

铋膜电极阳极溶出伏安法检测痕量 Cd 金属

要美娜, 杨贤金, 崔振铎, 朱胜利, 李朝阳, 梁砚琴

(天津大学 材料科学与工程学院, 先进金属功能材料实验室, 天津 300350)

摘要: 镉氧化产生的溶出电流与样品中 Cd^{2+} 的浓度有关。本研究通过方波阳极溶出伏安法(SWASV)在活化铋膜电极(Activated BFE)上对低浓度 $\mu\text{g/L}$ 水平的 Cd(II) 进行测定。通过电化学方法对电极进行初步改性, 然后电沉积制备铋膜再次对电极进行改进, 从而增强了对痕量目标 Cd^{2+} 的敏感性。对改性前后的玻碳电极(GCE)表面进行 SEM、CV、EIS 和 SWV 的表征。为了将这种伏安法传感器应用于含有低浓度 Cd^{2+} 的实际样品中, 对检测 Cd^{2+} 的实验参数进行了研究。使用选定的条件, 在 10 min 的预富集条件下 Cd^{2+} 的检测限为 $1 \mu\text{g/L}$ 。

关键词: 铋膜; 阳极溶出伏安法; 化学修饰电极; 电化学检测; 镉离子

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Detection of Cd^{2+} by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry Using an Activated Bismuth-film Electrodes

YAO Mei-Na, YANG Xian-Jin, CUI Zhen-Duo, ZHU Sheng-Li, LI Zhao-Yang, LIANG Yan-Qin

(Advanced Metallic Functional Materials Laboratory, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The stripping current arising from the oxidation of Cd was related to the concentration of Cd^{2+} in the sample. This study presents the determination of Cd(II) at low concentration $\mu\text{g/L}$ levels by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) on an activated bismuth-film electrode (BFE). The electrode was initially modified by an electrochemical method, and then the electrodeposited bismuth-film was prepared again to improve the electrode, thereby enhancing the sensitivity to trace amounts of target Cd^{2+} . The surface of glassy carbon electrode (GCE) before and after modification was characterized by SEM, CV, EIS, and SWV. The parameters for the determination of the Cd^{2+} were investigated with the view of its application toward real samples containing low concentrations of Cd^{2+} . Using the selected conditions, the limit of detection is $1 \mu\text{g/L}$ for Cd^{2+} at a preconcentration time of 10 min.

Key words: bismuth-film; anodic stripping voltammetry; chemically modified electrode; electrochemical detection; Cd^{2+}

重金属离子污染物在人体、动植物组织中毒性强, 不可生物降解、生物累积, 会造成重大环境问题, 所以重金属的检测至关重要^[1]。在重金属中, Cd^{2+} 由于对人体有毒, 会造成肾脏、肝脏、骨骼和血液的损害, 且会导致相关的环境污染而受到特别重

视^[2]。湖泊、河流和自来水被认为是为人类和生态系统提供淡水的天然水库, 快速检测水污染, 尽量降低毒性风险, 对重要水资源中重金属离子的持续监测至关重要^[3]。传感器在工业生产安全到食品分析或环境监测中被广泛使用, 发展一种简单、成本

收稿日期: 2018-04-19; 收到修改稿日期: 2018-08-22

基金项目: 天津市自然科学基金(15JCQNJC03600) Tianjin Natural Science Foundation Project (15JCQNJC03600)

作者简介: 要美娜(1992-), 女, 硕士研究生. E-mail: yao769735313@tju.edu.cn

通讯作者: 梁砚琴, 副教授. E-mail: yqliang@tju.edu.cn

低廉和可快速分析环境中重金属污染的便携式传感设备,特别是对发展中国家和基础设施不足的地区十分重要^[4]。传统的传感技术,如原子吸收光谱法(AAS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)运营成本高、操作复杂、现场检测适用性差^[5],而电化学传感器具有成本低、灵敏度高、性能优良和便携性好等优点^[6],故在重金属离子监测中备受关注。

常规重金属检测方法包括高分辨率差分表面等离子体共振(SPR)光谱、原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、X 射线荧光光谱和基于同步加速器的探测技术等^[7],但是,它们不能满足便携、易用、快速和便宜分析的要求^[8]。电化学方法,特别是电化学溶出分析,作为传统方法的替代方法,由于成本低、操作简单、灵敏度高和选择性好而被广泛用于重金属的测定^[9]。

由于重现性和灵敏度高,汞膜电极已被广泛用作电极材料进行重金属的电化学溶出分析^[10-11]。然而,汞的毒性却限制了它的广泛应用,尤其是涉及食品的应用^[12]。近年来,已经发现了多种作为替代品的电极材料,如金、铂、铋、锡和锑等^[9]。其中,铋膜电极因优良的环境友好性和电化学特性,已被普遍用来替代汞膜电极进行溶出伏安分析重金属离子^[13]。汞在溶出伏安法中作为电极材料的用途是基于其与许多重金属可以形成汞齐,有利于微量重金属离子的检测,而铋的性能可归因于其与不同金属可以形成合金的性质^[14]。

本课题组使用简单的未修饰的玻碳电极(GCE)来检测 ppb($\mu\text{g/L}$)范围内的 Cd^{2+} ,同时通过在每次分析时预镀铋膜来实现高灵敏度^[15]。阳极溶出伏安法的灵敏度取决于目标金属离子的沉积,因此,对电极进行电化学改性尤为重要^[16]。近年来,很多人对于铋膜电极进行了改性研究,例如,Zhao 等^[17]制备了 Bi/MWCNT-EBP-NA 复合膜修饰玻碳电极(GCE)对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 进行了方波阳极溶出伏安法(SWASV)检测。此外,在电极上引入官能团对重金属离子的测定也非常有吸引力^[16]。本研究中,采用活化和预镀铋膜玻碳电极,在不增加实验操作复杂程度的前提下,使镉的检测敏感水平大幅提高。电化学活化不仅可以去除打磨电极表面残留的 Al_2O_3 粉末和石墨碎片,而且可能改变了表面的本质结构^[18-19],在 H_2SO_4 中活化后电极表面存在一个多孔的氧化多层膜,有利于阳离子交换,故活化后电极表面的含氧比例显著提高^[20-22],氧/碳元素比例高达 25%以上^[19],高分辨 XPS (High-resolution XPS spectra)揭示大部分含氧功能性基团以酚基和醇基的形式存在,小部份以羰基和羧基的形式存在^[23-24]。这些含氧功能性基

团的增加也相应增加了电极表面的亲水性^[25],有利于改善电子传导。此外,活化后,电极表面的吸附性能明显提高^[18],有利于后续的沉积及检测。表面粗糙度增大,有利于增加电极活性表面积^[26]。有报道称金属阳离子的吸附主要源于活化电极产生的微孔结构^[27-28]及氧化膜^[29-31]。

1 实验方法

1.1 仪器和试剂

仪器: Gamry Interface 1000 电化学工作站、三电极系统: 玻碳电极做工作电极, Ag/AgCl 电极做参比电极, 铂丝做对电极、SB-5200DT 超声波清洗机、BSA323S-CW 电子天平(Sartorius)、扫描电子显微镜 SEM (Hitachi S-4800)等。

试剂: 冰乙酸(分析纯, 99.5%, 天津市华东试剂厂)、乙酸钠(分析纯, 99.0%, 天津市津北精细化工有限公司)、氢氧化钠(分析纯, 96.0%, Shanghai Titan Scientific Co.Ltd)、四水硝酸镉(金属基, 99.99%, Aladdin Industrial Corporation)、五水硝酸铋(分析纯, 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司)、乙醇(分析纯, 99.7+%, 天津市康科德科技有限公司)、铁氰化钾(优级纯, 99.5%, 天津市元立化工有限公司)、亚铁氰化钾(分析纯, 99.8%, 天津市元立化工有限公司)、硫酸(分析纯, 98%, 天津市元立化工有限公司)、实验用水为重蒸水。

1.2 电化学预处理玻碳电极

首先对裸玻碳电极先后用 $1\ \mu\text{m}$ 、 $0.3\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \text{nm}$ 氧化铝粉末抛光,然后在无水乙醇和去离子水中连续超声 10 min,并在室温下干燥。在 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 H_2SO_4 中采用循环伏安法对电极进行活化,得到活化玻碳电极。

1.3 活化铋膜玻碳电极的制备

将活化后的电极放入含 $80\ \text{mg/L}$ Bi^{3+} 的乙酸缓冲溶液($0.1\ \text{mol/L}$, pH 4.5)中,采用恒电位的方法制备铋膜,施加 $-1\ \text{V}$ (vs. Ag/AgCl)的恒电压,沉积 5 min。以获得活化铋膜玻碳电极。

1.4 方波伏安法检测 Cd^{2+}

在优化条件下,将 $10\ \text{mL}$ 含不同浓度 Cd^{2+} 的乙酸盐缓冲溶液($0.1\ \text{mol/L}$, pH 4.5)加入到电解槽中,然后将由铂丝电极、 Ag/AgCl 电极和活化铋膜电极组成的三电极体系置于电解槽中,进行后续的沉积和溶出过程。在 $-1.4\ \text{V}$ 的电位下沉积 10 min,在 50 Hz 的频率下进行 SWV 测试,电位从 $-1.2\ \text{V}$ 扫描到 $-0.5\ \text{V}$,记录得伏安图,频率、电位增量和振幅分别为 50 Hz、

4 mV 和 25 mV。在所有测试结束后, 将电极保持在 0.3 V 清洗 30 s, 以去除工作电极表面上的残留金属和铋膜; 所有实验均在室温(25℃左右)下进行。

1.5 测试与表征

利用 SEM (Hitachi S-4800)观察对电极的表面形貌; 在 Gamry Interface 1000 电化学工作站进行所有电化学测试(循环伏安法活化电极, 恒电位电沉积和方波阳极溶出伏安法), 采用三电极体系: 工作电极是活化铋膜电极(直径 3 mm), 用饱和 KCl 溶液(0.197 V 相对于标准氢电极, SHE, 25℃)填充的 Ag/AgCl 电极作参比电极, 铂丝作对电极。本文中所有电位均相对于 Ag/AgCl 参比电极的电位。所有电化学测量均在 25 mL 电解槽中进行。所用试剂均为分析纯。活化电极用到的 0.1 mol/L H₂SO₄ 用浓硫酸配制, 电化学测试所用到的 0.1 mol/L 乙酸缓冲溶液(pH 4.5)由乙酸和乙酸钠配制, 使用 pH 计进行 pH 调节。

2 结果与讨论

2.1 电极表面结构和形貌分析

图 1 为扫描电子显微镜下不同修饰电极: 活化电极 I, 铋膜电极 II 和活化铋膜电极 III 的 SEM 照片, 不同电极具有不同的表面形态。其中, 活化和铋膜电极分别由循环伏安法和恒电位制备。图 1(a)是电极 I 的 SEM 照片, 可以看出活化后电极表面变成一个凹凸不平的多孔结构, 产生的含氧功能基团在整个电极表面聚集, 并一定程度渗入, 完全改变了电极的表面结构。图 1(b)是电极 II 的 SEM 照片, 从照片中可以看出, 铋膜是由多孔结构组成, 沉积分散性很好, 有利于后续金属的沉积与测试。图 1(c)是电极 III 的 SEM 照片, 可以看到一个凹凸不平、多孔、分散不均匀的三维结构。因此, 电极 III 同时具备了电极 I 凹凸不平的多孔结构和电极 II 多颗粒分

散结构, 均有利于后续的金属沉积, 故本实验选用电极 III 做工作电极。右上角的插图分别为不同电极相对应的放大 SEM 照片。

2.2 电极性能表征对比

将裸电极 I、活化电极 II、铋膜电极 III、活化铋膜电极 IV 分别置于含 5.0 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 的 KCl(0.1 mol/L)水溶液中, 然后通过循环伏安法(CV)进行电化学表征。测量参数如下: 电势范围, -0.2 V 至+0.6 V; 扫描速度 50 mV/s。同样, 将不同电极置于同一溶液中, 并用电化学阻抗谱(EIS)进行表征。以 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 为氧化还原探针, 通过循环伏安法研究了不同电极的电化学性能, 如图 2(A)所示, 曲线 a 显示了在电极 I 表面处 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 的准可逆阳极和阴极峰。由于电化学活化可改善玻碳电极的电子传导动力学性质, 曲线 b 峰电流值比裸玻碳电极高。曲线 c 为铋修饰玻碳电极, 可以看出, [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 的氧化还原峰电流增大, 说明铋膜具有良好的电子转移能力^[3]。当对 GCE 同时进行活化和镀铋膜时, 曲线 d 的氧化还原峰进一步增加, 这表明铋膜和活化的结合可以更好地促进电极表面的电子转移。

图 2(B)为不同电极的典型奈奎斯特图, 较高频率范围的半圆直径对应于电子转移限制过程, 较低频率范围的线性部分表示扩散限制过程^[32]。因此, 在曲线 a 中高频范围的大半圆解释了在电极 I 表面处 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 的不良电子转移反应。对玻碳电极进行活化后, 由于电子传导动力学性质的改善, 如曲线 b 半圆减小。同样, 曲线 c 表示电极 III 的 EIS 曲线, 与电极 I 相比, 半圆也缩小。曲线 d 表示活化铋膜玻碳电极, 半圆也比裸玻碳电极小。这些 EIS 结果与通过 CV 获得的结果一致。

2.3 铋离子浓度对镉溶出曲线的影响

在乙酸缓冲溶液中, 通过 SWV 在 -1.2 V 至 -0.5 V 的电位范围内研究检测 Cd²⁺。图 3 显示了电极 IV 上 Bi³⁺ 浓度对 Cd²⁺ 的溶出曲线 SWV 的影响。峰电

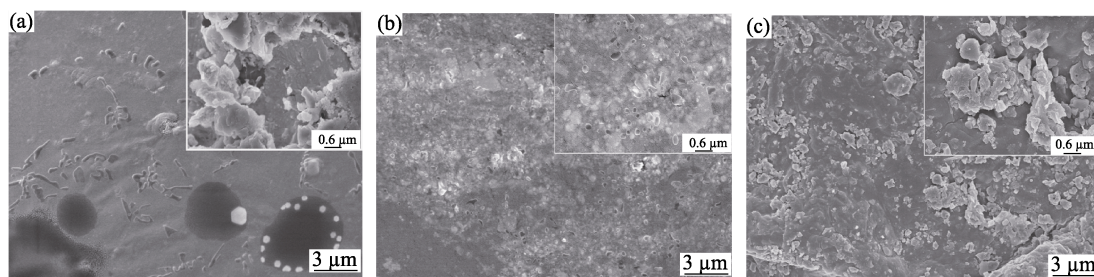


图 1 三种不同电极的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of the three Electrodes
(a) I; (b) II; (c) III

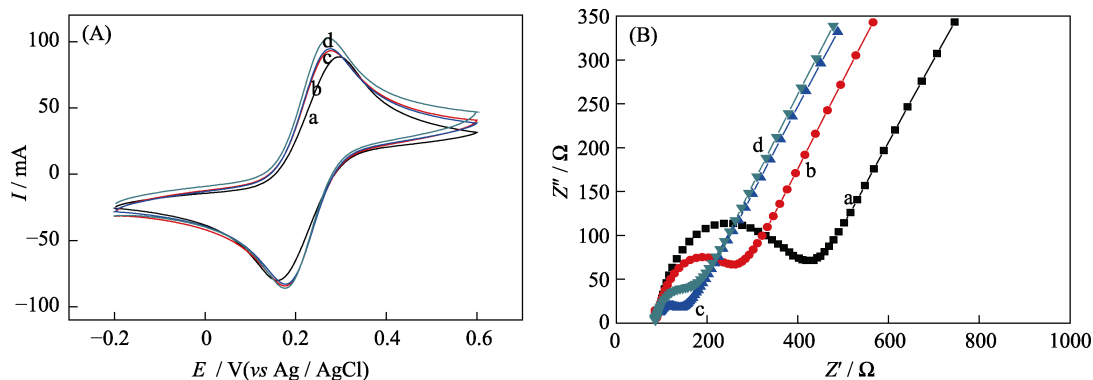


图 2 (A)在 0.1 mol/L KCl 中(a)裸露、(b)活化、(c)铋膜修饰和(d)活化后铋膜修饰的玻碳电极表面处 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的循环伏安图(扫描速率: 50 mV/s); (B)相同条件下不同电极的奈奎斯特图

Fig. 2 (A) Cyclic voltammograms of 5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ in 0.1 mol/L KCl: (a) GCE, (b) activated GCE, (c) Bi/GCE and (d) activated Bi/GCE (Scan rate: 50 mV/s); (B) Nyquist plots of different electrodes under the same conditions

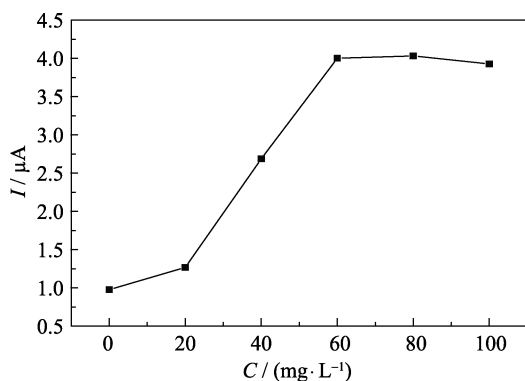


图 3 用活化的 Bi/GCE 研究 Bi(III)浓度对 Cd(II)溶出峰电流的影响

Fig. 3 Effect of Bi(III) concentration on the stripping peak current of Cd(II) using activated Bi/GCE

流随着 Bi^{3+} 浓度从 0 到 80 mg/L 逐渐增大, 然后当 Bi^{3+} 浓度超过 80 mg/L 时开始减小。因此, 选择 80 mg/L 作为最佳 Bi^{3+} 浓度。 Bi^{3+} 浓度的影响可以解释如下: 过低的 Bi^{3+} 浓度不利于有效形成 Cd/Bi 合金, 从而无法降低 Cd^{2+} 的预沉积活化能。然而, 过高的 Bi^{3+} 浓度会导致 Bi^{3+} 与 Cd^{2+} 在电极活性吸附位点处的结合具有更明显的竞争性, 从而不利于 Cd^{2+} 的检测。

2.4 不同镉浓度梯度溶出曲线

在优化的条件下, 将电极 IV 置于含有不同浓度 Cd^{2+} 的乙酸缓冲液中进行 SWV 的测定。图 4 显示了不同浓度 Cd^{2+} 的一系列溶出反应。修饰电极上的电流密度被校准为镉离子浓度的函数, 电极界面的电流密度与 1.0~60 $\mu\text{g/L}$ 范围内的镉离子浓度之间呈现良好的线性关系, 如图 4(B)所示。校准曲线和相关系数分别为 $I=0.1837c+0.0191$ (x : $\mu\text{g/L}$, y : μA , $R^2=0.9950$), 最低可测量的镉浓度是 1 $\mu\text{g/L}$ 。

3 结论

本工作研究了基于活化铋膜修饰改性玻碳电极

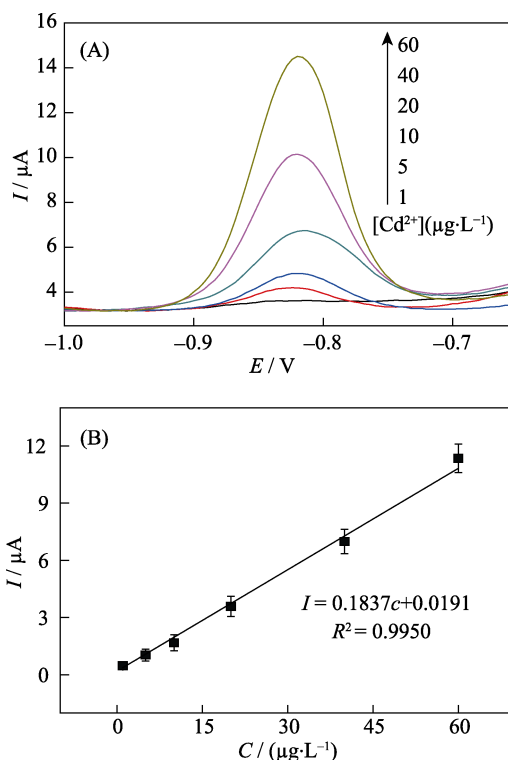


图 4 (A)不同浓度的 Cd(II)在活化铋膜电极上的方波阳极溶出伏安图, (B)Cd²⁺的线性校准曲线

Fig. 4 (A) Square-wave anodic stripping voltammograms for different concentrations of Cd(II) on the bismuth-film electrode, (B) the linear calibration curves of Cd^{2+}

的简单、高灵敏的溶出伏安传感器, 用于测定 Cd(II)。与传统铋膜电极相比, 活化后的 Bi/GCE 具有快速的电子转移能力, 低的界面电阻, 高的溶出响应和低的检测限。通过 SEM、CV、EIS 和 SWV 对改性 GCE 进行了进一步的研究。这种方法首先通过电化学方法对电极进行初步改性, 然后电沉积制备铋膜再次对电极进行改进, 从而增强了对痕量目标 Cd^{2+} 的敏感性。由于活化及铋膜的改性, GCE 具有优异的电化学活性和快速的电荷转移速度。活化电极是

一种简单、成本低、环境友好型的电极改性处理, 使得铋膜电极成为一种有效的电化学传感器, 作为痕量 Cd(II) 的检测传感器, 在食品安全和环境监测领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LI M, LI D W, LI Y T, *et al.* Highly selective *in situ* metal ion determination by hybrid electrochemical "adsorption-desorption" and colorimetric methods. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **701(2)**: 157–163.
- [2] JOTHIMUTHU P, WILSON RA, HERREN J, *et al.* Lab-on-a-chip sensor for detection of highly electronegative heavy metals by anodic stripping voltammetry. *Biomedical Microdevices*, 2011, **13(4)**: 695–703.
- [3] XUAN X, PARK J Y. A miniaturized and flexible cadmium and lead ion detection sensor based on micro-patterned reduced graphene oxide/carbon nanotube/bismuth composite electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, **255**: 1220–1227.
- [4] SHEN L L, ZHANG G R, LI W, *et al.* Modifier-free microfluidic electrochemical sensor for heavy-metal detection. *ACS Omega*, 2017, **2(8)**: 4593–4603.
- [5] ZHAO G, WANG H, LIU G, *et al.* Simultaneous and sensitive detection of Cd(II) and Pb(II) using a novel bismuth film/ordered mesoporous carbon-molecular wire modified graphite carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 2017, **29(2)**: 497–505.
- [6] THINAKARAN N, SUBRAMANI S E, PRIYA T, *et al.* Electrochemical determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ using NSAID-mefenamic acid functionalized mesoporous carbon microspheres modified glassy carbon electrode. *Electroanalysis*, 2017, **29(8)**: 1903–1910.
- [7] XU RX, YU XY, GAO C, *et al.* Enhancing selectivity in stripping voltammetry by different adsorption behaviors: the use of nanostructured Mg-Al-layered double hydroxides to detect Cd(II). *The Analyst*, 2013, **138(6)**: 1812–1818.
- [8] KUDR J, NGUYEN H V, GUMULEC J, *et al.* Simultaneous automatic electrochemical detection of zinc, cadmium, copper and lead ions in environmental samples using a thin-film mercury electrode and an artificial neural network. *Sensors*, 2014, **15(1)**: 592–610.
- [9] WANG Z, WANG H, ZHANG Z, *et al.* Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **199**: 7–14.
- [10] ZHANG Z, YU K, BAI D, *et al.* Synthesis and electrochemical sensing toward heavy metals of bunch-like bismuth nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, 2009, **5(2)**: 398–402.
- [11] JIA J, CAO L, WANG Z, *et al.* Properties of poly(sodium 4-styrenesulfonate)-ionic liquid composite film and its application in the determination of trace metals combined with bismuth film electrode. *Electroanalysis*, 2008, **20(5)**: 542–549.
- [12] PING J, WANG Y, WU J, *et al.* Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of heavy metals in milk. *Food Chemistry*, 2014, **151**: 65–71.
- [13] CHEN C, NIU X, CHAI Y, *et al.* Bismuth-based porous screen-printed carbon electrode with enhanced sensitivity for trace heavy metal detection by stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, **178**: 339–342.
- [14] KEFALA G. 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. *Talanta*, 2003, **61(5)**: 603–610.
- [15] ROSOLINA S M, CHAMBERS J Q, LEE C W, *et al.* Direct determination of cadmium and lead in pharmaceutical ingredients using anodic stripping voltammetry in aqueous and DMSO/water solutions. *Analytica Chimica Acta*, 2015, **893**: 25–33.
- [16] GUO Z, SEOL M L, GAO C, *et al.* Functionalized porous Si nanowires for selective and simultaneous electrochemical detection of Cd(II) and Pb(II) ions. *Electrochimica Acta*, 2016, **211**: 998–1005.
- [17] ZHAO G, YIN Y, WANG H, *et al.* Sensitive stripping voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) by a Bi/multi-walled carbon nanotube-emeraldine base polyaniline-Nafion composite modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 2016, **220**: 267–275.
- [18] NAGAOKA T, YOSHINO T. Surface properties of electrochemically pretreated glassy carbon. *Analytical Chemistry*, 1986, **58(6)**: 1037–1042.
- [19] KEPLER L J, BARD A J. Ellipsometric, electrochemical, and elemental characterization of the surface phase produced on glassy carbon electrodes by electrochemical activation. *Analytical Chemistry*, 1988, **60(14)**: 1459–1467.
- [20] UPADHYAY P K. A simple procedure for activating a glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1989, **271(1)**: 339–343.
- [21] BOWLING R J, PACKARD R T, MCCREERY R L. Activation of highly ordered pyrolytic graphite for heterogeneous electron transfer: relationship between electrochemical performance and carbon microstructure. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, **111(4)**: 1217–1223.
- [22] ČENAS N, ROZGAITÉ J, POCIUS A, *et al.* Electrocatalytic oxidation of NADH and ascorbic acid on electrochemically pretreated glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983, **154(1)**: 121–128.
- [23] SUNDBERG K M, SMYRL W H, ATANASOSKA L, *et al.* Surface modification and oxygen reduction on glassy carbon in chloride media. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, **136(2)**: 434–439.
- [24] ENGSTROM R C, STRASSER V A. Characterization of electrochemically pretreated glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 1984, **56(2)**: 136–141.
- [25] HU I F, KUWANA T. Oxidative mechanism of ascorbic acid at glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 1986, **58(14)**: 3235–3239.
- [26] HU I F, KARWEIK D H, KUWANA T. Activation and deactivation of glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1985, **188(1)**: 59–72.
- [27] SHI K, SHIU K K. Adsorption of some quinone derivatives at electrochemically activated glassy carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **574(1)**: 63–70.
- [28] SHI K, SHIU K K. Adsorption of copper and lead species at electrochemically activated glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 2006, **51(13)**: 2631–2638.
- [29] NAGAOKA T, FUKUNAGA T, YOSHINO T. Surface ion pairing between electrochemically treated glassy carbon and alkali metal ions in acetonitrile. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, **217(2)**: 453–456.
- [30] NAGAOKA T, SAKAI T, OGURA K, *et al.* Oxygen reduction with hydroxy-1,4-naphthoquinones immobilized at carbon electrodes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1987, **83(6)**: 1823–1833.
- [31] NAGAOKA T, UCHIDA Y, OGURA K. Pore structure of electrochemically pretreated glassy carbon and uptake of lithium ions into micropores. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1989, **85(11)**: 3757–3765.
- [32] SHA H, WU Y, FAN Y. A Fe-OSA/Nafion composite film-decorated glassy carbon electrode as a sensor for detection of Pb(II), Cd(II) and Cu(II). *Analytical Methods*, 2017, **9(38)**: 5618–5631.