

化学修饰铋膜电极的制备和应用研究进展

李冬月^{1,2} 郑建波^{* 1} 王建国^{* 2}

¹(中国科学院长春应用化学研究所电分析国家重点实验室, 长春 130022)

²(辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

摘 要 本文综述了近年来化学修饰铋膜电极的制备和应用的研究进展。首先介绍了铋膜电极的制备方法, 然后介绍铋膜电极的应用和研究进展, 包括铋膜电极在检测重金属离子、硝基酚类化合物、药物、杀虫剂及一些生物活性物质等方面的应用。

关键词 铋膜电极; 化学修饰; 溶出伏安; 重金属离子; 综述

1 引 言

溶出伏安法将预富集与电化学测量有机地结合在一起, 是一种极为灵敏的电分析技术, 尤其是当它用于重金属离子的分析^[1]。汞和汞膜电极曾被广泛地应用于溶出伏安法, 然而汞的毒性和挥发性均较大, 长期使用对工作者的健康有害, 对环境也造成很大污染。近年来, 电分析化学工作者发展了各种环境友好型的无汞工作电极, 如铋膜电极、锑膜电极、欠电位沉积相关的贵金属电极、其它惰性电极等^[2]。而铋膜电极作为一种绿色环保的电极材料倍受化学工作者的青睐, 并广泛地用于重金属离子的检测^[3,4]。这是因为铋和铋盐的毒性可以忽略; 在溶出伏安分析中, 铋能与多种重金属生成二元或多元合金, 且氢在铋膜电极上的过电位高, 铋膜电极背景电流几乎不受溶解氧的影响; 铋膜是一层稳定的固态薄膜, 稳定性也比液态的汞膜好。近几年有关铋膜电极的研究发展迅速, 铋膜电极及聚合物修饰铋膜电极等不仅广泛地用于测定重金属离子, 而且能用来测定有机物如硝基酚类化合物、药物、杀虫剂及一些生物活性物质等, 铋膜电极的研究和应用也越来越受到重视。

2 铋膜电极的制备

2.1 铋膜电极基体的选择

在固体电极表面镀上一层薄的铋膜, 即为铋膜电极(Bismuth film electrode, BiFE)。铋膜电极的基体选择和汞膜电极一样, 主要以碳材料为主, 如玻碳电极^[5,6]、石墨电极^[7]、碳微电极^[8]、碳糊电极^[9]、硼掺杂的金刚石薄膜电极^[10]、丝网印刷电极^[11]、铅笔芯^[12]等。其中, 玻碳电极背景电流低、稳定性好而被广泛应用。由碳纤维电极^[13]制作的微电极可用于小体积、低传导介质体系的溶出法测定。碳糊电极容易制得, 活化简单, 而且价格低廉^[14,15]; 硼掺杂的金刚石薄膜电极的背景电流效果最好, 但也最昂贵; 此外, 人们还选用金属材料如 Cu^[16,17], Pt^[18], Au^[19]等作为铋膜电极的基底。在镀铋膜之前要对基底电极进行机械打磨抛光和化学活化等预处理, 每次机械打磨抛光可以获得新鲜、光滑的电极表面, 提高电极重现性; 而电极经过活化, 可增加电极表面的活性位点, 利于铋膜的沉积。

2.2 镀膜的方法

制备铋膜电极的方法通常采用电沉积法和溅射法两种, 但目前的研究大都是采用电沉积法。电沉积方法主要包括 3 种: (1) 预镀法(Ex-situ) 在基底电极转移到样品溶液分析之前镀铋, 预镀法大都是在酸性环境(Bi³⁺ 在较高的 pH 下很容易水解)、含有 1 ~ 100 mg/L Bi(III) 的溶液中、沉积电位在

2011-06-29 收稿; 2011-10-09 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20805044)、科技部 973 计划(No. 2010CB933603)资助项目

* E-mail: jbjia@ciac.jl.cn.

-0.5 ~ -1.2 V 之间、沉积时间在 1 ~ 8 min 之间、外力搅拌等条件下镀铋膜^[9]。为了简化镀铋的实验步骤,还有报道在-0.28 V 电位下,含有 0.2 mol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、1 mol/L HCl 和 0.5 mol/L LiBr 的静态溶液中直接镀铋^[9]。尽管预镀法操作复杂,但是铋膜的厚度和形态可通过调控铋离子的浓度和实验条件来改变;(2) 原位镀铋法(In-situ) 将待测离子与 400 ~ 1000 $\mu\text{g/L}$ Bi(III) 同时加入到被测样品中,在电解富集时将铋与被分析的重金属一起沉积在基体电极上。原位镀膜法的沉积电位和沉积时间的选择与分析物有很大关系。一般而言,为避免饱和现象的发生, Bi(III) 的浓度的选择至少要比被测离子的浓度高 10 倍^[9]。这种方法能简化实验步骤、节省时间,在阳极溶出伏安法中应用较广泛。文献[20]报道,在测定重金属过程中,同样的条件下,在电沉积溶液中加入溴化物后,所生成的铋膜更致密均匀;而 Pb^{2+} 的加入也能促进铅与铋合金膜的沉积。在测定过程中,对样品溶液的 pH 范围有一定的限制,因为 Bi(III) 在中性和弱碱性溶液中很容易发生水解反应。 $\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$,所以原位镀膜法通常只在酸性环境中使用。有趣的是,在碱性很强的环境中, Bi^{3+} 不发生水解反应,而是与 OH^- 离子反应生成络合物: $\text{Bi}^{3+} + \text{OH}^- = \text{Bi}(\text{OH})^{2+}$,这种络合物溶于水,并且能在基底电极表面发生电化学还原反应^[21,22],因此,铋膜电极也能用在碱性很强的环境中。但在此条件下,Hg(II)却会发生水解反应,所以汞膜电极不能在强碱性的环境中使用;(3) 还原镀膜法 在基底电极上修饰铋的化合物如 Bi_2O_3 ,在一定的沉积电位下, Bi_2O_3 发生还原反应 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Bi}(\text{s}) + 6\text{OH}^-$,以金属铋的形式沉积在基底电极上。这种方法一般采用碳糊电极作基体(Bi_2O_3 可以和碳糊很好地均匀混合),制作简单、价格低廉,但是在阳极溶出伏安法测定应用中也存在一些问题:线性关系范围很窄,峰电位重现性差,溶出峰电位发生偏移等^[23]。在这 3 种电沉积制备铋膜方法中,应用最为广泛的是预镀法和原位镀铋法。此外,可在硅片或玻璃等基底上采用溅射法喷射生长铋膜^[24],这种铋膜是由很多粒度均匀的纳米颗粒组成的粗糙结构,平均直径为 200 ~ 400 nm。与其它方法所得的铋膜相比,这种溅射铋膜表面的活性位点明显增多。

2.3 铋膜电极的清洗

每一个富集、溶出测定循环之后,铋膜电极都要在一定的电位下清洗,通过极化作用活化或更新电极表面。在该电位下,电极表面的其它物质,如残余的铋或重金属等也能被氧化除去^[9]。通常情况下,在阳极溶出伏安法中,预镀铋膜电极在 0.35 ~ 0.4 V 清洗 10 ~ 30 s 即可(搅拌条件下)^[7,11];而在吸附溶出伏安法中,清洗电位要比吸附物的还原电位更负,电位的选择取决于重金属离子和络合物的种类。原位镀膜的铋膜电极的清洗,一般选择比铋的氧化电位更正的电位。在 0.0 ~ 0.3 V 之间氧化约 30 s,并且在下一个分析周期中,新的铋膜再次生成^[25,26]。通过电化学清洗能够方便地更新表面的铋膜,获得良好的稳定性和重现性。

3 铋膜电极的应用

3.1 铋膜电极对金属离子的检测

自 2000 年 Wang 等^[9]首次将一种新型的铋膜电极用于溶出伏安法,同时测定 Pb, Cd, Zn 之后(如图 1 所示),有关铋电极的研究得到了迅速的发展。到目前为止,人们用铋膜电极已检测过的金属离子包括: Pb, Cd, Zn, Co, Ni, Cr, Cu 等 20 余种元素或其化合物^[27](如图 2 所示)。在重金属检测中,50% 的报道是关于 Pb(II)和 Cd(II)。如本文作者分别采用沸石修饰的碳糊电极^[28]和蒙脱石修饰的碳糊电极^[29],对重金属 Pb(II)、Cd(II)进行测定,灵敏度高并成功用于实际水样中的 Pb(II)、Cd(II)检测,结果令人满意。Krolicka 等^[30]以丁二酮肟为络合剂,在酸性条件下制备的铋膜电极为工作电极,采用阴极吸附溶出伏安法在铋膜电极上实现了 Co(II)的检测。实验中还发现,在 NaNO_2 存在的情况下,Co(II)的检测信号增强 15 倍,检测限可达到 0.07 $\mu\text{g/L}$ 。Piankova 等^[31]采用铋纳米粒子修饰的碳印刷电极,以丁二酮肟为络合剂吸附溶出伏安法实现 Ni(II)的灵敏检测,检出限达到 3.2 nmol/L。Li 等^[32]先利用电化学方法在 -0.8 V 电位下将 Cr(VI)还原为 Cr(III),然后利用 Cr(III)与二乙烯三胺五乙酸(DTPA)的络合物在铋膜电极上的阴极吸附溶出行为,间接的测定了血样中 Cr(VI)的含量。Segura 等^[33]在 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol 存在下,阴极吸附溶出伏安法高选择性地检测 Fe(III),在最佳的实验条件下检出限可达 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。Prior 等^[34]报道了铋膜电极阳极溶出伏安法同时测定 Pb 和 Cu。结果表明,在 pH 4.75 的醋酸盐缓冲溶液

物修饰的电极^[69]和离子液体/聚4-苯乙烯磺酸钠复合物修饰电极^[4]结合原位镀Bi电极实现了Cd和Pb²⁺的高灵敏检测。两种方法分别在富集时间10和2 min时Cd和Pb检出限分别为71, 93 ng/L和0.07, 0.09 μg/L。

3.2 铋膜电极对某些有机物及生物活性物质的检测

铋膜电极不仅对重金属离子有很好的电化学响应,而且也能用来测定某些有机物如硝基酚类化合物、药物、杀虫剂及一些生物活性物质等。

3.2.1 铋膜电极检测硝基化合物 Hutton等^[4]将铋膜电极首次用于有机物的分析。在静态的方波伏安法和流动注射电化学检测的条件下用铋膜电极测定硝基酚,这两种方法对2-硝基酚检出限分别为0.4和0.3 μg/L,对4-硝基酚检出限分别为1.4和0.6 μg/L,对2,4-二硝基酚的检测限分别是3.3和0.7 μg/L。在用碳糊修饰的铋膜电极检测硝基苯的过程中发现,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)能吸附在电极表面改变电极的过电位并影响电子转移速率。因此,在分析液中加入适量的该种表面活性剂能够提高检测硝基苯的灵敏度,在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L的范围内有良好的线性响应,检出限能够达到 8.3×10^{-7} mol/L(如图3所示)^[4]。Tall等^[43]用体向铋膜电极阴极差分脉冲伏安法考察2-硝基酚、3-硝基酚、4-硝基酚、2,4-二硝基酚及2,4,6-三硝基酚的电化学性质。与汞膜电极相比,铋膜电极能够实现对这些硝基化合物的灵敏、稳定检测。

3.2.2 铋膜电极检测药物分子 Buckova等^[44]用体向铋膜电极吸附溶出伏安法检测药物道诺霉素。在线性范围100~1000 nmol/L(2 min沉积时间)和10~100 nmol/L浓度范围(5 min沉积时间)检出限能达到5 nmol/L(8 min沉积时间)且具有较好的重现性。Nigovic等^[45]采用预镀铋法测定氨基水杨酸盐药物,具有良好的稳定性和重现性,并用于实际药品中检测。Rodriguez等^[46]用铋膜电极流动注射的方法对双氟芬酸钠的灵敏检测,检出限可达4.3 μmol/L。Sattayasamitsathit等^[47]用铋膜电极流动注射的方法检测四环素。与裸玻碳电极相比,铋膜电极具有高的灵敏度并且制备简单。制得的铋膜电极稳定,能够连续使用40次,并成功用于实际样品四环素胶囊的检测,检测结果与标签中给定值相近。

3.2.3 铋膜电极检测杀虫剂 Guzsvany等用铋膜电极代替汞膜电极检测了烟碱类杀虫剂^[48]和噻虫嗪^[49]。Arribas等^[50]在未除氧的条件下采用方波伏安法和差分脉冲安培法铋膜碳糊电极对苯噻草酮检测,在最佳条件下,峰电流与其浓度在10~200 μmol/L内呈良好的线性,检出限达到2 μmol/L。通过比较,预镀铋制得的铋膜碳糊电极比碳糊电极灵敏度提高2倍,且苯噻草酮峰电位向正向移动50 mV。由于具有宽的电化学窗口,使铋膜电极成功的用于甲基对硫磷检测。Du等^[51]用阴极方波伏安法预镀的铋膜电极测定有机磷类的甲基对硫磷,浓度范围3.0~100 μg/L内检出限达到1.2 μg/L。Moreno等^[52]通过采用方波伏安法,比较了裸玻碳电极与铋膜电极对几种杀虫剂的检测,使用铋膜电极灵敏度有所提高且峰电位向正向移动,对噻草酮在浓度范围10~200 mmol/L内呈良好的线性关系,检出限为6 mmol/L。

3.2.4 铋膜电极检测生物活性物质 Yang等^[53]报道了采用微分脉冲阳极溶出伏安法铋膜电极测定金属硫因的研究,利用铋膜电极对Cd²⁺和Zn²⁺的响应实现对金属硫因的测定,经优化实验条件后检测

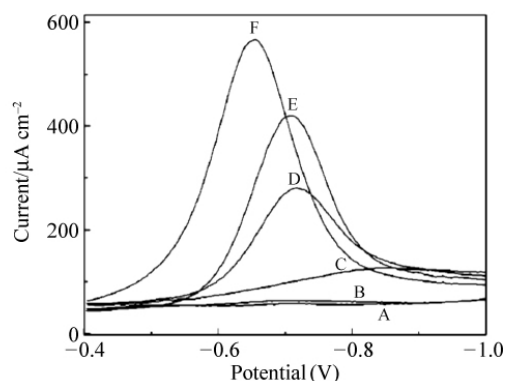


图3 方波伏安法在0.10 mol/L PBS (pH 5.5)中检测硝基苯(NB), (A) CTAB在BiF/CPE; (B)含有 2.0×10^{-5} mol/L CTAB在BiF/CPE; (C) 0 mol/L CTAB在CPE; (D)含有 1.0×10^{-4} mol/L NB在CPE; (E)含有 1.0×10^{-4} mol/L硝基苯(NB)在BiF/CPE; (F)含有 1.0×10^{-4} mol/L NB+ 2.0×10^{-5} mol/L CTAB在BiF/CPE^[4]

Fig. 3 Square-wave voltammetric responses of nitrobenzene (NB) in 0.10 mol/L PBS (pH 5.5). (A) Without CTAB at BiF/CPE; (B) 2.0×10^{-5} mol/L CTAB at BiF/CPE; (C) 0 mol/L CTAB at CPE; (D) 1.0×10^{-4} mol/L NB at CPE; (E) 1.0×10^{-4} mol/L NB at BiF/CPE; (F) 1.0×10^{-4} mol/L NB+ 2.0×10^{-5} mol/L CTAB at BiF/CPE. Reprinted with permission from Ref^[4]

限可达 3.86×10^{-8} mol/L。金利通等^[6]在玻碳电极上通过电沉积的方法将金属铋修饰上,用流动注射安培法分析水体中大肠杆菌,经过优化实验条件,电流的响应对大肠杆菌的浓度范围内在 $1.5 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6$ cfu/mL 范围内呈良好的线性关系,检出限达 100 cfu/mL。Baldrianova 等^[6d]首次用铋粉制得铋膜碳糊电极阴极方波伏安法测定半胱氨酸,分别在浓度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L (富集时间 10 min) 和 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ mol/L (富集时间 100 s) 具有良好的线性关系,检出限分别为 3×10^{-7} 和 2×10^{-6} mol/L。

3.3 铋膜电极应用于分子自组装

Adamovski 等^[6j]利用德诺霉素和苦味酸作探针分子,尝试了在铋电极上自组装单层的硫醇分子。通过研究组装效果,表明组装硫醇分子后的铋电极对德诺霉素和苦味酸的化学响应明显下降;同时通过比较不同链长的硫醇分子组装的铋电极,表明碳链越长,修饰电极对德诺霉素和苦味酸的催化作用越小。原因可能是组装分子的碳链越长,疏水性越强,阻碍德诺霉素和苦味酸分子到达电极表面的能力越强。在 $-0.3 \sim -1.3$ V 的工作电位窗范围内,这种自组装铋电极的稳定性明显高于自组装的金电极。因此,自组装铋电极有望用于重金属离子的测定和生物传感器的制备。Romann 等^[6d]在含有十八烷硫醇和癸烷硫醇的乙醇溶液中、开路电位条件下在铋电极上组装多层的硫醇盐,通过循环伏安法、电化学交流阻抗、光学显微镜、原子力显微镜及红外光谱等方法表征了多层的硫醇盐的结构和组成。分析结果表明,将铋膜电极放入含有硫醇的乙醇溶液几小时后,能够形成厚的多孔的铋的硫醇盐化合物,而以往的 Au, Ag, Cu 电极上自组织的都是单层的硫醇分子。

4 展 望

电化学溶出伏安法作为一种快速、灵敏、准确的微量和痕量分析方法,它可以直接测量电信号,测定的浓度可以低至 10^{-12} g/L (金属离子),仪器设备简单、价格低廉、便于携带、易于自动化,在现代环境分析中得到了广泛推广。铋膜电极作为一种新型化学工作电极,因为具有环境友好、重现性和稳定性好、电化学响应信号灵敏等优点,尤其是与化学修饰等技术结合在一起,使它在环境、医学、食品卫生等领域的监测上得以广泛应用。进一步提高铋膜电极的稳定性、灵敏度,并更好地排除干扰物质的影响,制造微型的传感器及将铋膜电极更多的应用于实际生活中有机物、生物分子、药物分析等,将是未来该领域的研究重点。铋膜电极作为一种新型的电极材料,将在有望代替汞电极在电化学领域得到更为广泛地应用,具有很好的应用前景。

References

- 1 Wang J. *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006
- 2 FANG Zheng-Fa, DENG Wen-Fang, MENG Yue, TAN Yue-Ming, HUANG Su-Qing, XIE Qing-Ji. *Chem. Sensors*, 2009, 29(4): 18 ~ 24
方正法, 邓文芳, 孟越, 谭月明, 黄素清, 谢青季. *化学传感器*, 2009, 29(4): 18 ~ 24
- 3 Wang J. *Electroanal.*, 2005, 17(15-16): 1341 ~ 1346
- 4 Economou A. *TrAC-Trends Anal. Chem.*, 2005, 24(4): 334 ~ 340
- 5 Wang J, Lu J M, Hocoeevar S B, Farias P A M. *Anal. Chem.*, 2000, 72(14): 3218 ~ 3222
- 6 Zhao W, Tang H, Geng P, Wang Q J, Jin L T, Wu Z R. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9(4): 833 ~ 838
- 7 Kefala G, Economou A, Voulgaropoulos A, Sofoniou M. *Talanta*, 2003, 61(5): 603 ~ 610
- 8 Baldrianova L, Svancara I, Economou A, Sotiropoulos S. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 580(1): 24 ~ 31
- 9 Baldrianova L, Svancara I, Economou A, Sotiropoulos S. *Electrochim. Acta*, 2006, 52(2): 481 ~ 490
- 10 Kruusma J, Banks C E, Compton R G. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, 379(4): 700 ~ 706
- 11 Wang J, Lu J M, Hocoeevar S B, Ogorevc B. *Electroanal.*, 2001, 13(1): 13 ~ 16
- 12 Demetriades D, Economou A, Voulgaropoulos A. *Anal. Chim. Acta*, 2004, 519(2): 167 ~ 172
- 13 Lin L, Thongngamdee S, Wang J, Lin Y H, Sadik O A, Ly S Y. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 535(1-2): 9 ~ 13
- 14 Krolicka A, Pauliukaite R, Svancara I, Metelka R, Bobrowski A, Norkus E, Kalcher K, Vytas K. *Electrochem. Commun.*, 2002, 4(2): 193 ~ 196

- 15 Svancara I, Fairouz M, Ismail K, Metelka R, Vytras K. *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A*, **2003**, 9: 31 ~ 47
- 16 Legeai S, Vittori O A. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 560(1-2): 184 ~ 190
- 17 Legeai S, Vittori O A, Bois S. *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, 591(1): 93 ~ 98
- 18 GONG Wei-Lei, DU Xiao-Yan, WANG Shu-Ran, JIANG Xian-Chen, SUN Qian. *Chinese J. Anal Chem.*, **2008**, 36(2): 177 ~ 181
- 公维磊, 杜晓燕, 王舒然, 姜宪尘, 孙倩. *分析化学*, **2008**, 36(2): 177 ~ 181
- 19 Krolicka A, Bobrowski A. *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6(2): 99 ~ 104
- 20 Grinciene G, Selskiene A, Verbickas R, Norkus E, Pauliukaite R. *Electroanal.*, **2009**, 21(15): 1743 ~ 1749
- 21 Elsuccary S A A, Svancara I, Metelka R, Baldrianová L, Hassouna M E M, Vyřas K. *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A*, **2003**, 9: 5 ~ 17
- 22 Li D Y, Jia J B, Wang J G. *Microchim. Acta*, **2010**, 169(3-4): 221 ~ 225
- 23 Pauliukaite R, Metelka R, Svancara I, Króicka A, Bobrowski A, Vyřas K, Norkus E, Kalcher K. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 374(6): 1155 ~ 1158
- 24 Kokkinos C, Economou A, Raptis I. *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9(12): 2795 ~ 2800
- 25 Wang J, Lu J M, Kirgoz U A, Hocevar S B, Ogorevc B. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 434(1): 29 ~ 34
- 26 Hocevar S B, Ogorevc B, Wang J, Pihlar B. *Electroanal.*, **2002**, 14(2): 1707 ~ 1712
- 27 Svancara I, Chad P, Samo B, Wang J. *Electroanal.*, **2010**, 22(13): 1405 ~ 1420
- 28 Jia J B, Cao L Y, Wang Z H. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53(5): 177 ~ 2182
- 29 Luo L Q, Wang X, Ding Y P, Li Q X, Jia J B, Deng D M. *Appl. Clay Sci.*, **2010**, 50(1): 154 ~ 157
- 30 Krolicka A, Bobrowski A, Kalcher K, Mocak J, Svancara I, Vytras K. *Electroanal.*, **2003**, 15(23-24): 1859 ~ 1863
- 31 Piankova L A, Malakhova N A, Stozhko N Y, Brainina K Z, Murzakaev A M, Timoshenkova O R. *Electrochem. Commun.*, **2011**, 13(9): 981 ~ 984
- 32 Li Y, ArmStrong K C, Dansby-Sparks R N, Carrington N A, Chambers J Q, Xue Z L. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(21): 7582 ~ 7587
- 33 Segura R, Toral M I, Arancibia V. *Talanta*, **2008**, 75(4): 973 ~ 977
- 34 Prior C, Lenehan C E, Walker G S. *Electroanal.*, **2006**, 18(24): 2486 ~ 2489
- 35 Wang J, Thongngamdee S, Lu D L. *Electroanal.*, **2006**, 18(1): 59 ~ 63
- 36 Wang J, Lu D L, Thongngamdee S, Lin Y, Sadik O A. *Talanta*, **2006**, 69(4): 914 ~ 917
- 37 Xu H, Zeng L P, Xing S J, Xian Y Z, Shi G Y, Jin L T. *Electroanal.*, **2008**, 20(24): 2655 ~ 2662
- 38 Li D Y, Jia J B, Wang J G. *Talanta*, **2010**, 83(2): 332 ~ 336
- 39 Jia J B, Cao L Y, Wang Z H. *Electroanal.*, **2007**, 19(17): 1845 ~ 1849
- 40 Jia J B, Cao L Y, Wang Z H. *Electroanal.*, **2008**, 20(5): 542 ~ 549
- 41 Hutton E A, Ogorevc B, Smyth M R. *Electroanal.*, **2004**, 16(19): 1616 ~ 1621
- 42 Luo L Q, Wang X, Ding Y P, Li Q X, Jia J B, Deng D M. *Anal. Methods*, **2010**, 2(8): 1095 ~ 1100
- 43 Tall O E, Beh D, Jaffrezic-Renault N, Vittori O. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2010**, 90(1): 40 ~ 48
- 44 Buckova M, Grundler P, Flechsig G U. *Electroanal.*, **2005**, 17(5-6): 440 ~ 444
- 45 Nigovic B, Simunic B, Hocevar S. *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(24): 5678 ~ 5683
- 46 Rodriguez J A, Barrado E, Catrillejo Y, Santos J R, Lima J L. *J. Pharmaceut. Biomed.*, **2007**, 45(1): 47 ~ 53
- 47 Sattayasamitsathit S, Thavarungkul P, Kanatharana P. *Electroanal.*, **2007**, 19(4): 502 ~ 505
- 48 Guzsvany V, Kadar M, Papp Z, Bjelica L, Gaál F, Tóth K. *Electroanal.*, **2008**, 20(3): 291 ~ 300
- 49 Guzsvany V, Kaddar M, Gaál F, Bjelica L, Tóth K. *Electroanal.*, **2006**, 18(13-14): 1363 ~ 1371
- 50 Arribas A S, Bermejo E, Chicharro M, Zapardiel A. *Electroanal.*, **2006**, 18(23): 2331 ~ 2336
- 51 Du D, Ye X P, Zhang J D, Liu D L. *Electrochim. Acta*, **2008**, 53(13): 4478 ~ 4484
- 52 Moreno M, Bermejo E, Chicharro M, Zapardiel A, Arribas A S. *Electroanal.*, **2009**, 21(3-5): 415 ~ 421
- 53 Yang M L, Zhang Z J, Hu Z B, Li J H. *Talanta*, **2006**, 69(5): 1162 ~ 1165
- 54 Baldrianova L, Agrafiotou P, Svancara I, Vytras K, Sotiropoulos S. *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(6): 918 ~ 921
- 55 Adamovski M, Zajac A, Grundler P, Flechsig G U. *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8(6): 932 ~ 936
- 56 Romann T, Grozovski V, Lust E. *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9(10): 2507 ~ 2513

Preparation and Application of Chemically Modified Bismuth Film Electrode

LI Dong-Yue^{1,2}, JIA Jian-Bo¹, WANG Jian-Guo^{*2}

¹(State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022)

²(College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

Abstract The review mainly covers the recent progress of bismuth film electrodes, involving the preparation and applications, and the advances that have been achieved so far. In the first part of the paper a brief introduction of the preparation methods of bismuth film electrodes was introduced. Then, the applications of chemically modified bismuth film electrodes, including determination of heavy metal ions, nitrophenols, pharmaceutical substances, pesticides and various compounds of biological relevance, were presented.

Keywords Bismuth film electrode; Chemical modification; Stripping voltammetry; Heavy metal ions; Review

(Received 29 June 2011; accepted 9 October 2011)

《分析化学》(2012 年)

邮发代号 12-6 本刊承办广告业务

《分析化学》(ISSN 0253-3820, CODEN FHHHDT, CN 22-1125/O6) 是中国科学院和中国化学会共同主办的专业学术期刊, 主要报道我国分析化学创新性研究成果, 反映国内外分析化学学科前沿和进展。刊物设有研究快报、特约来稿、研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术、来稿摘登等栏目。读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大专院校师生。本刊也是有关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《分析化学》目前是我国自然科学核心期刊及全国优秀科技期刊, 1999 年荣获首届国家期刊奖, 2000 年获中国科学院优秀期刊特别奖, 2001 年入选“中国期刊方阵”高知名度、高学术水平的“双高”期刊, 2002 年又荣获第二届国家期刊奖和第三届中国科协优秀科技期刊奖。论文已被包括美、英、日、俄的国内外 30 余种刊物和检索系统收录。根据中国科技信息研究所 2010 年发布的“中国科技期刊引证报告”获悉, 本刊影响因子 1.290, 总被引频次 4042, 均居中国科技期刊化学类第二。本刊连续多年被选入美国权威文摘《化学文摘》(CA) 摘引量最大的 1000 种期刊(简称“CA 千种表”)中, 并居我国入选“CA 千种表”期刊的前列。从 1999 年第 27 卷第 1 期开始被美国科学信息研究所(Institute for Scientific Information)正式收入《科学引文索引扩大版》(Science Citation Index Expanded, SCIE, also known as SciSearch), 同时还被收入《Research Alert》和《Chemistry Citation Index》等 ISI 系列。2010 年 SCI 影响因子为 0.798。

本刊为月刊, 160 页(大 16 开), 由科学出版社出版。国内单价 30.00 元, 全年 360.00 元。邮发代号 12-6, 全国各地邮局订阅, 国外代号 M336, 中国国际书店订购, 漏订读者, 可与编辑部联系。

编辑部地址: 长春市人民大街 5625 号 邮政编码: 130022

电话: (0431) 85262017/85262018 传真: (0431) 85262018 E-mail: fxhx@ciac.jl.cn 网址: http://www.

analchem.cn

广告代理: 北京行胜言广告有限公司 电话: (010) 51289220 52086537 广告经营许可证号: 第 2200004000094 号