

阳极溶出镉在线分析仪的同步校正方法*

徐义亮¹, 项光宏¹, 杨 凯²

(1. 国家环境保护监测仪器工程技术中心 杭州 310052; 2. 中国环境监测总站 北京 100012)

摘要:针对基于阳极溶出伏安法水质镉在线分析仪溶出峰的电流值受环境温度影响问题,提出了一种同步校正的改进方法。该方法利用样品和校正液溶出峰电流信号随温度同步变化特性,在一个样品测量周期内同时进行校正液的测定,并将两者的溶出峰电流线性比较而计算出样品浓度。实验结果表明,镉溶出峰电流值随温度的升高而增大,当温度从5℃上升至43℃时,溶出峰电流值增大了近2.3倍,且影响机制为镉离子在工作电极表面扩散层的迁移速率主要受温度控制。采用改进的同步校正方法,镉在线仪器在5~43℃测量值的误差均小于10%,有效解决了仪器测量值对环境温度敏感问题。

关键词: 镉在线分析仪; 阳极溶出伏安法; 温度影响; 同步校正

中图分类号: TH832 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.40

Simultaneous calibration method of cadmium on-line analyzer based on anodic stripping voltammetry

Xu Yiliang¹, Xiang Guanghong¹, Yang Kai²

(1. State Environmental Protection Engineering Center for Monitoring Instrument, Hangzhou 310052, China;

2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: Aiming at temperature effect on stripping peak current of water cadmium analyzer based on anodic stripping voltammetry, a modified simultaneous calibration method is proposed. In the proposed method, standard solutions are simultaneously measured in the period of sample measurement. And sample concentration is calculated by linear comparison of standard solutions and sample stripping peaks. Experimental results indicate the current of cadmium stripping peaks gradually enhanced with temperature increased, while the current of stripping peak increases about 2.3 times from 5.0°C to 43°C. Diffusion rate of cadmium ions within diffusion layer on working electrode surface is dominated by the solution temperature, which is the main mechanism of temperature effect on stripping peak currents. A modified simultaneous calibration method used for analyzer is introduced to eliminated this effect. Test results show that the measurement errors are less than 10% ranged from 5.0°C to 43°C with this simultaneous calibration method, which proves the efficiency in avoiding environmental effect on measured values.

Keywords: cadmium on-line analyzer; anodic stripping voltammetry; temperature effect; simultaneous calibration

1 引言

随着我国水体重金属污染事故的频繁发生,水体中铅、镉、汞、砷等痕量重金属元素的检测受到人们的普遍关注。为了满足我国地表水和饮用水源水中的重金属实时监测需要,提高水质在线监测的技术水平和预警能力,水质重金属在线分析仪和监测系统应运而生^[1-4]。

目前,我国水质重金属在线分析仪主要有比色法和电化学法两类。比色法在线分析仪灵敏度较低,适用于测定某些特殊组分和较高浓度的重金属,且一些显色剂和掩蔽剂会对环境和仪器维护人员带来潜在安全隐患,而电化学法在线分析仪因其灵敏度高,在痕量重金属元素检测方面具有更大的应用潜力^[5-6]。在电化学法分析仪领域,研究者们已在诸多方面开展工作,如电极材料、电解液成分、电路设计以及环境温度等^[7-9]。例如,铈膜

电极是一种绿色环保电极材料而有望替代汞膜电极,因此引起了分析工作者的极大关注^[10-12]。常艳兵等人^[10]采用镀铋膜阳极溶出伏安法测量废水中微量铅镉的含量,取得了良好效果,同时重点研究了表面活性剂、缓冲溶液、富集时间、富集电位以及静止时间对溶出峰电流值的影响。研究者们确已对电极材料、电解液成分及其pH等因素做了大量研究^[10-15],邹绍芳等人^[15]基于电化学微电极阵列,研发了一种用于环境中有毒痕量重金属检测的新型电子舌,该传感器正面为30×30的硅基底金微电极阵列,背面集成了Ag/AgCl参比电极和Pt对电极。然而,环境温度这一因素的研究工作却相对较少开展,这个因素对电化学重金属在线分析仪监测数据的稳定性和准确性在温度变化较大地区存在一定的风险,尤其是我国昼夜温差较大的西北地区^[16]。

环境温度不仅影响阳极溶出法测量元素的溶出峰电流值,也会一定程度影响溶出峰的电位值。Zhao G等人^[17]研究发现,随着温度升高,溶出峰电位向负电位处偏移,且峰电流值不断的增大;另外,Gemma A等人^[18]采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)技术表征了不同温度下铅、镉、铜、汞重金属元素在碳纳米颗粒基质传感器上的富集行为,且随温度不断升高,上述几种重金属物质的溶出峰电流值也会逐渐增大。虽然已有相关溶液温度对基于阳极溶出伏安法水中重金属测定时电化学溶出峰影响方面的报道,但对溶液温度影响溶出峰的机制和原理并未做深入的研究,且未曾提出应对温度影响的有效手段。

针对阳极溶出伏安法在线分析仪测量结果受温度影响的问题,本文在揭示了温度影响测量结果的基本原理之后,并且提出了一种适合在线仪器应用的同步校正改进方法,以此来减弱甚至抵消温度对在线分析仪测量值的影响,从而有效提高基于阳极溶出伏安法水质重金属在线分析仪在实际现场测定水样的可靠性和稳定性。本研究中选用镀汞玻碳电极作为工作电极,银氯化银电极(Ag/AgCl)作为参比电极,铂丝电极作为辅助电极,采用该三电极体系研究了不同温度下(5~43℃)镉标准溶液的溶出峰电流值变化情况,同时比较了传统测量法和同步校正法测定镉标准溶液的测量误差。

2 同步校正方法

2.1 同步校正法的理论基础

文献[19]指出,阳极溶出伏安法主要由富集和溶出两个过程组成,其溶出峰的电流值可由式(1)计算。

$$i_p = nFAIC_R\nu\phi/e, \phi = nF/RT \quad (1)$$

式中: n 为电极反应中的电子转移数; F 为法拉第常数; A 为电极表面积,单位 m^2 ; l 为汞膜的厚度,单位 m ; C_R 为富

集到汞膜上的金属浓度; ν 为溶出的扫描速率,单位 v/s ; e 为自然对数的底。

基于快速扫描阳极溶出的峰电流值主要与富集到工作电极表面的金属浓度有关,由此简化式(1)得到式(2)如下:

$$i_p = k_1 l C_R \quad (2)$$

式中: k_1 为系数。

且当搅拌速率和富集时间为恒定时,汞膜厚度和富集的金属浓度可由式(3)表示^[19]。

$$l C_R = D C_0 t / \delta \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)中得到式(4)如下:

$$i_p = k_1 D C_0 t / \delta \quad (4)$$

式中: D 为扩散系数,单位 m^2/s ; C_0 为分析物质的浓度,单位 mol/L ; t 为富集时间,单位 s ; δ 为扩散的距离,单位 m 。

式(4)中的分析物质浓度 C_0 和富集时间 t 在实验中为恒定值,故镉溶出峰的电流值 i_p 仅与扩散系数 D 有关。而扩散系数 D 可通过Arrhenius公式表示^[20],如式(5)所示。

$$D = A_D \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (5)$$

式中: A_D 为指前因子, E_D 为扩散过程的活化能, T 为反应体系的温度。

将式(5)代入式(4)中,得到初始浓度 C_0 的表达式,如式(6)所示。

$$C_0 = \frac{\delta \cdot e^{\frac{E_D}{RT}}}{k_1 \cdot A_D \cdot t} \cdot i_p \quad (6)$$

由式(6)知,在一个已知的体系中,待测溶液的浓度主要受溶液温度 T 与富集时间 t 影响,而当这两个参数一定时,溶液浓度 C_0 与溶出峰电流值 i_p 呈正比例关系。

2.2 同步校正的方法

根据式(6),待测样品溶液和校正液浓度可用式(7)和(8)表达。

$$C_s = \frac{\delta \cdot e^{\frac{E_D}{RT_s}}}{k_1 \cdot A_D \cdot t_s} \cdot i_{ps} \quad (7)$$

$$C_k = \frac{\delta \cdot e^{\frac{E_D}{RT_k}}}{k_1 \cdot A_D \cdot t_k} \cdot i_{pk} \quad (8)$$

式中: C_s 为待测样品溶液的浓度,单位 mg/L ; t_s 为待测样品富集的时间,单位 s ; T_s 为待测样品测量时溶液的温度,单位 K ; i_{ps} 为待测样品溶液测定的溶出峰电流值,单位 A ; C_k 为校正液的浓度,单位 mg/L ; t_k 为校正液富集的时间,单位 s ; T_k 为校正液测量时溶液的温度,单位 K ; i_{pk} 为校正液测定的溶出峰电流值,单位 A 。

当待测样品溶液和校正液测定的富集时间一致时,并联合式(7)和(8),得到待测样品溶液浓度 C_s 的表达式,如下式(9)所示。

$$C_s = \frac{e^{\frac{i_{ps}}{i_{pk}}}}{e^{\frac{i_{ps}}{i_{pk}}}} \cdot \frac{i_{ps}}{i_{pk}} \cdot C_k \quad (9)$$

同步校正的方法为在一个样品测量周期内同时进行校正液的测定,由于两者测量的时间间隔较短,样品测量的溶液温度 T_s 与校正液测量的溶液温度 T_k 可近似相等。因此,待测样品的浓度 C_s 可由样品溶出峰电流值 i_{ps} 、校正液溶出峰电流值 i_{pk} 和校正液浓度 C_k 直接推导得出,如式(10)所示。

$$C_s = \frac{i_{ps}}{i_{pk}} \cdot C_k \quad (10)$$

从式(10)可以得出,采用同步校正的测量方式,待测样品的浓度值 C_s 仅与校正液浓度 C_k 以及待测样品溶出峰电流值和校正液溶出峰电流值的比值(i_{ps}/i_{pk})有关,且为这两者的乘积,而与溶液温度没有直接关系。由此推论,基于阳极溶出伏安法水质镉重金属在线分析仪采用该同步校正的方法进行一定浓度标准样品和实际水样测量,可以有效避免溶液温度对测量结果的影响。

3 温度影响原理

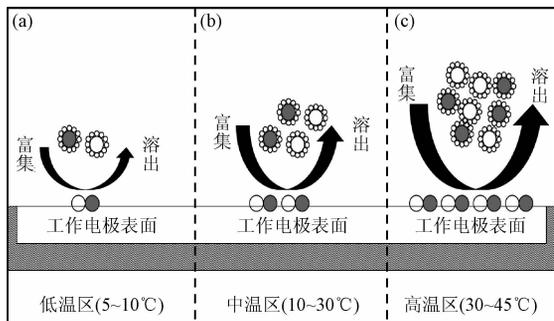
此外,将式(5)代入式(4)中,方程两边取 \ln 后再合并转化得到如式(11)所示。

$$\ln i_p = -\frac{E_D}{R} \cdot \frac{1}{T} + k_2 \quad (11)$$

式中: k_2 为常数, $k_2 = \ln(k_1 A_D C_0 t / \delta)$ 。

从式(11)可知,溶出峰电流值取 \ln 后的结果与溶液温度倒数呈线性相关。

溶液的温度对电化学仪表的阳极溶出峰电流值和测定结果影响显著,且该溶出峰值受体系中电解溶液扩散系数控制。图1所示为不同温度区间内重金属镉离子在玻碳工作电极表面的富集溶出示意图,该图展示了温度影响镉溶出峰的基本原理。



●→水合镉离子(Cd^{2+}) ●→水合汞离子(Hg^{2+}) ○●→镉汞合金($Cd(Hg)$)

图1 不同温度区间内镉离子在工作电极表面的富集和溶出机理示意图

Fig. 1 The mechanism schematic of cadmium ions deposition and stripping steps on the working electrode surface at different temperature intervals

如图1(a)所示,在相对低的溶液温度区域,即溶液的温度为5~10℃,此时的溶液温度相对较低,水合镉离子在电极表面扩散层的迁移速率受限,导致富集阶段迁移至工作电极表面而被还原的镉含量相对较低,进而相应的溶出峰电流值也相对较低。当体系中溶液温度逐步升高时,正如图1(b)所示的中温区,水合镉离子在扩散层的迁移速率得到一定程度提升,富集到玻碳工作电极表面的离子数量明显高于低温区,进而镉离子的溶出电流值有所增大。如图1(c)所示,随溶液温度进一步提高,即溶液中的离子处于相对高温区域,此时离子在扩散层的活动更加剧烈,迁移至电极表面的镉离子数量明显增多,富集到电极表面的镉含量也显著增加,因此其氧化还原峰电流值也相对较大。综上所述,溶液温度主要影响电化学的富集过程,这与Jasinski M等人^[21]的研究一致,温度升高能提高离子的扩散因子,进而增加其在扩散层的传质。此外,Romain T等人^[22]也通过实验进一步证实了重金属离子的扩散速率对溶出峰电流值影响显著,而扩散速率主要受溶液温度控制。

4 实验验证

4.1 溶液温度对测定结果的影响

将玻碳工作电极依次在2.0%硝酸和去离子水中超声5 min,再用 Al_2O_3 颗粒形成的悬浊液在抛光布上抛光玻碳工作电极,并用二次蒸馏水超声清洗,连接好三电极体系,在-300 mV电位下活化电极30 s。电极活化完后,将整台在线分析仪放置在温度可调的恒温老化箱(PRG-3,爱斯佩克,广州)中进行温度影响实验。分别设置5、15、25、35、43℃的5个温度点,且在每个温度下先恒温2 h,以确保整个仪器内部的温度一致,然后再启动分析仪进行测量。通过仪表泵阀控制的顺序注射分析技术^[1, 23],定量加入1 mL浓度为40 μg/L的镉标准溶液和一定体积电解电镀液于电解池,镉离子在HAc-NaAc的底液体系中,于-1.10 V处搅拌富集4 min后溶出,约在-0.65 V处形成溶出峰,其基线稳定且溶出峰形较好。用线性扫描溶出法研究了温度对浓度为40 μg/L镉标准溶液在镀汞玻碳电极上溶出峰的影响。

浓度为40 μg/L镉标准溶液在不同温度下的溶出峰电流值如图2所示。由图可知,溶液中重金属镉的溶出峰高受溶液温度影响显著,其随溶液温度升高而逐渐增大,从5℃相对较低温度条件下的4.47 μA上升至25℃中温度温度的8.15 μA,而在43℃的高温环境下,镉离子的溶出峰电流值为10.5 μA,相比5℃的情况,增大了近2.3倍。已有相关报道证实溶液温度对重金属溶出峰的影响情况,根据Jasinski M等人^[24]的研究,当溶液温度从26℃升高至55℃时,其测量的重金属电化学信号值增加了甚

至近10倍。另外,在Gemma A等人^[18]的研究中,当富集时间为120 s时,浓度为100 μA 镉离子的溶出峰值约从16℃的0.3 μA 升高至40℃下的2.0 μA 。

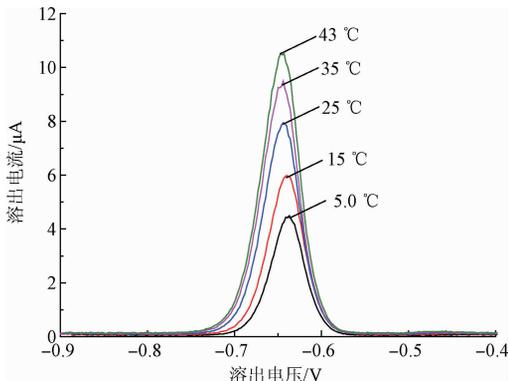


图2 不同温度下40 $\mu\text{g/L}$ 镉标准溶液的阳极溶出伏安曲线

Fig.2 Anodic stripping voltammetry curves of 40 $\mu\text{g/L}$ cadmium standard solutions at different temperatures

同时,统计出实验中测定 $\ln i_p$ 与温度倒数 $1/T$ 的数据,并对相应的数据点进行线性拟合,如图3所示。结果发现, $\ln i_p$ 与温度倒数 $1/T$ 呈良好的线性相关,其相关系数 r 达到0.9907,这与前述式(7)的理论推导结果非常一致,表明实验中不同温度下的镉溶出峰电流值变化主要受扩散系数 D 的控制,且这与溶液的温度 T 直接相关。

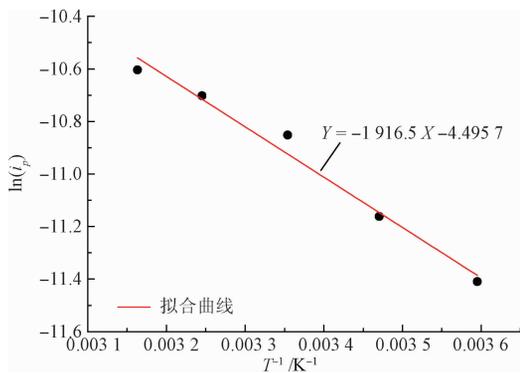


图3 溶液温度与镉离子阳极溶出伏安峰电流的线性关系及其拟合曲线

Fig.3 $\ln(i_p)$ vs. T^{-1} dependences for the cadmium anodic stripping voltammetry curves

另外,采用传统测量法计算了每个温度下的测量值,即以25℃下的溶出峰值为标定信息分别计算每个温度下浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 溶液的实际测量值。样品与校正液的测量步骤保持一致,即在电解池中定量加入1 mL浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 的样品溶液以及相同体积的电解电镀液后,镉离子在HAc-NaAc底液体系中,于-1.10 V处搅拌富集

4 min后溶出,保证样品和校正液测量的富集时间一致,且样品溶出和电极清洗阶段的电化学参数与校正液测量保持不变。

不同温度下浓度40 $\mu\text{g/L}$ 镉标准溶液在分析仪表上的测量结果如图4所示。由图4可知,随着环境温度不断升高,仪表上镉标准溶液的测定值逐渐增大。造成仪表测量误差较大的主要原因为溶液温度影响了镉离子的溶出峰电流值进而会造成测定值准确度下降。在线分析仪在25℃标定后,在25℃的测定值为41.4 $\mu\text{g/L}$,其误差仅为3.50%,从前面的实验结果可知,该温度下的溶出峰电流值为8.15 μA 。然而,5℃和43℃下的镉离子溶出峰值分别为4.47和10.5 μA ,最终依据25℃的校正信息计算5℃和43℃仪表的测量结果分别为19.5和51.0 $\mu\text{g/L}$,两者测量误差均超过25.0%,偏差较大。从以上数据可以推断,基于阳极溶出伏安法水质重金属在线分析仪在不同环境温度下进行仪器的校正以及水样的测量,必然会造成仪表测量结果误差较大。

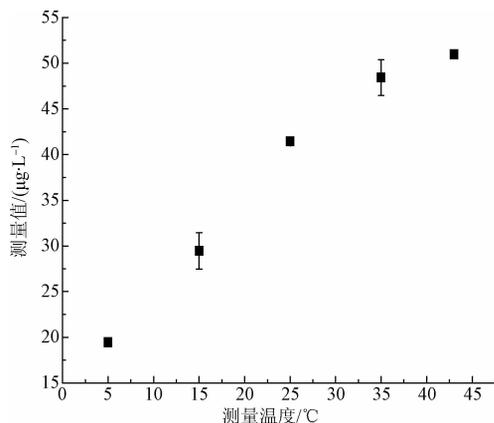


图4 不同温度40 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液镉的在线仪表测定值

Fig.4 Values in the on-line analyzer of 40 $\mu\text{g/L}$ cadmium standard solutions at different temperatures

4.2 同步校正方法的测量结果

为减小溶液温度对分析仪表测量结果的影响,采用改进的同步校正方式进行浓度40 $\mu\text{g/L}$ 镉标准物质测定,即在同一测量周期内,样品富集、静止、溶出3个阶段完成后,立刻清洗电解池,再进行校正液的测量。本实验分别在5、25和43℃下进行上述流程的分析,以此说明溶液温度对测量结果的影响情况。此外,为确保测量结果的可靠性,通过微量注射泵技术^[21],使样品/校正液和其他的试剂加入体积基本保持一致,即在电解池中定量加入1 mL浓度为40 $\mu\text{g/L}$ 的样品溶液或浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 的校正液以及一样体积的电解电镀液后,镉离子在HAc-NaAc底液体系中,于-1.10 V处搅拌富集4 min后溶出,保证样品和校正液测量的富集时间一致,其他的电化学

参数也完全一样,并按照式(10)计算镉标准溶液最终的测量结果。

图5所示为5、25和43℃下采用同步校正法测定浓度为40 μg/L镉标准溶液时样品和校正液的溶出峰电流值。结果发现,样品和校正液溶出电位均保持在-0.65 V,基本不受溶液温度影响。另外,与前面所述结论一致,随温度的增大,样品和校正液的溶出峰值都在不断提高。但是,两者的溶出峰电流值随溶液温度升高呈现出同步增加的趋势,即样品和校正液溶出峰电流的比值基本保持不变。由图可知,样品和校正液的镉溶出峰电流从5℃的3.92和9.84 μA上升至43℃的10.4和25.5 μA,而样品和校正液溶出峰电流比值在5和43℃下分别为0.398和0.408,这两者的比值基本和溶液的温度无关。以上数据完全符合上述同步校正公式(10)的理论推断,表明采用同步校正的分析方法可以很好解决该分析仪表受环境温度影响而造成测定结果偏差较大的问题。

此外,表1所示为不同温度下传统测量和同步校正两种方法计算得到的分析仪表测量值。由于仪表在25℃的室温下进行校正,且溶出峰电流值环境温度影响,传统测量法在5和15℃时样品溶出峰高和测量值均偏小,35和43℃时的样品溶出峰高和测量值均偏大,除

25℃外,其他温度下的测量误差均超过20%。而同步校正法测定结果则不受环境温度影响,不同温度下的测量值误差均在10%以内。因此,采用同步校正法可有效抵消温度变化对水质镉在线分析仪测量准确性的影响。

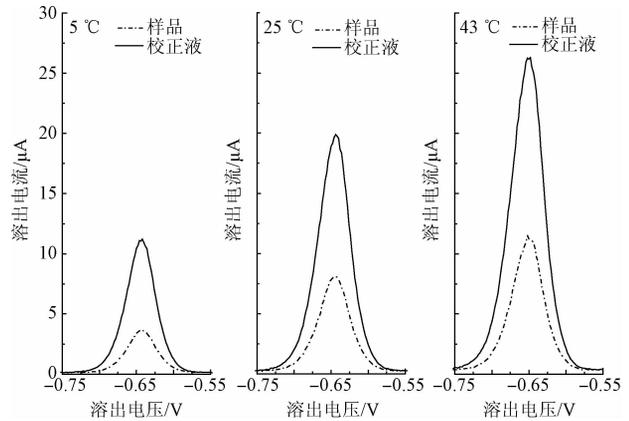


图5 不同温度下同步校正法的样品和校正液阳极溶出曲线

Fig. 5 Anodic stripping curves of sample and standard solutions using the simultaneous calibration at different temperatures

表1 不同温度下传统测量和同步校正法的峰高及测量值

Table 1 Peak or measured values using traditional measurement and simultaneous calibration at different temperatures

温度/℃	传统测量法			同步校正法			
	样品峰高/μA	测量值/(μg·L ⁻¹)	误差/%	样品峰高/μA	校正液峰高/μA	测量值/(μg·L ⁻¹)	误差/%
5	3.74	19.3	-51.8	3.80	9.77	38.9	-2.75
	3.80	19.6	-51.0	3.92	9.84	39.8	-0.50
15	5.45	28.1	-29.9	5.87	14.4	40.8	1.95
	5.98	30.9	-22.8	6.15	14.5	42.5	6.25
25	8.23	41.7	4.15	8.19	19.8	41.5	3.63
	8.15	41.3	3.13	7.62	19.1	39.8	-0.45
35	9.11	47.0	17.6	8.92	23.2	38.5	-3.78
	9.65	49.8	24.6	9.35	22.6	41.4	3.60
43	9.832	50.7	26.9	9.69	24.6	39.4	-1.40
	9.918	51.2	28.0	10.4	25.5	41.0	2.38

注:传统测量法在25℃标定,样品溶液镉浓度为40 μg/L,校正液的镉浓度为100 μg/L;误差为测量值与标准值(40 μg/L)的偏差

5 结论

温度对基于阳极溶出伏安法镉在线分析仪的溶出峰电流值和测定结果均有显著影响。通过研究镉溶出峰电流与温度之间关系,证实了温度影响镉溶出峰电流值的机制为镉离子在电极表面扩散层的迁移速率主要受温度

控制,并经过公式推导揭示了待测样品浓度采用同步校正法不受温度干扰的基本原理。同时,比较了传统测量法和同步校正法在阳极溶出伏安法镉分析仪的应用效果,采用传统测量法时,以25℃下校正信号为参照,5℃和43℃时镉标准溶液测量值误差均超过20%,而同步校正法的测量误差均小于10%,明显优于传统测量法,有效消除了温度对仪器测量结果准确性的影响问题。

基于电化学分析仪的同步校正方法在应对环境温度影响方面具有一定的现实意义,它可提高分析仪在复杂环境条件下测量结果的稳定性和准确性。同时,在后续的实验中,需要集中主要精力进行绿色环保的铋膜电极应用研究。

参考文献

- [1] 马颖璐,左航,白明. 水中重金属在线监测技术发展概述 [J]. 环境科学与管理, 2011, 36(8): 130-132.
MA Y D, ZUO H, BAI M. Review on development of heavy metal online monitoring technology [J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(8): 130-132.
- [2] 习霞,明亮. 线性扫描溶出伏安法同时测定水样中铅镉铜锌 [J]. 中国环境监测, 2011, 27(3): 32-34.
XI X, MING L. Simultaneous determination of lead, cadmium, copper and zinc in water samples by linear sweep stripping voltammetry [J]. Environmental Monitoring in China, 2011, 27(3): 32-34.
- [3] 祁亨年,蒋梁中. 基于Web的广域污染源水质自动监控系统研 [J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(1): 120-123.
QI X N, JIANG L ZH. Studies on web-based automatic water quality monitoring system for wide-area pollution sources [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2008, 29(1): 120-123.
- [4] 卢海峰,江朝元,阳小光. 基于串口通信的在线监测系统关键技术研究 [J]. 仪器仪表学报, 2006, 27(6): 2043-4045.
LU H F, JIANG CH Y, YANG X G. Key technical research of on-line monitor system based on serial communication [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2006, 27(6): 2043-4045.
- [5] JAKMUNEE J, SUTEERAPATARANON S, VANEESORN Y, et al. Exploiting flow injection and sequential injection anodic stripping voltammetry systems for simultaneous determination of some metal [J]. Talanta, 2002, 58(2): 1235-1242.
- [6] 郁建桥,钟声,汪晓燕. 阳极溶出伏安法在地表水重金属在线监测中的应用 [J]. 分析仪器, 2013(6): 33-37.
YU J Q, ZHONG SH, WANG X Y. Application of anodic stripping voltammetry in on-line monitoring of heavy metals in surface water [J]. Analytic Instrumentation, 2013(6): 33-37.
- [7] RAJESHWAR K, IBANEZ J G, SWAIN G M. Electrochemistry and the environment [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1994, 25(11): 1067-1082.
- [8] 黄泽建,林君. 电化学伏安分析中放大器的低噪声设计 [J]. 仪器仪表学报, 2005, 26(5): 518-521.
HUANG Z J, LIN J. Low noise design of amplifier in the voltage-ampere analysis of electrochemistry [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2005, 26(5): 518-521.
- [9] 胡文成,杨传仁. 化学镀镍液自动分析仪的研制 [J]. 仪器仪表学报, 2003, 24(增刊2): 124-125.
HU W CH, YANG CH R. A new instrument of automatic analysis of electroless nickel plating baths [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2003, 24(Suppl.2): 124-125.
- [10] 常艳兵,何琼. 预镀铋膜阳极溶出伏安法测定废水中微量铅和镉 [J]. 分析科学学报, 2010, 26(4): 423-426.
CHANG Y B, HE Q. Determination of trace lead and cadmium in waste water by anodic stripping voltammetry using pre-plated bismuth film electrode [J]. Journal of Analytical Science, 2010, 26(4): 423-426.
- [11] 雷存喜,刘蓉,沈毓儒,等. 预镀铋膜修饰碳糊电极差分脉冲伏安法测定废水中铅和镉 [J]. 分析科学学报, 2014, 30(6): 899-902.
LEI C X, LIU R, SHEN Y R, et al. Ex-situ plating bismuth film modified carbon paste electrode for the determination of trace lead and cadmium by differential pulse voltammetry [J]. Journal of Analytical Science, 2014, 30(6): 899-902.
- [12] ZHAO G, WANG H, LIU G, et al. Simultaneous determination of trace Cd(II) and Pb(II) based on Bi/Nafion/reduced graphene oxide-gold nanoparticle nanocomposite film-modified glassy carbon electrode by one-step electrodeposition [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016(11): 8109-8122.
- [13] 徐桂英,王凤平,唐丽娜. 碳糊电极和化学修饰碳糊电极的制备及性能综述 [J]. 化学研究, 2008, 19(3): 108-112.
XU G Y, WANG F P, Tang L N. Review on fabrication and properties of carbon paste electrode and chemically modified carbon paste electrode [J]. Chemical Research, 2008, 19(3): 108-112.
- [14] HOCOEVAR S B, OGOREVC B, WANG J, et al. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry [J]. Electroanalysis, 2002, 14(24): 1707-1712.
- [15] 邹绍芳,范影乐,王平. 基于微电极阵列的自动环境监测电子舌的设计 [J]. 仪器仪表学报, 2007, 28(9): 1641-1645.
ZOU SH F, FAN Y L, WANG P. L Design of MEA-

- based electronic tongue for automatic environmental monitoring [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2007, 28(9): 1641-1645.
- [16] 周连童, 黄荣辉. 中国西北干旱、半干旱区春季气温差的年代际变化特征及其对华北夏季降水年代际变化的影响 [J]. 气候与环境研究, 2006, 11(1): 1-13.
ZHOU L T, HUANG R H. Characteristics of inter-decadal variability of the difference between surface temperature and surface air temperature in spring in arid and semi-arid region of northwest China and its impact on summer precipitation in north China [J]. Climatic and Environmental Research, 2006, 11(1): 1-13.
- [17] ZHAO G, LIU K Z, LIN S, et al. Application of a carbon nanotube modified electrode in anodic stripping voltammetry for determination of trace amounts of 6-benzylaminopurine [J]. Microchimica ACTA, 2003, 143(4): 255-260.
- [18] GEMMA A, JOSEFINA P, ARBEN M. Enhanced electrochemical detection of heavy metals at heated graphite nanoparticle-based screen-printed electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4326 - 4331.
- [19] ROE D K, TONI J E A. An equation for anodic stripping curves of thin mercury-film electrodes [J]. Analytical Chemistry, 1965, 37(12): 1503-1506.
- [20] KITYK A A, PROTSENKO V S, DANILOV F I. Voltammetry study of Cr (III)/Cr (II) system in methanesulfonate and sulfate solutions; temperature dependences [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 689(2): 269-275.
- [21] JASINSKI M, KIRBS A, SCHMEHL M, et al. Heated mercury film electrode for anodic stripping voltammetry [J]. Electrochemistry Communications, 1999, 13(1): 26-28.
- [22] ROMAIN T, MARY-LOU T W, ERIC B. Antifouling membrane integrated renewable gold microelectrode for in situ detection of As (III) [J]. Analytical Methods, 2015, 7(18): 7503-7510.
- [23] 黄志敏, 李科杰, 许海平. 流动注射式水质在线测控系统的研究 [J]. 仪器仪表学报, 2005, 26(4): 343-346.
HUANG ZH M, LI K J, XU H P. Research of an on-line measurement and control system of water-quality on FIA [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2005, 26(4): 343-346.
- [24] JASINSKI M, GRUNDLER P, FLECHSIG, et al. Anodic stripping voltammetry with a heated mercury film on a screen-printed carbon electrode [J]. Electroanalysis, 2001, 13(1): 34-36.

作者简介



徐义亮, 2010年于安徽大学获得学士学位, 2013年于浙江大学获得硕士学位, 现为聚光科技(杭州)股份有限公司水质在线仪器研发工程师, 主要研究方向为分析仪器技术。

E-mail: liang_xu2010@126.com

Xu Yiliang received his B. Sc. degree from Anhui University in 2010, and M. Sc. degree from Zhejiang University in 2013. Currently he is an engineer focusing on water on-line analyzer in Focus Photonics (Hangzhou) Inc. His main research interest is analytical instrument technology.



杨凯 (通讯作者), 1999年于天津大学获得硕士学位, 现为中国环境监测总站研究员, 主要研究方向为环境监测仪器的质量监督检验。

E-mail: yangkai@cnemc.cn

Yang Kai (Corresponding author) received his M. Sc. degree from Tianjin University in 1999. Currently he is a researcher at China National Environmental Monitoring Center. His main research interest is the quality of supervision and inspection in environmental monitoring instruments.