

单壁碳纳米管复合膜电极电催化氧化山莨菪碱

字润祥,段德良*,度攀登,武云,曹秋娥,王家强
(云南大学 化学科学与工程学院 自然资源药物化学重点实验室,云南 昆明 650091)

摘要:制备以水作为分散剂的单壁碳纳米管—刚果红(SWCNTs-CR)的化学修饰电极,研究山莨菪碱在该修饰电极上的电化学反应和电动力学性质.结果表明:该修饰剂对山莨菪碱的氧化具有显著的电催化作用;山莨菪碱的氧化过程是不可逆的双电子双质子过程,其在该修饰电极上的扩散系数、速率常数分别为 $6.49 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, $6.52 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$.基于实验优化分析条件,建立直接测定山莨菪碱的电化学定量分析方法,该方法的线性范围为 $1.73 \times 10^{-5} \sim 5.17 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 和 $6.31 \times 10^{-5} \sim 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,检出限为 $1.74 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,同支电极的相对标准偏差(RSD)为3.66%.该方法也可用于山莨菪碱的含量测定.

关键词:单壁碳纳米管;刚果红;化学修饰电极;山莨菪碱;电化学反应

中图分类号: O657.1;TQ460.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639(2012)06-0071-05

The Electrocatalysis of the Oxidation of Anisodamine on the Composite Electrode Modified by Single Walled Carbon Nanotubes

ZI Rui-xiang, DUAN De-liang*, DUO Pan-deng, WU Yun, CAO Qiu-e, WANG Jia-qiang
(Key Laboratory of Medicinal Chemistry for Natural Resource, College of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Yunnan Kunming 650091, China)

Abstract: Coating with Single walled Carbon Nanotubes (SWCNTs-CR) functionalized by congo red (CR) on the glassy carbon electrode to prepare a Novel chemically modified electrode (SWCNTs-CR/GCE). Studied the electrochemical behaviors of Anisodamine and its electroanalytical method, the result is found that SWCNTs-CR/GCE can catalize the oxidation of the Anisodamine and enhance the oxide current. Also studied its property of kinetics, the electrooxidation of Anisodamine showed 2-electrons and 2-protons transfer process. Detected its diffusion coefficient (D) was $6.49 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ and rate constant (k) was $6.52 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ respectively. By optimizing some experimental conditions, we build an electroanalytical method of the detecting of Anisodamine directly. The linear calibration range for Anisodamine were $1.73 \times 10^{-5} \sim 5.17 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ and $6.31 \times 10^{-5} \sim 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ with a detection limit of $1.74 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. The RSD of sample analysis of Anisodamine were 3.66% in 10 times. This simple method could be applied to the determination of Anisodamine in the real sample.

Key words: single walled carbon nanotubes; congo red; chemically modified electrode; anisodamine; electrochemical behavior

单壁碳纳米管(SWCNTs)是以同轴圆柱面套构形成的独特空心管状结构的纳米材料^[1],具 π -电子离域特性并体现出快速的电子传递作用,可作为优良的电极材料并深入开展其电催化和电分析应用研究.采取羧基化、羟基化、巯基化等功能化方法处理SWCNTs可以引入特定的官能团,改善电化学反应. SWCNTs的分散性能是其应用的关键问题之一,其分散介质可以是水, N, N - 二甲基甲酰胺(DMF), 双十六烷基磷酸, Nafion, DNA 等. 刚果红是一类具有水溶性的偶氮类试剂,利用机械的或化学的方法将偶氮功能团与SWCNTs上的 π -电子通过共轭作用相结合,显著地改善SWCNTs在水中的分

散特性^[2].

山莨菪碱(Anisodamine, AD)为莨菪烷类生物碱. 化学名称为:(\pm)-6 β -羟基-1 α H,5 α H-托烷-3 α -醇托品酸酯,结构式见下图1. 其人工合成品称654-2. 来源于传统药用植物山莨菪(*Sophora flavescens* Ait),是一种M胆碱受体阻滞剂,临床用于肝炎、慢性肝病、心律不齐和皮肤炎的治疗,具有多种的药理活性并对心肌细胞具有对心肌收缩和细胞内钙瞬变的抑制作用^[3-5]. 山莨菪碱的测定方法有HPLC, LC-MS, LC-MS/MS, TLC, CE等以及新报道^[6-8]的非水相毛细管电泳—结合电化学荧光—电化学双检测器法. 其中电化学方法因仪器简单、灵敏

收稿日期:2012-09-21
基金项目:云南省应用基础研究基金资助项目(2011FZ011)
作者简介:字润祥(1987—),男,云南大理人,助理工程师,主要从事环境分析化学研究.
*通讯作者:段德良(1971—),男,云南腾冲人,高级实验师,博士,主要从事电分析和电催化研究. E-mail: dlduan@ynu.edu.cn.

度高而受到重视.

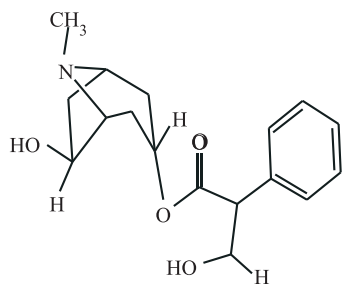


图1 山莨菪碱的结构式

拟以刚果红功能化的单壁碳纳米管作为修饰剂对玻碳电极进行修饰,山莨菪碱在 CNTs-CR 制备的修饰电极上有一新颖的氧化峰,探索山莨菪碱在该种修饰电极上的电化学行为和建立其定量分析方法.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Metrohm 797 型伏安极谱仪,797 VA Computrace Software 软件;三电极系统进行实验测定:1) SWCNT-CR 膜修饰电极(SWCNT-CR/分散剂:水,玻碳电极(GC), Φ 3.0 mm),2) 铂电极,3) Ag/AgCl (参比液为 3.0 mol/L KCl)参比电极;IM6ex 型阻抗分析仪;XL30ESEM - TMP 型扫描电镜仪;Bruker Avance DRX - 500 型核磁共振仪;Agilent 1100 - MS - TOF 型液-质联用仪.

SWCNTs (中国科学院成都有机化学所);刚果红(A. R.,上海化学试剂厂);山莨菪碱对照品(中国药品生物制品检定所);山莨菪碱样品(郑州卓峰制药有限公司,批号 10022731);其余试剂均为 A. R.;实验用水为超纯水(电阻 > 18.2 M Ω).

1.2 羧基单壁碳纳米管膜修饰电极的制备

称取 30 mg SWCNT 和 10 mg 刚果红,混合,然后在研钵中研磨 1 h(研磨过程中可分次添加适量的水),研磨完毕后,往混合粉末中加入 5 mL 水,摇匀,再进行抽滤,制得的滤液为:SWCNT-CR(滤液,水).将制得的滤渣分为 2 份,一份加入 3 mL 的水,为:SWCNT-CR(滤渣,水);另一份加入 3 mL 的 DMF,为:SWCNT-CR(滤渣,DMF).最后,将制得的 3 种不同类型的修饰剂初样超声分散 3 h,即可得到分散较好的目标修饰剂.

分别选取相同体积的 SWCNT-CR (1.4 g/L), SWCNT-DMF, SWCNT-Nafion 溶液为修饰剂对玻碳电极进行修饰,然后对相同浓度的样品溶液进行测量,发现用 SWCNT-CR (1.4 g/L) 修饰时效果最好,故选取 SWCNT-CR 为修饰剂.

1.3 实验方法

pH = 8.0 的 KH_2PO_4 缓冲溶液中,预先通氮气

除氧 10 min,在 0.2 ~ 1.2 V 范围内进行扫描,扫描时,氧化峰一般位于 750 ~ 850 mV 间,扫描完毕后,若在空白曲线上(约 750 ~ 850 mV 间)还出现峰,就要继续通入氮气再除氧,直至空白曲线变光滑.

以微量取液器定量加入一定量的 AD 溶液于缓冲溶液中,通氮气并搅拌,停止搅拌并静置 10 s,记录 CV 曲线,测量峰高作为氧化峰的峰电流的定量指标.

以新的缓冲溶液中循环扫描活化工作电极.

2 结果与讨论

2.1 修饰电极上 SWCNTs-CR 膜的表征

从修饰电极上 SWCNTs-CR 的扫描电镜(SEM)图中(见图 2)可以看出,SWCNTs 具有清晰的单壁管状结构,大部分碳管呈弯曲状,也有少量的螺旋状、线圈状碳管,形成复杂的纳米级网状结构. SWCNTs 的特殊结构有利于样品在电极表面的吸附以及电子的传递,对样品在电极表面的化学反应具有催化作用.



图2 SWCNTs的扫描电镜图

2.2 电极的表征

实验分别以裸电极、修饰电极(修饰剂: SWCNTs-CR(滤液,水))在浓度为 0.5 mmol/L 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中进行 CV 扫描,得到 CV 图(见图 3).

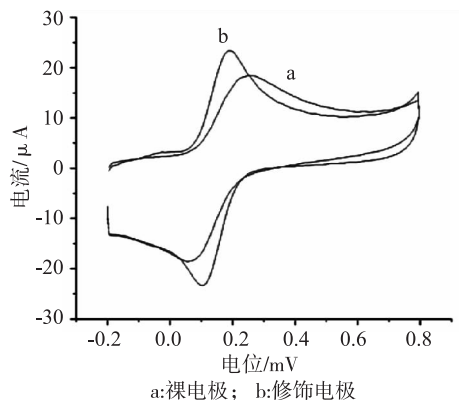


图3 不同电极在 0.5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的 CV 曲线

由图 3 可知, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 在裸电极、修饰电极(修饰剂: SWCNTs-CR(滤液,水))上响应,同样表现出

可逆的氧化还原峰,而修饰电极(修饰剂:SWCNTs-CR(滤液,水))的响应电流明显大于裸电极,可见SWCNTs-CR(滤液,水)膜能改善电极的响应。

GCE,SWCNTs-CR/GCE 在 1 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的交流阻抗实验可表征电极的界面结构. 因此,以铂电极,GCE 或 SWCNTs-COOH/GCE 为工作电极,饱和甘汞电极构成三电极系统. 测试条件:交流电位幅值 5 mV,测量频率 0.1 ~ 100×10^3 Hz,得到如图 4.

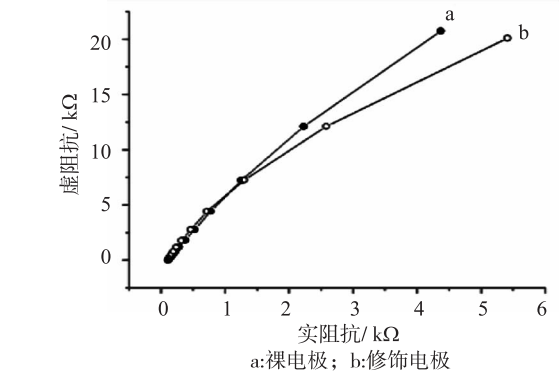


图4 不同电极在0.5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的Nyquist图

由图 4 可看出,GCE 和 SWCNTs-CR/GCE 具有相似交流阻抗谱,说明 SWCNTs-CR 对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的催化作用不显著。

图 5 为不同电极在 0.5 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的 Bode 图. 由图 5 可以看出,裸电极在 3.5 Hz 以下的最大值为 79° ,对应于裸电极和溶液界面的弛豫过程;SWCNTs-CR(滤液,水)修饰电极在 3.8 Hz 以下的最大值为 80° ,对应于修饰电极和溶液界面的弛豫过程;二者变化幅度非常小,因此也证明了上述结论。

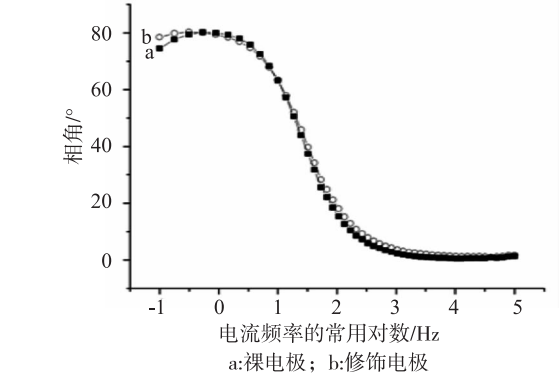


图5 不同电极的交流阻抗—相角 (Bode) 图

同时测定裸电极、修饰电极上的山莨菪碱溶液中交流阻抗,施加直流偏置电位为 700, 800, 900 mV,实验测定了不同电极在 $\text{pH} = 8.0$ 的 KH_2PO_4 溶液中(样品浓度: 2.89×10^{-5} mol/L)的阻抗. 图 6 为裸电极在 $\text{pH} = 8.0$ 的 KH_2PO_4 溶液中(样品浓度: 2.89×10^{-5} mol/L)的 Nyquist 图。

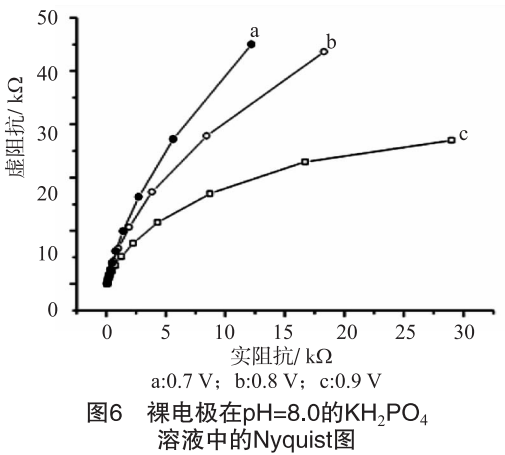


图6 裸电极在 $\text{pH} = 8.0$ 的 KH_2PO_4 溶液中的Nyquist图

图 7 为 SWCNTs-CR(滤液,水)修饰电极在 $\text{pH} = 8.0$ 的 KH_2PO_4 溶液中(样品浓度: 2.89×10^{-5} mol/L) 的 Nyquist 图。

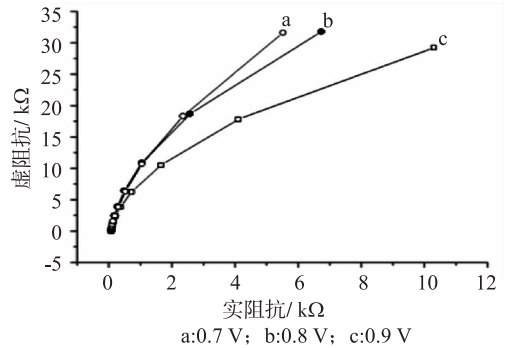


图7 SWCNTs-CR修饰电极在 $\text{pH} = 8.0$ 的 KH_2PO_4 溶液中的Nyquist图

比较图 6 和图 7 可知,在还原电位(0.7 V)条件下,山莨菪碱在 SWCNTs-CR(滤液,水)修饰电极上的阻抗小于在裸玻碳电极上的阻抗,说明该修饰剂对山莨菪碱的电氧化反应具有催化作用,能促进电子的转移,增大响应值,提高灵敏度。

2.3 山莨菪碱在电极上的电化学行为

在相同实验条件下,对比了裸电极、SWCNTs-CR(滤液,水)修饰电极在 $\text{pH} = 8.0$ 的 KH_2PO_4 缓冲溶液中(样品浓度: 1.72×10^{-4} mol/L)测定山莨菪碱的 CV 响应曲线,如图 8。

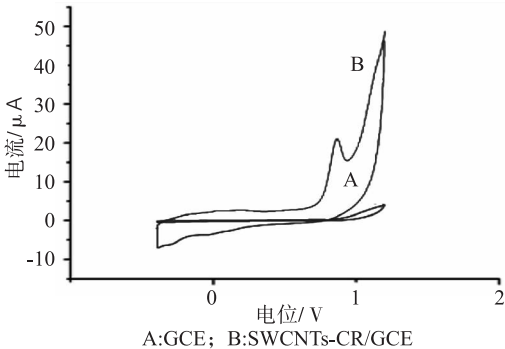


图8 山莨菪碱在不同电极上的CV曲线

由图 8 可知,曲线 B 在约 810 mV 的位置上有一明显的氧化峰,而曲线 A 没有出现氧化峰,由此说明 SWCNTs-CR 对山莨菪碱有电催化作用.这是因为 SWCNTs 是复杂的网状结构,具有较高的孔隙率,使得山莨菪碱分子能够较快、较容易的通过薄膜扩散到反应活性区域,而作为溶剂的水的强极性和强流动性又加快了电子的离出和转移,促进山莨菪碱在 SWCNTs-CR 电极上的氧化.同时,山莨菪碱在 GC 和 SWCNTs-CR/GC 上都未出现还原峰,说明山莨菪碱的电极反应是完全不可逆的氧化过程.

2.4 山莨菪碱的电化学动力学

2.4.1 山莨菪碱的扩散系数 D 的测定

计时库仑法(CC)可以检测表征总电量 Q 与 $t^{1/2}$ 之间的线性关系,并与 $Q \sim t^{1/2}$ 线形相关,由其斜率 k 求出扩散系数 D ^[9]. 设直线斜率为 k ,则可得: $k = 2nFACD^{1/2}/\pi^{1/2}$,以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (1 mol/L KCl 中, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的扩散系数 $D = 7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) 进行实验,得出 GC 和 SWCNTs-CR/GC 的电极面积 A 分别为:0.053,0.148 cm^2 .

对浓度为 $2.89 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的样品溶液作计时库仑测定,裸电极和修饰电极的 $Q \sim t^{1/2}$ 直线斜率 k 分别为 2.066×10^{-6} , 6.043×10^{-5} . 由此计算得到 GC 和 SWCNTs-CR/GC 的扩散系数 D 分别为: 3.83×10^{-5} , $6.49 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$. 山莨菪碱在修饰电极上的扩散远大于裸玻碳电极,SWCNTs-CR 显著改善了山莨菪碱的电氧化.

2.4.2 山莨菪碱的反应速率常数 k 的测定

计时电流可以表征出山莨菪碱的电极反应速率^[10],在 pH=8.0 的 KH_2PO_4 的水溶液支持电解质中,电位窗口 0.2~1.0 V,对浓度为 $2.89 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的山莨菪碱水溶液进行测定,当 t 趋近于 0 时,山莨菪碱的 $I(t) \sim t^{1/2}$ 线性相关,根据直线截距,以及以上关系式算得裸电极和修饰电极的电极反应速率常数分别为: 2.43×10^{-3} , $6.52 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$. 可见,SWCNTs-CR 上山莨菪碱的反应速率常数的提高再次表明 SWCNTs-CR 能显著改善山莨菪碱的电氧化.

2.5 定量分析条件的优化

2.5.1 缓冲溶液介质的选择

在相同条件下,分别测量 pH=6.0 的磷酸溶液、磷酸二氢钾溶液、硼砂溶液、B-R 溶液以及 NaAc-HAc 溶液,发现氧化峰电流在 pH=6.0 的磷酸二氢钾溶液中最大.再配制一系列 pH=7.0~9.0 的磷酸二氢钾溶液,在相同条件下再进行测量,发现样品在 pH=8.0 的磷酸二氢钾溶液中响应最好,故选择 pH=8.0 的磷酸二氢钾缓冲溶液为支持电解质.

2.5.2 缓冲介质的酸度对峰电流和峰电位的影响

分别考察了山莨菪碱在支持电解质 pH 为 7.4, 7.8, 8.0, 8.2, 8.6, 9.0 的循环伏安行为(条件一致,样

品浓度均为 $2.89 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$),山莨菪碱的氧化峰电位(E_{pa})随溶液 pH 值(7.0~9.0)呈良好线性关系,这表明质子参与了山莨菪碱的氧化过程.其线性回归方程为 $E_{pa} = -0.0558 \text{ pH} + 1.264$, $r = 0.9941$. 斜率为 $dE/d\text{pH} = -0.0558$,根据关系式^[11-12]:

$$E_{pa} = K - 0.059(m/n) \text{ pH},$$

其中 K 为常数, m 为反应质子数, n 为反应电子数. 可知 $m/n = 1$, 山莨菪碱的电氧化过程具有相同的质子参与数与电子转移数.

2.5.3 扫描速率对山莨菪碱峰电流和峰电位的影响

选择 0.01~0.06 V/s 之间变化扫描速率(v),测定山莨菪碱的氧化峰电流(I_{pa}), I_{pa} 与 v 的线性方程为 $I(\mu\text{A}) = 35.514v + 0.932$, $r = 0.9916$, 体现出山莨菪碱的反应是受吸附控制的电氧化过程.为提高信噪比,降低充电电流的影响,实验扫描速率选择为 0.05 V/s.

同时,氧化峰电位(E_{pa})与 v (0.01~0.05 V/s) 的对数之间存在着线性关系 ($E_{pa} = 0.019 \ln v + 0.873$, $r = 0.9959$). 吸附控制的完全不可逆反应 E_{pa} 与 v 的关系^[13]: $E = E^0 + (RT/\alpha n_a F) \ln(RT k^0/\alpha n_a F) + (RT/\alpha n_a F) \ln v$, 其中斜率为 $RT/\alpha n_a F$, 由此可求出 $\alpha n_a = 1.352$. 而对于不可逆过程,通常取 α 为 0.5, 可判断出 n_a 为 2, 结合实验 E_{pa} 与 pH 的关系说明,山莨菪碱在修饰电极 SWCNTs-CR 上,电极氧化是一个双质子双电子的过程. 如下图 9 所示.

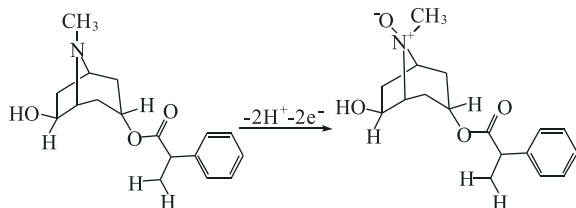


图9 山莨菪碱的电氧化过程示意图

取 50 mg 山莨菪碱,以恒电位电解的方法及所制备的工作电极进行电化学氧化(氧化电位:0.90 V),氧化产物经 Sephadex LH-20 凝胶柱脱盐,分离纯化后,以核磁共振波谱数据证实为 N 上氧化,与 N 相邻的 3 个 C 原子的碳谱数据分别为 65.3, 68.7, 60.2, 5 个 H 原子的氢谱数据 2.95 (3H), 3.18 (1H), 3.28 (1H), 说明 N 原子的氧化所得的产物^[14] 与所推测的氧化过程是一致的.

2.6 方法的线性范围、检出限

对样品浓度均为 $2.89 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 测试得到同一支电极的 RSD 为 1.69%. 山莨菪碱氧化峰电流与其浓度分别在 $1.73 \times 10^{-5} \sim 5.17 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $6.31 \times 10^{-5} \sim 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 内呈良好的线性关系.

线性回归方程分别为: $I = 0.90051C + 1.5912$,

$r=0.998\ 9;I=0.442\ 2C+4.133\ 1,r=0.996\ 9$. 检出限为 1.74×10^{-6} mol/L,可定量检测微量的山莨菪碱.

2.7 干扰实验

测定 4.00×10^{-5} mol/L 的山莨菪碱,参照文献[15]进行干扰实验,常用的无机盐类 NaCl,Na₂SO₄,NH₄Cl,NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, KCl, K₂SO₄, K₂HPO₄, NaH₂PO₄ 含 1 000 倍的量时不干扰测定,槲皮素、芦丁、没食子酸含 100 倍的量时不干扰测定.

2.8 实际样品分析

取一支盐酸消旋山莨菪碱注射液(规格为 10 mg/mL),量取 50 μL 加入到已经除氧的支持电解质中.在选定的实验条件下,以外标法和标准加入法分别进行测定,3 次测定结果的平均值分别为 9.7,10.5.相同电极的 RSD 分别为 1.86%,3.66%.回收率分别为 98%,104%.

当应用于实际样品中山莨菪碱的测定时,平均加标回收率为 101.5%,与 HPLC 检测结果(10.2 mg/L)相一致.说明 SWCNTs-CR 修饰玻碳电极可用于山莨菪碱实际样品的测定.

3 结论

以刚果红功能化的单壁碳纳米管,在水相中具有良好分散特性,制备的 SWCNTs-CR/GC 应用循环伏安法研究山莨菪碱在电极上的电化学行为,表现出对山莨菪碱有明显的电催化氧化作用,氧化峰电流与浓度在 $1.73\times10^{-5}\sim5.17\times10^{-5}$ mol/L 和 $6.31\times10^{-5}\sim1.14\times10^{-4}$ mol/L 浓度范围内呈良好的线性关系,其线性回归方程分别为: $I=0.900\ 51C+1.591\ 2,r=0.998\ 9;I=0.442\ 2C+4.133\ 1,r=0.996\ 9$.检出限为 1.74×10^{-6} mol/L.刚果红功能化的 SWCNTs 具有大的比表面积、强的吸附能力、优良的电催化活性,可将其应用于山莨菪碱的快速检测,也可进一步应用于毛细管电泳和高效液相色谱等电化学检测器中.

[参考文献]

[1]THESS A,LEE R,NIKOLAEV P,et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. Science,1996,273(10):483-487.
[2]CHEN Jian,LIU Hai-ying,WEIMER W A,et al. Noncovalent engi-

neering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers[J]. J Am Chem Soc,2002,124(31):9034-9035.
[3]NORBY F L,REN J. Anisodamine inhibits cardiac contraction and intracellular Ca²⁺ transients in isolated adult rat ventricular myocytes[J]. European Journal of Pharmacology,2002,439(3):21-25.
[4]XU Zu-peng,WANG Hao,HOU Li-na,et al. Modulatory effect of anisodamine on airway hyper-reactivity and eosinophilic inflammation in a murine model of allergic asthma[J]. International Immunopharmacology,2011,11(2):260-265.
[5]ALEJANDRA B C,ANGELA M O,VICTOR D B,et al. Scopolamine, anisodamine and hyoscyamine production by Brugmansia candida hairy root cultures in bioreactors[J]. Process Biochemistry,2010,45(11):1577-1581.
[6]REN Xiao-na,MA Yong-jun,ZHOU Min,et al. Determination of tropane alkaloids in Przewalskia tangutica Maxim. using capillary electrophoresis with electrochemiluminescence detection[J]. Chinese Journal of Chromatography,2008,26(2):223-227.
[7]LI J,CHUN Y,JUA H. Simultaneous electrochemiluminescence detection of anisodamine, atropine and scopolamine in Flos daturae by capillary electrophoresis using b-cyclodextrin as additive[J]. Electroanalysis,2007,19(15):1569-74.
[8]洪涛,周群,段德良,等. 曲克芦丁在羧基化单壁碳纳米管修饰电极上的电化学氧化[J]. 分析测试学报,2011,30(9):976-982.
[9]YUAN Bai-qing,ZHENG Chun-ying,TENG Hong,et al. Simultaneous determination of atropine, anisodamine, and scopolamine in plant extract by nonaqueous capillary electrophoresis coupled with electrochemiluminescence and electrochemistry dual detection[J]. Journal of Chromatography A,2010,1217(1):171-174.
[10]ADAMS R N. Eletrochemistry at solid electrode[M]. New York: Marcel Dekker,1969.
[11]吴浩青,李永舫. 电化学动力学[M]. 北京:高等教育出版社,1998.
[12]李启隆. 电分析化学[M]. 北京:北京师范大学出版社,1995.
[13]LAVIRON E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,1979,101(1):19-28.
[14]陈新谦,金有豫,汤光. 新编药理学[M]. 16 版. 北京:人民卫生出版社,2007:337-338.
[15]方利,段德良,鲁建丽,等. 镧离子掺杂类普鲁士蓝复合汞膜电极的制备及电分析测定铅[J]. 昆明学院学报,2012,34(3):23-27.

