. 阳极溶出方波伏安法测自来水中的镉[J]. *伊犁师范学院学报:自然科学版*, 2008(2): 31-33.
- GAO Hong-yan, SUN Jia-lin, LI Ning. Determination of cadmium in a water sample with anodic stripping square wave voltammetry[J]. *Journal of Ili Normal University (Natural Science Edition)*, 2008(2): 31-33.
- [5] 邓天龙, 廖梦霞. 微量铅、镉极谱法连续测定[J]. *分析化学*, 1998(11): 1403-1403.
- DENG Tian-long, LIAO Meng-xia. Continuous determination of Ca Pb polarography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1998(11): 1403-1403.
- [6] 宋桂金, 魏小平. 电位溶出法测定污泥中的痕量铅和镉[J]. *广西科学*, 2003, 10(2): 107-109.
- SONG Gui-jin, WEI Xiao-ping. Determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ in sludge samples by potential stripping analysis[J]. *Guangxi Sciences*, 2003, 10(2): 107-109, 112.
- [7] 于庆凯, 李丹. 阳极溶出伏安法同时测定海水中铜、铅、镉、锌[J]. *化学工程师*, 2009(10): 25-27.
- YU Qing-kai, LI Dan. Determination of Cu, Pb, Cd, Zn in sea water by anodic stripping voltammetry[J]. *Chemical Engineer*, 2009(10): 25-27.
- [8] SAHLIN E, JAGNER D, RATANA-OHPAS R. Mercury nucleation on glassy carbon electrodes[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 346(2): 157-164.
- [9] FARGHALY O A. Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode[J]. *Microchemical Journal*, 2003, 75(2): 119-131.
- [10] ENSAFI A A, NAZARI Z, FRITSCH I. Highly sensitive differential pulse voltammetric determination of Cd, Zn and Pb ions in water samples using stable carbon-based mercury thin-film electrode[J]. *Electroanalysis*, 2010, 22(21): 2551-2557.
- [11] 王静, 贺鹏, 孙海林, 等. 同位镀汞膜电极同时测定水中的铅和镉[J]. *中国环保产业*, 2015(6): 39-42.
- WANG Jing, HE Peng, SUN Hai-lin, et al. On plating mercury film electrode while determining lead and cadmium in water[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2015(6): 39-42.
- [12] 陶海升, 阙显文, 方宾. 同位镀汞差示脉冲溶出伏安法对铅镉的同时测定[J]. *安徽师范大学学报:自然科学版*, 2005, 28(2): 197-199.
- TAO Hai-sheng, KAN Xian-wen, FANG Bin. Simultaneity plating Hg derivative pulse stripping voltammetric successive determination of Pb and Cd[J]. *Journal of Anhui Normal University (Natural Science)*, 2005, 28(2): 197-199.
- [13] 朱浩嘉, 潘道东, 顾愿愿, 等. 同位镀汞阳极溶出伏安法测定牛奶中镉、铅、铜[J]. *食品科学*, 2014, 35(8): 121-124.
- ZHU Hao-jia, PAN Dao-dong, GU Yuan-yuan, et al. Determination of cadmium, lead and copper in milk by Hg-plated anodic stripping voltammetry[J]. *Food Science*, 2014, 35(8): 121-124.
- [14] LEGEAI S, SOROPOGUI K, CRETINON M, et al. Economic bismuth-film microsensor for anodic stripping analysis of trace heavy metals using differential pulse voltammetry[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383(5): 839-847.
- [15] KOROLCZUK M, MOROZIEWICZ A, GRABARCZYK M. Determination of subnanomolar concentrations of cobalt by adsorptive stripping voltammetry at a bismuth film electrode[J]. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382(7): 1678-1682.
- [16] 李建平, 彭图治, 张雪君. 铋膜电极电位溶出法测定痕量铅、镉、锌[J]. *分析化学*, 2002, 30(9): 1092-1095.
- LI Jian-pin, PENG Tu-zhi, ZHANG Xue-jun. Determination of lead, cadmium, zinc using bismuth-film electrodes by potentiometric stripping analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002, 30(9): 1092-1095.
- [17] 吕志进, 李建虎, 黄欣, 等. 阳极溶出伏安法测定食品中铅镉的含量[J]. *天津医科大学学报*, 2002, 8(2): 187-190.
- LÜ Zhi-jin, LI Jian-hu, HUANG Xin, et al. Determination of Pb, Cd in food by anodic stripping voltammetry[J]. *Journal of Tianjin Medical University*, 2002, 8(2): 187-190.
- [18] 方宾, 金家英, 张玉忠, 等. 微分电位溶出法测定人发中铜铅镉锌的研究[J]. *分析实验室*, 1995, 11(4): 37-39.
- FANG Bin, JIN Jia-ying, ZHANG Yu-zhong, et al. Study on continuous determination of trace copper, lead, cadmium and zinc in human hair[J]. *Chinese Journal of Analysis of Laboratory*, 1995, 11(4): 37-39.