• 研究论文 •

基于三维纳米银修饰电极的硝酸根微型传感芯片研究

胡敬芳^{a,b} 孙楫舟^a 边超^a 佟建华^a 李洋^{a,b} 夏善红^{*,a}

(^a 中国科学院电子学研究所 传感技术国家重点实验室 北京 100080)

(^b 中国科学院研究生院 北京 100080)

摘要 研制一种基于金叉指微电极阵列(IDA)的电流型硝酸根离子(NO_3^-)微传感电极芯片. 基于微机电系统(Micro-Electro-Mechanical Systems, MEMS)工艺制备金IDA微电极, 通过电化学沉积技术在IDA微电极表面修饰三维枝状结构纳米银敏感膜, 利用敏感膜对硝酸根离子良好的电催化还原性能, 采用脉冲方波伏安(SWV)电化学测量方法, 实现对硝酸根离子在25~1000 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内的快速检测, 灵敏度达9.5 nA/ $(\mu\text{mol/L})$, 线性度为99.98%, 检测下限为10 $\mu\text{mol/L}$. 考察水体中常见的 NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ , Na^+ 和 K^+ 等离子对该传感芯片的干扰性能, 传感芯片表现出较好的抗干扰性能. 制备的三维枝状结构纳米银修饰IDA微电极可实现水环境(pH 5.0~9.0)中 NO_3^- 的电化学检测, 对应用于自然水环境中硝酸根离子的现场检测具有积极意义.

关键词 三维枝状纳米结构敏感膜; 叉指微电极阵列; 自然水环境; 硝酸根检测

Study on Micro-sensing Chip of Nitrate Based on Three-dimensional Nano-structured Silver Modified Electrode

Hu, Jingfang^{a,b} Sun, Jizhou^a Bian, Chao^a Tong, Jianhua^a
Li, Yang^{a,b} Xia, Shanhong^{*,a}

(^a State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics/Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(^b Graduate University of Chinese Academy of Sciences/Beijing 100080)

Abstract A new type of micro amperometric sensing chip based on gold interdigitated microband array (IDA) electrode for trace nitrate determination was developed in this paper. The IDA as working electrode was fabricated with micro-electro-mechanical systems (MEMS) technology. Three-dimensional (3D) nano-structured dendritic silver was electrochemically deposited on the IDA electrode surface, which showed superior electrocatalytic reduction of nitrate than silver nanoparticle modified IDA and regular silver wire electrode. The experiment results demonstrated that the proposed chip showed high sensitivity (9.5 nA/ $(\mu\text{mol/L})$, within a concentration range of 25~1000 $\mu\text{mol/L}$ ($R^2=0.9998$) and low detection limit (10 $\mu\text{mol/L}$) using square-wave voltammetry method. Interference analysis with 8 kinds of ions (NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ , Na^+ and K^+) commonly found in surface water indicated that the micro-chips in this paper had good selectivity to NO_3^- . It was noteworthy that the 3D nano-structured dendritic silver as sensing film modified on IDA electrode could electrochemically reduce nitrate at a pH range of 5.0~9.0 which is important for further study of field and real-time monitoring nitrate ions in natural water.

Keywords three-dimensional (3D) nano-structured silver; interdigitated microband array (IDA) electrode;

* E-mail: shxia@mail.ie.ac.cn

Received October 28, 2011; revised November 18, 2011; accepted November 30, 2011.

National Basic Research Program of China (973 Program) (No. 2009CB320300), National Water Pollution Control and Management Technology Major Projects (No. 2009ZX07527-007) and the National Natural Science Foundation Program of China (No. 60971070).

国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2009CB320300)、国家水体污染控制与治理科技重大专项课题(No. 2009ZX07527-007)和国家自然科学基金(No. 60971070)资助项目.

natural water environment; nitrate determination

微电极由于其具有微小尺寸、低背景电流、高电流密度及小 RC (resistance capacitance) 时间常数等优异性能而较广泛地应用于电化学反应过程中的热力学和动力学研究、环境、生物样品微区分析等领域^[1]。但微电极的响应电流较小, 限制了其电化学检测的应用范围, 而微电极阵列在保留了微电极优点的同时可有效提高法拉第电流, 显著提高信噪比、灵敏度及传质能力、降低检测限等。在众多类型的微电极阵列中, 叉指微电极阵列(IDA)备受关注^[2~7]。它由两组微带阵列平行对插排列而成, 其组合方式灵活, 有多种工作模式^[8], 而且还可以在两组电极上做不同修饰用来同时测定不同的物质^[9]。因此, IDA 微电极在电化学分析、检测方面具有良好的应用前景。微机电系统(MEMS)技术是实现微电极及其阵列加工的强有力的手段, 它具有可批量制作、成本低、便于集成化等优点, 是未来生化传感器发展的重要方向。

硝酸根(NO_3^-), 是水环境监测中重要的检测指标之一。富含硝酸根的地下水会导致地表水体的富营养化, 使得蓝藻菌和其他藻类大量繁殖, 导致水生生物因缺氧而大量死亡, 比如我国南方“太湖蓝藻事件”曾给无锡市民带来了严重的灾难^[10]; 另外, 硝酸根在人体内的累积有可能会引起高铁血红蛋白症, 甚至有可能转化为致癌物质亚硝胺, 给人的身体健康造成很大的危害。因此, 如何简便、准确、灵敏、快速、实时监测水质中的硝酸根引起了研究者极大兴趣^[11]。

硝酸根的测定方法很多, 有分光光度法、气相分子吸收法、离子色谱法等, 其中分光光度法的使用最为广泛。但是, 这些方法的操作复杂, 要用到有毒试剂, 而且分析设备庞大不利于便携式检测, 因而在实际应用方面受到了一定的限制。电化学方法不仅具有操作简便、灵敏度高和快速的优点, 而且有利于分析仪器的微型化, 日益受到人们的重视。由于硝酸根离子在裸电极上的还原过电位太高, 直接测定有一定困难, 所以通常采用一些敏感材料对电极进行修饰^[12], 比如铜膜修饰的玻璃碳电极^[13], 纳米铜修饰的硼掺杂金刚石电极(Boron doped diamond, BDD)^[14], 聚吡咯纳米线修饰的石墨电极等^[15], 然而, 利用这些电极对硝酸根进行测定分析只能在样品溶液 pH 值小于 3.0 的条件下完成, 由于加入额外缓冲溶液, 会导致分析成本提高, 同时还可能引入干扰物质; 另一方面, 未来对自然水环境进行在线监测, 理想条件是在中性检测液环境下进行, 这就限制了上述方法在实际水环境监测中的应用推广。

目前, 以叉指微电极阵列为工作电极, 在其表面修

饰金属纳米颗粒用作硝酸根传感器的研究尚未见报道。本文采用 MEMS 技术, 制成了金 IDA 微电极, 针对水质中硝酸根离子检测的需求, 制备了三维枝状结构纳米银修饰 IDA 微电极。实验研究表明该修饰电极对硝酸根离子有良好的电催化还原性能, 可实现中性水环境中硝酸根离子的检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Gamry Reference-600 电化学分析仪、Echem Analyst Version5.50 软件(美国 Gamry 公司); AgNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , NaCl , KCl , NaF , NaNO_2 , NH_4Cl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NaOH , 和 37% HCl (北京化学试剂公司); 实验用水均为 $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 去离子水(中国 Micchem, MW-D20); 数显 pH 计; 所有实验均在三电极体系下完成, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极和对电极为实验室自制叉指阵列微型三电极芯片(IDA)。

1.2 IDA 微电极的加工

将设计的 IDA 微电极图样制成掩模板。首先对石英玻璃衬底做表面清洁处理, 然后在玻璃表面以 AZ1500 光刻胶为掩膜, 经光刻、溅射 Ta (30 nm)/Au (200 nm)、lift-off 工艺制备 Au 叉指微电极阵列图形, 其中 Ta 为粘附层; 为定义电极有效工作面积, 用 SU8 胶制备绝缘层结构, 电极结构如图 1A 所示。最后将电极接入印刷电路板, 用环氧树脂对印刷电路板进行绝缘封装, 形成片上集成的三电极芯片(双工作电极, 对电极)如图 1C 所示。制成的叉指微电极阵列作为工作电极, 其微观结构尺寸如图 1B 所示, 指宽(W_e) $25 \mu\text{m}$, 指间距(W_g) $20 \mu\text{m}$, 指长(L) $1000 \mu\text{m}$, 指数(N)20 对; 对电极与工作电极的间

图 1 微型三电极芯片结构示意图和照片

Figure 1 Schematic structure of the microelectrode chip (A) macroscopic configuration, (B) IDA microscopic configuration and (C) photo of IDA microelectrode chip after encapsulation. 1 glass substrate, 2 contact pad, 3 insulating layer, 4 IDA microelectrode, 5 counter electrode

距为 1500 μm ; 单工作电极面积为 0.5 mm^2 , 双工作电极面积为 1.0 mm^2 , 对电极面积为 1.0 mm^2 .

1.3 纳米银修饰电极的制备

制成的金 IDA 微电极依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中分别超声处理 3 min, 用氮气吹干后放入 0.1 mol/L 稀硫酸溶液中, 在 $-0.2 \sim +1.2$ V 的扫描范围内, 循环伏安扫描数次(扫描速度为 50 mV/s), 直至扫描曲线重合达到稳定, 作为清洁基底电极待用。

采用电化学方法, 在三电极系统中, 在 IDA 微电极表面沉积纳米银(片上集成的金微电极为对电极, 参比电极为双盐桥饱和甘汞电极)。反应体系是一定量 5 mmol/L 硝酸银、0.1 mol/L 硝酸钾的混合溶液(pH=6.0)。采用恒压法(-0.2 V), 通过电解硝酸银, 使银纳米粒子沉积在工作电极表面。改变沉积时间, 电极表面得到不同形貌的纳米银, 在修饰过程中溶液中的银离子经过电化学还原成银原子然后沉积在电极表面, 沉积过程中发生如下反应:

沉积过程中发现, 随着沉积时间的增加, 银原子极易在叉指电极微带边缘聚集并形成一种三维的树枝状结构。

1.4 电化学检测方法

IDA 微电极的两组微带呈对插排列, 其组合方式对应三种工作模式: 将其中一组或两组并联作为工作电极构成单纯平行式的阵列微带电极, 提高响应电流; 也可以将其中一组作为工作电极, 另一组作为对电极按“阴-阳”方式组合, 这种组合方式的微电极阵列类似于环盘电极, 具有“发生-收集”效应^[16], 可显著提高检测灵敏度。本文中, 将单组微带电极作为工作电极, 片上集成的金微电极作为对电极记为“S-IDA”工作模式; 两组微带电极并联作为工作电极, 片上集成金微电极作为对电极记为“D-IDA”工作模式; 一组作为工作电极, 另一组作为对电极, 记为“T-IDA”工作模式。采用电化学分析仪对三电极系统进行循环伏安(CV)、线性扫描(LSW)和脉冲方波伏安(SWV)等电化学特性的检测分析。

2 结果与讨论

2.1 IDA 微电极的电化学表征

IDA 微电极和有相同工作面积的金圆盘电极在 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液中进行循环伏安扫描, 实验发现 IDA 微电极的响应电流峰值是圆盘电极的 3 倍多(如表 1), 这可归因于微阵列电极较高的传质速率和微带所存在的边缘效应。

表 1 圆盘微电极和 IDA 微电极响应峰电流对比

Table 1 Peak current responses of disk microelectrode and IDA microelectrode

Electrode type	Sensing area/ mm^2	Peak current value/ μA
Disk microelectrode	1	10.3
IDA microelectrode	1	34.23

2.2 纳米银修饰 IDA 微电极表面形貌表征

2.2.1 纳米银修饰 IDA 微电极的微观形貌表征

采用扫描电子显微镜(SEM)对纳米银修饰 IDA 微电极表面进行了微观形貌表征, 扫描电镜图片如图 2 所示。图片清楚地显示了纳米银在 IDA 微电极表面的形态和分布情况。未经银修饰的 IDA 微电极如图 2A 所示, 在 5 mmol/L $\text{AgNO}_3 + 0.1$ mol/L KNO_3 溶液中电沉积时间不同的 IDA 微电极表面如图 2 中 B, C, D 所示。通过 SEM 照片, 可以清楚地观察到沉积 50 s 后, 电极表面有颗粒状和少量棒状结构的银沉积产物; 沉积 100 s 后, 电极表面可见纳米银枝状结构, 粒径在 100~200 nm 左右, 该结构具有三维特性和分形结构^[19](如图 2D 所示), 具有极大的空间表面积; 而沉积大于 100 s 时, 电极表面会有黑色絮状物生成, 这种黑色絮状物极易脱离电极表面并影响测试结果, 因此沉积时间不宜过长, 该实验中, 制备三维枝状纳米银修饰电极最佳电沉积时间为 100 s。

图 2 纳米银修饰 IDA 电极表面形貌 SEM 照片

Figure 2 SEM images of nano-silver modified IDA electrode surface morphology

(A) bare Au IDA microelectrode, (B) deposition time: 50 s, (C) deposition time: 100 s, (D) partial amplified image of C

2.2.2 三维枝状纳米银修饰 IDA 微电极的 XRD 分析

图 3 为修饰层材料的 X 射线衍射分析(XRD)结果。XRD 测试共发现 2 个明显特征峰, 分别位于 38.24° 和 81.59° , 分别对应着面心立方单质银的(111)和(222)晶面^[20], 结果表明, 样品的组成为具有面心立方结构的单质银, 且无其它杂质存在, 从而进一步证明了 IDA 微电极修饰物为银。

图3 修饰层材料银的X射线衍射图

Figure 3 XRD spectrum for electrodeposited silver on IDA microelectrode

2.3 三维枝状纳米银修饰 IDA 微电极工作方式的选择

与具有相同工作面积的金圆盘电极(Au-disk)相比,在相同的沉积条件下(AgNO_3 浓度: 5 mmol/L, 沉积时间: 100 s), IDA 微电极更加容易得到三维枝状纳米银结构,且这种结构大多分布在电极边缘(如图4). 分析原因认为是由于微带阵列电极强烈的边缘效应所造成的^[21]. 实验结果显示, IDA 微电极能够为三维枝状纳米银结构提供更加适宜的生成环境.

在检测过程中,如果采取“T-IDA”工作模式,工作电极边缘处聚集的银颗粒极易造成两电极短路,所以这种三维枝状纳米银修饰 IDA 微电极不宜选择“T-IDA”工作模式;大量实验证明,为了得到更多分布更均匀的三维枝状结构纳米银,本文制备的 IDA 微电极在修饰和检测过程中均应选择“D-IDA”工作模式.

图4 相同电沉积后的不同电极表面 SEM 照片: (A) Au-IDA 微电极, (B) Au-disk 微电极

Figure 4 SEM images of different electrode surface after the same electrodeposition condition: (A) Au-IDA microelectrode, (B) Au-disk microelectrode

2.4 三维枝状纳米银修饰 IDA 微电极的硝酸根检测

2.4.1 三维枝状纳米银对硝酸根电催化还原性能

分别以裸金 IDA 微电极、银丝、沉积 50 s 得到的纳米银修饰 IDA 微电极和沉积 100 s 得到的三维枝状纳米银修饰 IDA 微电极作为工作电极,片上集成的金微电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,采用三

电极体系在 1 mmol/L 硝酸钠(NaNO_3)+0.5 mol/L 氯化钠(NaCl)溶液($\text{pH}=7.0$)中进行循环伏安扫描,扫描电位: 0~-1.4 V. 从图5可看出,三维枝状纳米银修饰电极在-0.88 V 左右出现一明显硝酸根还原峰,这比文献中所报道的检测硝酸根所需还原电位-1.0 V 要正^[22],不难得出,修饰的三维枝状纳米银与更强的硝酸根电催化还原特性有直接关系.

图5 不同电极的循环伏安曲线

Figure 5 CV curves of different electrodes

(a) bare Au IDA microelectrode, (b) nano-silver modified IDA microelectrode obtained by electrodeposition for 50 s, (c) 3D nano-structured dendritic silver modified IDA microelectrode obtained by electrodeposition for 100 s, (d) Ag wire electrode. Scan rate: 50 mV/s

2.4.2 脉冲方波伏安法检测硝酸根

计时电流法是电极检测分析使用的主要方法之一,但是计时电流法测定样品所需时间较长,通常都在 30 s 甚至更久,这就限制了该方法在现场分析和在线检测方面的应用. 本文尝试使用脉冲方波伏安法(SWV)对硝酸根进行检测以期望得到更快、更灵敏的分析. SWV 是一种多功能、快速、高灵敏度和高效能的电分析方法,由于其突出的优点得到了特别的关注,在电化学分析领域得到了广泛的应用^[23]. 本实验采用 SWV 方法对浓度在 0~1000 $\mu\text{mol/L}$ 范围内的 NaNO_3 待测溶液进行检测,方波频率为 25 Hz,扫描范围为-0.6~-1.2 V. 从图 6A 中可以看到明显的硝酸根还原峰,还原电位为-0.88 V,在 25~1000 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内还原峰电流值与硝酸根浓度存在良好的线性关系,检测灵敏度为 9.5 nA/($\mu\text{mol/L}$),线性度为 99.98%(如图 6B 所示),检测下限为 10 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N \geq 3$).

2.4.3 检测液 pH 值对响应峰值的影响

采用 SWV 法,考察了 pH 值从 5.0~12.0 范围内,三维枝状结构纳米银修饰 IDA 微电极的硝酸根还原峰高与 pH 值之间的关系(如图 7 所示),测试液为 1000 $\mu\text{mol/L}$ NaNO_3 +0.5 mol/L NaCl 溶液, pH 值是通过加入 0.01 mol/L HCl 和 0.01 mol/L NaOH 来调节. 图 7 表明,

图6 电流响应与硝酸根浓度的关系曲线

Figure 6 Relation curves of current responses and nitrate concentrations

(A) square wave voltammograms recorded in 25, 50, 100, 200, 400, 800 and 1000 $\mu\text{mol/L}$ NaNO_3 solutions, (B) the corresponding calibration plot of peak current values of nitrate reduction in the concentration range of 25~1000 $\mu\text{mol/L}$

图7 还原峰电流与 pH 值之间的关系

Figure 7 Relation of peak current values of nitrate reduction and different pH values

pH 值在 5.0~9.0 范围的变化对修饰 IDA 微电极测定的硝酸根还原峰高没有太大的影响, 且 pH 值为 7.0 时, 响应信号最大. 需要指出的是, 当 pH 值小于 4.0 时, 硝酸根还原峰被析氢干扰峰覆盖, 造成响应峰值无法准确测量, 因此, 通过适当的校正, 修饰后 IDA 微电极可以在 pH 值从 5.0 到 9.0 范围内进行测量.

2.5 传感电极的重现性、一致性与抗干扰性

在同一条件下, 用同一支电极连续 10 次对 1000 $\mu\text{mol/L}$ 的 NO_3^- 测试溶液进行测定, 比较电流响应, 其 RSD 为 2.8%, 表明传感电极用于检测 NO_3^- 浓度时具有较好的重现性.

采用 3 支传感电极分别对含有不同浓度的硝酸根测试溶液进行检测, 比较响应电流如表 2 所示, 相对标准偏差 RSD<20%, 表明传感器具有较好的一致性.

表2 三个微传感电极的一致性对比

Table 2 Coherency of three microelectrodes

$C/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1#/ μA	2#/ μA	3#/ μA	平均值/ μA	STD	RSD/%
0	-2.43	-2.80	-2.20	-2.48	0.30	12.10
100	-3.46	-3.92	-2.86	-3.41	0.53	15.54
200	-4.45	-4.09	-3.26	-3.93	0.61	15.52
400	-6.24	-5.19	-4.43	-5.29	0.91	17.20
800	-10.11	-8.21	-6.94	-8.42	1.60	19.00
1000	-12.10	-12.87	-9.11	-11.36	1.99	17.52

在含有 1000 $\mu\text{mol/L}$ 的硝酸根测试液中分别加入 5 倍浓度(5000 $\mu\text{mol/L}$)的 NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ 和 K^+ 等干扰离子. 测试结果如图 8 所示, 可以发现这些干扰离子对 NO_3^- 的响应信号基本没有改变(信号畸变<10%), 说明制备的敏感电极对硝酸根具有较好的选择性.

图8 8 种干扰离子分别对硝酸根还原峰电流的影响

Figure 8 Influences of peak currents of nitrate reduction from 8 kinds of interference ions

3 结论

本文提出采用金 IDA 微电极为基础应用于水环境中硝酸根离子的检测方法. 用 MEMS 工艺制备金 IDA 微电极, 采用电化学沉积技术在金 IDA 微电极表面修饰分布均匀的三维枝状结构纳米银, 并可应用于中性水环境中硝酸根离子的电化学检测. 采用脉冲方波伏安法考察了还原电流峰值与硝酸根离子浓度的关系, 在 25 到 1000 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度范围内, 还原峰电流值与硝酸根浓

度呈现很好的线性关系($R^2=99.98\%$), 检测灵敏度为 $9.5 \text{ nA}/(\mu\text{mol/L})$, 检测下限为 $10 \mu\text{mol/L}$, 该微型传感电极表现出较好的重现性、一致性及抗干扰性能. 本文制备的三维枝状结构纳米银修饰 IDA 微电极对进一步应用于自然水环境中硝酸根离子的在线监测具有重要的研究价值.

References

- 1 Streeter, I.; Fietkau, N.; Campo, J.; Roser, M. *Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12066.
- 2 Le Drogoff, B.; El Khakani, M. A.; Silva, P. R. M.; Chaker, M.; Vijn, A. K. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 1496.
- 3 Suzuki, H. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 715.
- 4 Ueno, K.; Hayashida, M.; Ye, J.; Misawa, H. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 165.
- 5 Haefliger, D.; Cahill, B. P.; Stemmer, A. *Microelectron. Eng.* **2003**, *67*, 478.
- 6 Wang, L.; Kariuki, N. N.; Schadt, M. *Derrick Mott. Sensors* **2006**, *6*, 679.
- 7 Amatore, C.; Belotti, M.; Chen, Y.; Roy, E.; Sella, C.; Thouin, L. *Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 333.
- 8 Morf, W. E.; Koudelka-Hep, M.; de Rooij, N. F. *Electroanal. Chem.* **2006**, *590*, 56.
- 9 Cutress, I. J.; Compton, R. G. *Electroanal. Chem.* **2010**, *645*, 166.
- 10 Qin, B.; Wang, X.; Tang, X. *Adv. Earth Sci.* **2007**, *9*, 896 (in Chinese).
- 11 Dima, G. E.; De Vooy, A. C. A.; Koper, M. T. M. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 796.
- 12 Dima, G. E.; de Vooy, A. C. A.; Koper, M. T. M. *Electroanal. Chem.* **2003**, *15*, 555.
- 13 Davis, J.; Moorcroft, M. J.; Wilkins, S. J.; Cardosi, M. F.; Compton, R. G. *Analyst* **2000**, *125*, 742.
- 14 Welch, C. M.; Hyde, M. E.; Banks, C. E. *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 1427.
- 15 Zhang, X.; Tian, Y. *Chin. J. Sensors Actuators* **2006**, *19*, 317 (in Chinese).
(张秀玲, 田昀, 传感技术学报, **2006**, *19*, 317.)
- 16 Björefors, F.; Strandman, C.; Nyholm, M. *Electroanalysis* **2000**, *122*, 55.
- 17 Aoki, K. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 527.
- 18 Davies, T. J.; Banks, C. E.; Compton, R. G. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 808.
- 19 Herrasti, P.; Ocon, P. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2209.
- 20 Lu, D.; Tanaka, K. *Surf. Sci.* **1997**, *373*, 334.
- 21 Sun, J.; Xia, S.; Bian, C. *Chin. J. Anal. Chem.* **2010**, *(5)*, 672 (in Chinese).
(孙楫舟, 夏善红, 边超, 分析化学, **2010**, *(5)*, 672.)
- 22 Kim, D.; Goldberg, I. B.; Judy, J. W. *Analyst* **2007**, *132*, 357.
- 23 Lovrić, M. *Textbook of Electroanalytical Methods*, Greifswald, **2010**, pp. 121~135.

(A1110013 Lu, Y.)