

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

m-4-m 型 Gemini 表面活性剂对铂电极上 亚甲蓝吸附溶出伏安行为的影响

潘慎敏 周芹 赵发琼* 曾百肇

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: 在 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液(PBS)中($\text{pH}=6.4$), 亚甲蓝(MB)在铂电极上于 -0.2 V 产生一对不明显的伏安峰. 当向溶液中加入阳离子型 Gemini 表面活性剂 $\text{Br}^- \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$, $\text{Br}^- \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}^-$ 或 $\text{Br}^- \text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}^-$ 后, 亚甲蓝的氧化峰显著增高, 还原峰降低, 氧化还原峰峰电位均正移, 这和表面活性剂与 MB 在电极表面的协同吸附有关. 联接基团相同的 Gemini 表面活性剂, 其影响程度随烷基链的增长而逐渐增强. 增大表面活性剂的浓度, MB 的氧化峰先升高后缓慢降低. 如当 $\text{Br}^- \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$ 的浓度为 $15 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 的氧化峰峰电流达到最大值. 此外, 溶液 pH 值和富集电位等对 MB 及表面活性剂的吸附亦有影响.

关键词: Gemini 表面活性剂; 亚甲蓝; 吸附-溶出伏安法; 铂电极

中图分类号: O647

Influence of m-4-m Structured Gemini Surfactants on the Adsorption-Stripping Voltammetric Behavior of Methylene Blue on a Platinum Electrode

PAN Shen-Min ZHOU Qin ZHAO Fa-Qiong* ZENG Bai-Zhao

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China)

Abstract: In $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ phosphate buffer solution ($\text{pH}=6.4$), methylene blue (MB) exhibited a pair of small peaks at about -0.2 V on a platinum electrode. In the presence of m-4-m structured Gemini surfactants, such as $\text{Br}^- \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$, $\text{Br}^- \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}^-$, and $\text{Br}^- \text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}^-$, the anodic peak of MB grew rapidly but the cathodic peak decreased, and the peak potentials moved in positive direction due to the associated adsorption of Gemini surfactants and MB on the electrode surface. The influence of Gemini surfactants increased with their length of alkyl chain growing. When their concentrations were enhanced, the anodic peak increased firstly and then lowered. For $\text{Br}^- \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$ the anodic peak of $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MB achieved the maximum when its concentration was $15 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. In addition, solution pH and accumulation potential also showed effect on their adsorption behavior.

Key Words: Gemini surfactants; Methylene blue; Adsorption-stripping voltammetry; Platinum electrode

亚甲蓝(MB)是一种吩噻嗪衍生物, 具有解毒性能, 可用于人血浆的消毒和一些皮肤病的治疗, 临床上也可用于亚硝酸盐及芳香胺类药物中毒而引起的高铁血红蛋白症的治疗^[1]. 亚甲蓝易与其它物质结合,

其氧化还原可逆性好且伴有颜色变化, 因而常被用作中介体或促进剂等, 以用于生物分子等的作用机理研究和含量检测^[2-4]. 亚甲蓝的电化学行为与所用电极材料有关, 其在汞^[5]、铂^[6]、金^[7]和银^[8,9]电极上的

Received: October 27, 2006; Revised: December 26, 2006; Published on Web: April 21, 2007.

*Corresponding author. Email: zhaofq@chem.whu.edu.cn; Tel: +8627-87219324.

国家自然科学基金(20173040)资助项目

电化学行为均有研究报道. 近年来, 亚甲蓝和表面活性剂的相互作用也引起了一些研究者的兴趣. 因为通过亚甲蓝和表面活性剂相互结合时的颜色变化或氧化还原参数的改变可用来方便地研究表面活性剂的相关性质与降解情况等. 如 Umemura 等^[10]就以亚甲蓝作探针实现了阴离子表面活性剂的测定.

Gemini 型表面活性剂是一类具有双亲油、亲水基的两亲物质. 与一般的表面活性剂相比, 它有许多特殊的物理化学性质, 如低临界胶束浓度、超低界面张力、良好的润湿性等. Gemini 型表面活性剂在电化学领域得到了较广泛的研究和应用^[11-14]. 如 Sirieix-Plenet 等^[11]将阳离子 Gemini 表面活性剂用于膜电极的制备, 所得电极稳定性好, 可用于 Gemini 阳离子表面活性剂的测定. Achouri 等^[13]探讨了 Gemini 对铁的抗腐蚀作用的影响. 我们曾用电中性的邻苯二酚为探针考察了阳离子 Gemini 表面活性剂在金电极表面的吸附情况, 发现它们在金电极表面的吸附基本符合 Langmuir 吸附模型^[14]. 本文则根据阳离子型 Gemini 表面活性剂存在下, 亚甲蓝在铂电极上的吸附溶出伏安行为的变化, 阐述了 m-4-m 型表面活性剂在铂电极表面的吸附情况及其影响因素.

1 实验部分

1.1 实验仪器

电化学实验在 CHI 660B 电化学工作站(上海辰华公司, 上海)上进行. 实验采用三电极系统, 其中铂电极为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂丝为对电极. 溶液的 pH 值通过 Mettler-Toledo 320-s pH 计(中国, 上海)测量和调节.

1.2 实验试剂

Gemini 表面活性剂 $\text{Br}^- \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}^-$ ($\text{C}_{16}\text{-C}_4\text{-C}_{16}$), $\text{Br}^- \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}^-$ ($\text{C}_{12}\text{-C}_4\text{-C}_{12}$), $\text{Br}^- \text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}^-$ ($\text{C}_8\text{-C}_4\text{-C}_8$) 等均根据文献合成和提纯, 其溶液用二次蒸馏水配制. 盐酸亚甲蓝(上海第三化学试剂公司), 用蒸馏水配成 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 储备液. 其它试剂为分析纯或者化学纯, 实验用水为二次蒸馏水.

1.3 实验方法

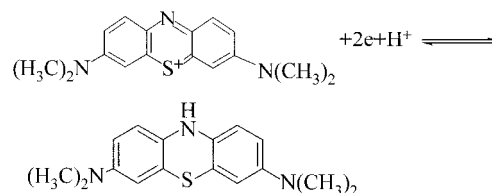
实验前, 用 Al_2O_3 悬浮液将 Pt 电极抛光成镜面, 用二次蒸馏水冲洗干净后再超声清洗 3 min. 然后将电极置于溶液中, 于 -0.4 V 电位下富集 60 s 后进行循环伏安扫描, 扫描速度为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. 完成一次测

试后, 将铂电极依次置于磷酸盐缓冲溶液 PBS ($0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和蒸馏水中超声 1-2 min, 再在空白 PBS 中扫描 10 圈, 以除去电极表面的吸附物质, 使电极再生. 实验测试前, 电解质溶液均经通氮除氧 5 min. 所有实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 亚甲蓝在铂电极上的伏安曲线

如图 1 所示, 在空白 PBS 溶液中铂电极在此电位范围内不产生伏安峰. 当向溶液中加入亚甲蓝后, 于 -0.20 V 出现一对小的氧化还原峰. 该峰对称性好, 具有表面波特性. 显然它是由吸附在铂电极上的亚甲蓝的氧化还原所致. 亚甲蓝的异相还原反应通常被认为是中间伴随一快速质子转移的两个连续一电子反应. 由于界面电子转移速率较快, 因而在伏安图上往往只出现一对氧化还原峰^[8,15]. 其电极反应可表示如下:



若再向溶液中加入 Gemini 表面活性剂 $\text{C}_{16}\text{-C}_4\text{-C}_{16}$, 得到的氧化还原峰的峰电位(E_{pa} , E_{pc})分别为 0.12 V 和 -0.20 V (图 1c). 由于 Gemini 表面活性剂在此电位区间没有氧化还原峰产生(图略), 因此该峰系亚甲蓝产生. 由图可知, $\text{C}_{16}\text{-C}_4\text{-C}_{16}$ 存在条件下, 亚甲蓝的氧化峰峰电流(i_{pa})显著增大, 还原峰峰电流(i_{pc})降低, 且

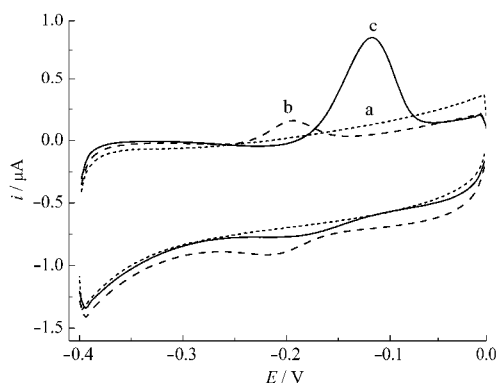


图 1 MB 在铂电极上的伏安图

Fig.1 Voltammograms of MB on platinum electrode solution condition: (a) $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS, (b) $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS+ $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MB, (c) $0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS+ $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MB+ $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_{16}\text{-C}_4\text{-C}_{16}$; scan rate: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; accumulation potential (E_d): -0.4 V ; accumulation time (t_d): 60 s

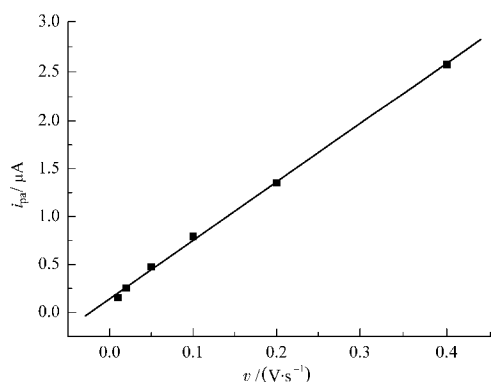


图2 MB 氧化峰峰电流与扫描速度的关系

Fig.2 Relationship between i_{pa} and v

solution composition: $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS + $5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MB + $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C₁₆-C₄-C₁₆; Other conditions are the same as in Fig.1.

氧化峰和还原峰的峰电位均正移, 峰电位差增大, 说明电极过程的可逆性变差. 根据峰高和峰面积的大小, 可知表面活性剂 C₁₆-C₄-C₁₆ 使 MB 的富集量增大 10 倍左右.

改变扫描速度(v), MB 的氧化峰峰高相应发生变化, 且 i_{pa} 与 v 呈线性关系(图2), 回归方程为 $i_{pa} = 0.14 + 6.11v$ ($r = 0.999$), 表明 MB 的电极过程仍受吸附控制. 与此同时, 峰电位亦稍有移动, 说明电子传递速率不够快.

2.2 表面活性剂的作用机制

Gemini 表面活性剂对 MB 伏安行为的影响与表面活性剂在电极表面的吸附有关. 如图 3 所示, 将在含 MB 和 C₁₆-C₄-C₁₆ 的溶液中扫描过的电极放入空白 PBS 溶液中扫描至亚甲蓝的峰消失后, 再将其放入不含表面活性剂的 MB 溶液中扫描, 所得 MB 的伏安曲线与有表面活性剂时的相似, 只是峰电流稍小而已. 若将 Pt 电极先在含表面活性剂的溶液中浸泡一会, 然后在不含表面活性剂的 MB 溶液中扫描, 也可观察到类似现象. 这说明, 在空白溶液中扫描时, 亚甲蓝逐渐脱附, 但表面活性剂仍吸附在 Pt 电极表面. 在富集电位处还原态的 MB 与吸附在电极表面的 C₁₆-C₄-C₁₆ 发生疏水性相互作用, 使其在电极表面的吸附量大大增加. 当进行阳极化扫描时, 富集的还原态 MB 被氧化, 产生较大的氧化峰. 由于氧化态的 MB 因质子化而荷正电, 它与吸附在电极表面的阳离子表面活性剂之间存在静电排斥作用, 因此相应的还原峰峰电流和峰面积都远比氧化峰小. C₁₆-C₄-C₁₆ 在使 MB 的富集量增大的同时, 对它的电子传递有一定阻碍作用, 以致 MB 的峰正移, 可逆性降低. 据此, 有 C₁₆-C₄-C₁₆ 存在时, MB 的电极

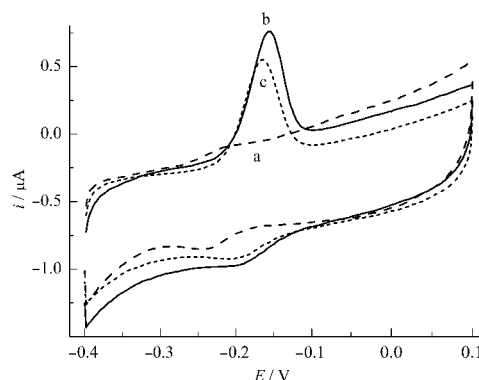
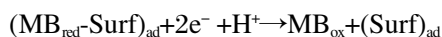


图3 铂电极在不同溶液中的伏安图

Fig.3 Voltammograms of platinum electrode in different solutions

a) $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS + $5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MB; b) $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS + $5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MB + $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C₁₆-C₄-C₁₆; c) $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS after the electrode undergoing a potential scan in $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PBS + $5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MB + $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C₁₆-C₄-C₁₆. Other conditions are the same as in Fig.1.

反应可表示为,



2.3 不同表面活性剂对峰电流的影响

与 C₁₆-C₄-C₁₆ 的情况相似, C₁₂-C₄-C₁₂ 和 C₈-C₄-C₈ 的加入也使亚甲蓝的氧化峰增大, 还原峰变小, 峰电位正移(图4), 但它们的影响要小一些. 三种表面活性剂对亚甲蓝氧化峰峰电流和峰电位影响大小的顺序为 C₁₆-C₄-C₁₆ > C₁₂-C₄-C₁₂ > C₈-C₄-C₈. 这与它们的表面活性强弱相关. 烷基链较长的表面活性剂的表面活性较强, 其在电极表面的吸附也较强, 因此对 MB 在电极表面的吸附量等的影响较大. 但并非烷基链越长其产生的这种影响越大, 有研究表明, 当表面活性剂的烷基链为 C₁₆H₃₃ 时, 其增敏作用最为明显^[12]. 这可能与表面活性剂的吸附量和 cmc 的变化有关,

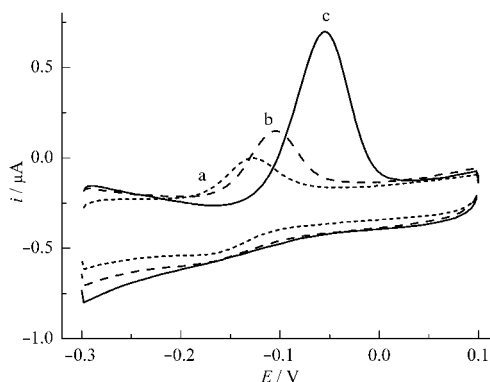


图4 不同种类表面活性剂溶液中 MB 的循环伏安图

Fig.4 Voltammograms of MB in solutions containing $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C₈-C₄-C₈ (a), C₁₂-C₄-C₁₂ (b), and C₁₆-C₄-C₁₆ (c)

这与金电极表面的吸附情况类似^[14].

图 5 所示为表面活性剂浓度对 MB 氧化峰的影响. 当 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 的浓度较低时, MB 的氧化峰高随之增大. 当 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 的浓度为 $15 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MB 的氧化峰峰电流达到最大. 随后, 随 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 浓度增加, 峰电流开始回落. 与氧化峰不同, 还原峰则随着 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 浓度增加持续变小甚至消失(图略). 这与 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 在 Pt 电极表面的吸附量和吸附状态变化有关. 浓度低时 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 的吸附量随浓度增大而增加, MB 的吸附量随之增大. 此时, 与一般表面活性剂类似^[16,17], $C_{16}-C_4-C_{16}$ 倾向水平吸附在固液界面. 浓度高时, 它在界面上倾向形成聚集体或垂直吸附, 吸附膜变得比较致密, 对 MB 的富集产生一定阻碍作用. 当然, 表面活性剂对溶液中 MB 的有效浓度的影响也不可忽视. 与此同时, 膜致密性增加使电极表面荷的正电荷增加, 因而还原峰持续减小. MB 的峰高随 $C_{12}-C_4-C_{12}$ 和 $C_8-C_4-C_8$ 浓度增大而增大, 最后基本保持不变. 这有别于 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 的情况. 这两种表面活性剂烷基链相对较短, 它们在电极表面的吸附较弱, 当其浓度到一定值后, 其吸附量基本保持不变, MB 的富集量也趋于稳定. 可能由于它们所形成的吸附膜不象 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 的那么紧密, 因此, MB 富集量没有出现随它们吸附量的增加而降低的现象. 由此看出, $C_{12}-C_4-C_{12}$ 和 $C_8-C_4-C_8$ 在铂电极表面的吸附与金电极类似, 可用 Langmuir 吸附模型加以解释^[14], 而 $C_{16}-C_4-C_{16}$ 在铂电极表面的吸附与金电极上有所不同, 不能简单地用 Langmuir 吸附模型来说明, 其吸附模式尚待进一步研究.

2.4 pH 对峰电流的影响

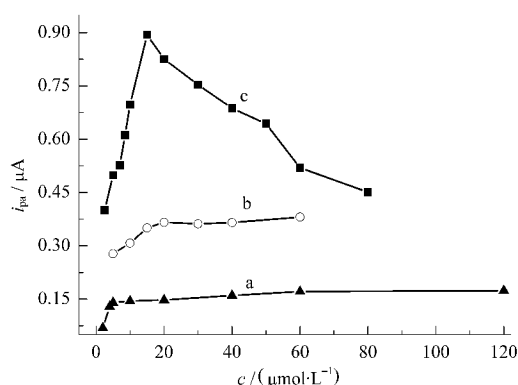


图 5 表面活性剂浓度对 MB 氧化峰峰电流的影响
Fig.5 Plots of i_{pa} of MB against the concentration of surfactants

$C_{16}-C_4-C_{16}$ (■), $C_{12}-C_4-C_{12}$ (○), $C_8-C_4-C_8$ (▲);
other conditions are the same as in Fig.1.

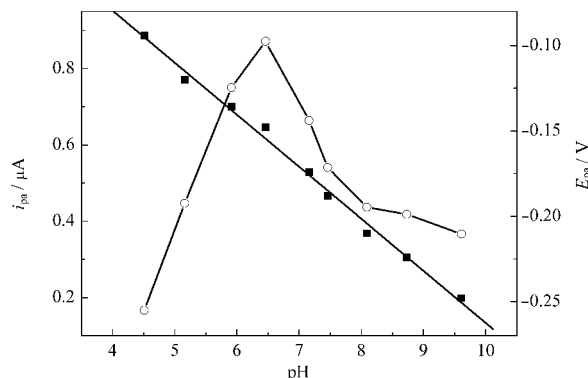


图 6 溶液 pH 值对氧化峰峰电流与峰电位的影响
Fig.6 Influence of pH on i_{pa} (○) and E_{pa} (■)
Other conditions are the same as in Fig.1c.

如图 6 所示, 在酸性条件下, 随溶液 pH 值增加, MB 的氧化峰峰电流不断增大, 于 $\text{pH}=6.4$ 时达到最大, 随后, 氧化峰峰电流逐渐减小. 这一现象与还原态 MB 的质子化有关. 当溶液的 pH 值小于其解离常数时 ($\text{p}K_a=5.6$), 还原态 MB 由于质子化而荷正电. 这样, 它与吸附在电极表面的阳离子型 Gemini 表面活性剂之间既存在静电排斥作用, 又存在疏水的协同吸附作用, 而后者占据主导地位. 当溶液的 pH 值

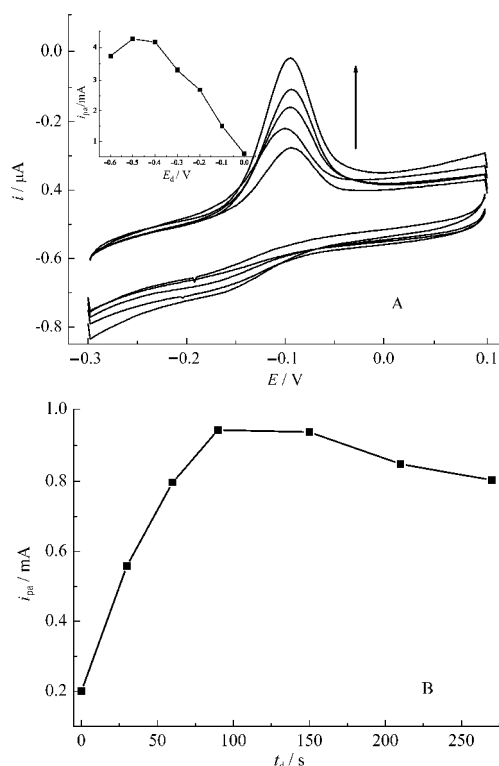


图 7 富集电位与时间对峰电流的影响
Fig.7 Influence of E_d (A) and t_d (B) on peak current of MB

E_d : 0, -0.1, -0.2, -0.3, -0.4 V (from inner to outer); Inset is the plot of i_{pa} against E_d ; other conditions are the same as in Fig.1c.

大于5.6时,其与表面活性剂分子间的作用主要是疏水性作用,富集量继续增大.至于溶液pH值大于6.4后MB氧化峰峰电流的回落,这可能与电极反应速度减慢(氢离子浓度减小)以及OH⁻的竞争吸附等有关.

MB的氧化峰峰电位(E_{pa}/V)随溶液pH值的增加不断负移,二者之间的关系为 $E_{pa}=0.042-0.030pH$ ($r=0.997$)(图6).这表明H⁺参与了反应,该电极反应仍然是一个2电子1质子反应.由此可见,表面活性剂的作用主要是改变反应物和产物在Pt电极表面的吸附,而对电化学反应机制基本没有影响.

2.5 富集电位与时间对峰电流的影响

当富集电位 E_d 从0V到-0.5V变化时,MB的 i_{pa} 逐渐增加;当其小于-0.5V时MB的 i_{pa} 则减小(图7A).然而,开路富集的效果并不明显,这表明静电作用在MB的吸附过程中起到了一定作用.由于还原态MB在此pH条件下呈中性,因此静电作用应主要是加快溶液中的MB(即氧化态MB)和阳离子表面活性剂在电极表面的聚集.前者在电极表面聚集并迅速还原,后者则通过其与MB的协同作用增大还原态MB的富集量.随着富集时间 t_d 的增加,MB的 i_{pa} 不断增大,当富集时间超过60s时,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MB的峰电流基本保持不变(图7B).可见,这时MB在Pt电极表面的吸附已达饱和.

3 结论

阳离子型Gemini表面活性剂C₁₆-C₄-C₁₆、C₁₂-C₄-C₁₂和C₈-C₄-C₈可吸附在铂电极表面,从而促进亚甲基蓝在铂电极上的吸附聚集,使其氧化峰峰电流显著增大,峰电位正移.Gemini表面活性剂在铂电极上的吸附与其结构及浓度紧密相关.当联接基团相同时,烷基链增长,其在电极表面的吸附量增大,对亚甲基蓝氧化还原峰的影响也越明显.对C₁₆-C₄-C₁₆而言,当其浓度较低时,MB的吸附量随浓度增加而增

大,当达到一定浓度后,则逐渐降低.对C₁₂-C₄-C₁₂和C₈-C₄-C₈来说,MB的富集量随它们的浓度增大而增加,最后趋于稳定.

References

- Harris, F.; Chatfield, L. K.; Phoenix, D. A. *Current Drug Targets*, **2005**, *6*(5): 615
- Lin, X. Q.; Chen, J.; Chen, Z. H. *Electroanalysis*, **2000**, *12*(4): 306
- Han, S. B.; Zhu, M.; Yuan, Z. B.; Li, X. *Biosensors & Bioelectronics*, **2001**, *16*(1-2): 9
- Liu, B. H.; Liu, Z. J.; Chen, D. D.; Kong, J. L.; Deng, J. Q. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *367*(6): 539
- Honeychurch, M. J. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *445*(1-2): 63
- Svetlicic, V.; Zutic, V.; Clavilier, J.; Chevalet, J. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, *195*(2): 307
- Zutic, V.; Svetlicic, V.; Clavilier, J.; Chevalet, J. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *219*(1-2): 183
- Nicolai, S. H. D.; Rodrigues, P. R. P.; Agostinho, S. M. L.; Rubim, J. C. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *527*: 103
- Zhao, J.; Zhao, F. Q.; Chen, Z. Y.; Zeng, B. Z. *Electroanalysis*, **2005**, *17*(12): 1071
- Umamura, T.; Kasuya, Y.; Odake, T.; Tsunoda, K. *Analyst*, **2002**, *127*(1): 149
- Sirieux-Plenet, J.; Turmine, M.; Letellier, P. *Talanta*, **2003**, *60*(5): 1071
- Zhao, F. Q.; Huang, L. J.; Zeng, B. Z.; Pang, D. W. *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*: 319
- El Achouri, M.; Infante, M. R.; Izquierdo, F.; Kertit, S.; Gouytaya, H. M.; Nciri, B. *Corrosion Science*, **2001**, *43*(1): 19
- Li, J. W.; Zhao, F. Q.; Zeng, B. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, *22*(2): 249 [李江文, 赵发琼, 曾百肇. 物理化学学报, **2006**, *22*(2): 249]
- Svetlicic, V.; Tomaic, J.; Zutic, V.; Chevalet, J. *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, *146*: 71
- Davidovic, A.; Tabakovic, I.; Davidovic, D.; Duic, L. *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *280*(2): 371
- Kiraly, Z.; Findenegg, G. H. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*(45): 12492