

渔业海水中铅的快速定量检测方法

李 猛¹ 张旭志^{2*} 崔 毅^{2*} 曲克明² 马绍赛² 杨 凤¹

(¹大连海洋大学水产与生命学院, 116023)

(²农业部海洋渔业可持续发展重点实验室 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

摘 要 以导电炭黑糊电极(CCBPE)为工作电极,建立了海水中重金属铅的阳极溶出伏安检测新方法。实验研究了支持电解质种类、pH、富集电位、富集时间、干扰物质等相关影响参数。结果表明,在最优条件下铅的检测限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。据之建立了海水中重金属铅的快速检测方法,并将其应用于青岛近海渔业海水样品中铅含量的检测。检测结果与原子吸收光谱法所测结果一致,表明这种操作简单、快速、免汞、低费用的检测模式具有潜在的应用价值。

关键词 海水重金属 铅 快速检测 溶出伏安法 导电炭黑糊电极

中图分类号 TS255.1; S948 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2013)05-0089-08

Quantitative test method for rapid determination of lead in fishery seawater

LI Meng¹ ZHANG Xu-zhi^{2*} CUI Yi^{2*}

QU Ke-ming² MA Shao-sai² YANG Feng¹

(¹College of Fisheries and Life Science, Dalian Ocean University, 116023)

(²Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071)

ABSTRACT A new method for rapid determination of lead in fishery seawater was developed by using highly sensitive conductive carbon black paste electrode (CCBPE) as the working electrode. CCBPE showed many attractive electroanalytical properties, such as low background current, large electrochemical active area, good accumulation ability and so on. The heavy metal lead showed sensitive response at the CCBPE with anodic stripping voltammetry mode. Some important factors, including the supporting electrolyte, pH, accumulation potential, accumulation time, interference substances, *etc.* were studied. Under the optimized conditions, a detecting limit of 0.1 $\mu\text{g/L}$ was obtained. Based on the results, a new method for determining lead in seawater was developed. The new method was used to determine the lead concentration in real seawater samples collected from nearshore site in Qingdao. It was found that the test data were in good agreement with that obtained by atomic absorption spectrometry, indicating that the simple, rapid, mercury-free and cost-effective method had a great potential value for application.

国家自然科学基金(21005086)和山东省自然科学基金(ZR2011BQ029)共同资助

* 通讯作者。E-mail: zhangxz@ysfri.ac.cn, cui@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2012-09-15; 接受日期: 2012-10-23

作者简介: 李 猛(1987-), 男, 硕士, 主要从事电分析化学应用研究。E-mail: limeng07521@163.com, Tel: 15263059168

KEY WORDS Heavy metals in seawater Lead Fast determination
Anodic stripping voltammetry Conductive carbon black paste electrode

铅具有高代谢稳定性,是自然界中已知的分布最广、毒性最大的重金属污染物之一。铅通过呼吸或饮食等方式进入人体后,会对神经系统、造血器官以及肾脏等造成损害,并且垂直地影响下一代的健康(Gracia *et al.* 2007; Flora 2002; Shannon 2003)。近年来,随着全球工业化水平的不断提高,陆源污染日益成为有效海洋开发的严重威胁。其中重金属铅污染是海洋环境损害的罪魁祸首之一,由其引起的生态、水产品质量安全等问题曾引起人们的密切关注。UNDP、FAO、WHO 等众多国际组织都明确将其列入监控对象名单。及时准确地监测海水中的铅含量,对科学开发与管理海洋至关重要。

由于海水组分复杂、基体效应大且重金属含量低,因此测定海水中重金属铅所采用的分析方法必须同时保证高的灵敏度和良好的选择性。目前获得广泛认可的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)(Olsen *et al.* 1983; Riley *et al.* 1968)、电感耦合等离子质谱(ICP-MS)(Batterham *et al.* 1997; Beauchemin *et al.* 1988)以及原子荧光光谱法(AFS)(Cheam *et al.* 1994; Bol'shov *et al.* 1989)等。其中 ICP-MS、AAS 检出限较优,部分元素为 ppt 级,但是仪器本身价格昂贵,对环境条件要求高,操作复杂,成本高,因此现在多被用作标准测量。AFS 较多用于对环境及食品中汞、砷元素的分析和测定,但操作繁琐,费用高。上述方法还存在一个共同的问题:只能在实验室内进行,不能在测试现场使用。海水水样现场采样后送到实验室进行分析,不但成本高、时效性差,而且由于没有及时检测水样,中途发生变化以及水样传输过程中的污染都会影响到检测结果的客观性。此外,在突发性污染事件时需要快速准确的数据,而现有实验室分析方法的速度往往不能满足应急监测的要求。

电化学分析所需的仪器结构简单、造价低廉,用于重金属检测,不但灵敏度高,而且所需样品(特别是水样)前处理步骤也较简易,因而得到了广泛研究。由于许多重金属都可以与汞形成汞齐而利于伏安溶出(Kefala *et al.* 2003; Zhang *et al.* 2011),所以无论是传统的极谱法(Gillain *et al.* 1979)还是采用汞膜电极(Carapuca *et al.* 2004; Annibaldi *et al.* 2011; Demin *et al.* 2010)都能很好完成海水中微量重金属铅的测定。然而,汞的使用将会对操作人员和环境构成潜在的危害风险(Houston 2007; Dinman 1964),所以严重阻碍了电化学测定重金属方法的推广。近几年,人们正努力寻找免汞电极用于海水中铅的检测,如铋修饰电极(Bi *et al.* 2010; Švancara *et al.* 2006)、纳米金修饰电极(Renedo *et al.* 2007)、Schiff 碱修饰电极(Afkhami *et al.* 2012)等都可以取得较好的灵敏度,但仍然存在诸如操作步骤繁琐、成本较高等缺憾。

本研究以廉价的导电炭黑(Conductive Carbon Black, CCB)为原料,制备出一种具有较高信噪比和灵敏度的糊电极(CCBPE),并以其为工作电极,研究了重金属铅的阳极溶出伏安检测方法。在支持电解质种类、pH 值、富集电位、富集时间等相关影响因素都得到优化的情况下,用于测定青岛近海海水中重金属铅浓度,结果令人满意。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);三电极系统:CCBPE 为工作电极($\text{O}6\text{ mm}$),铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极;pHS-25 型酸度计(上海雷磁仪器厂);原子吸收分光光度计,型号 Z-5000(日本日立公司)。

CCB,山东淄博华光化工厂;石蜡油(天津市广成化学试剂有限公司);硝酸铅(国药集团化学试剂有限公司);铋标准溶液购自阿拉丁试剂公司;实验所用试剂均为分析纯,未经进一步纯化;实验用水由厦门锐思捷中试纯水系统制备。

1.2 糊电极的制备

糊电极的制备按照先前已报道的文献进行制备(Qu *et al.* 2012)。简单地说,CCB 和石蜡油按 17 : 14

的比例在研钵中手动研磨均匀,然后把一定量的碳糊装入聚四氟乙烯的电极管中(6 mm, i. d.),压实,铜丝作为导线。糊电极使用前在称量纸上磨成镜面。每次使用后,挤出长度约 0.5 mm 的碳糊,磨平后即可再次使用。所有电极于室温下保存(25 ± 0.5 °C)。

1.3 样品的采集与保存

2012年7月中旬,在青岛近海6个不同地点用玻璃容器采取海水样品。经 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的醋酸纤维滤膜过滤除去悬浮物的样品于冰箱中 4 °C保存,并在72 h内对其进行检测分析。6个样品采集地的经纬度分别为 $120^{\circ}36.678'E, 36^{\circ}7.38'N$; $120^{\circ}36.48'E, 36^{\circ}7.14'N$; $120^{\circ}36.282'E, 36^{\circ}7.26'N$; $120^{\circ}28.308'E, 36^{\circ}5.502'N$; $120^{\circ}28.302'E, 36^{\circ}5.388'N$; $120^{\circ}28.272'E, 36^{\circ}5.358'N$ 。

1.4 电化学实验

采用方波阳极溶出伏安法(SWASV)对重金属铅进行检测。如非特殊说明,步骤一:金属阳离子在 -1.2 V (*vs.* SCE)电位下富集设定时间,特氟龙材料包覆的磁转子以 300 r/min的速度均匀搅拌;步骤二:还原到电极表面的铅原子氧化溶出,参数设置如下:起始电位 -0.8 V,终止电位 -0.4 V,振幅 25 mV,电位增量 4 mV,频率 15 Hz,静止时间 5 s。

AAS对照实验中,海水样品按照国标(GB 12763.4-2007)进行预处理,然后参照Kaya等(2012)方法上机。AAS操作间的空气湿度为 40% 。

镀铋方法采用共镀法。加入一定量的铋于含有待测重金属铅的溶液中,在 -1.2 V (*vs.* SCE)电位下富集设定时间,使铋和铅同时富集在电极的表面(潘大为等 2011)。

所有实验均在室温下进行(25 ± 0.5 °C)。

2 结果与讨论

2.1 铅在CCBPE上的溶出伏安响应

较之于采用碳纳米管和石墨粉为导电材料制备的糊电极,CCBPE具有更加理想的电分析化学性能(Zhang *et al.* 2011),铅在其上具有灵敏的溶出伏安峰(图1)。以 0.8 mol/L的磷酸盐缓冲液(pH 2.0)作为支持电解质, $20 \mu\text{g/L}$ 铅的SWASV电流响应峰值为 $17 \mu\text{A}$,灵敏度不但明显高于普通的玻碳电极、金电极和石墨粉碳糊电极,也高于铋膜修饰的离子液体糊电极(Ping *et al.* 2011)。

2.2 影响条件

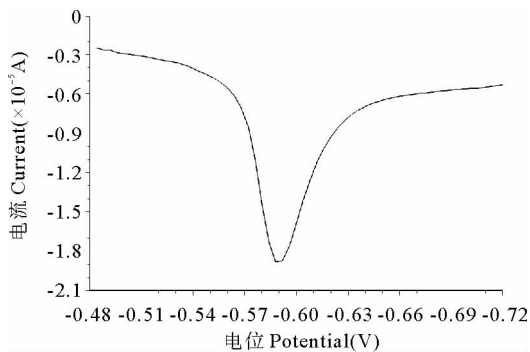
分别以磷酸盐缓冲液、醋酸盐缓冲液、B-R缓冲液、HCl、KCl和 HClO_4 为支持电解质体系,研究铅在CCBPE上的溶出伏安响应。结果表明,磷酸盐缓冲液中铅的检测灵敏度最大。因此,其他实验皆以磷酸盐缓冲液为支持电解质。

磷酸盐缓冲液的pH对铅的伏安溶出检测具有明显影响。如图2所示,在pH 1.0~3.5范围内,铅的溶出峰电流和峰电位都会随着支持电解质pH值的改变而变化,其中pH 2.0时出现最大电流响应值,因此,pH 2.0的磷酸盐缓冲液被优化为其他实验的缓冲溶液体系。

支持电解质的离子强度同样也会对铅的伏安溶出测定造成影响。如图3所示,在 $0.1 \sim 0.8$ mol/L浓度范围内,铅的溶出电流响应值随着磷酸盐缓冲液浓度的增加而增加,但随着磷酸盐缓冲液浓度的进一步增加,其电流响应值会出现一定程度的降低。因而其他实验皆选用 0.8 mol/L磷酸盐缓冲液为支持电解质。

合适的还原电位可以使待测重金属较好地富集在电极的表面,同时避免溶液中其他物质竞争吸附的干扰,从而增大溶出阶段待测重金属的峰电流,提高检测灵敏度(Wu *et al.* 1995),因此,实验系统优化了还原电位参数。分别设定铅还原电位为 -0.8 、 -0.9 、 -1.0 、 -1.1 、 -1.2 、 -1.3 、 -1.4 和 -1.5 V,其他参数相同,获得 $20 \mu\text{g/L}$ 铅的系列溶出响应电流值。结果表明,当还原电位由 -0.8 V变化到 -1.2 V时,铅的溶出峰值呈

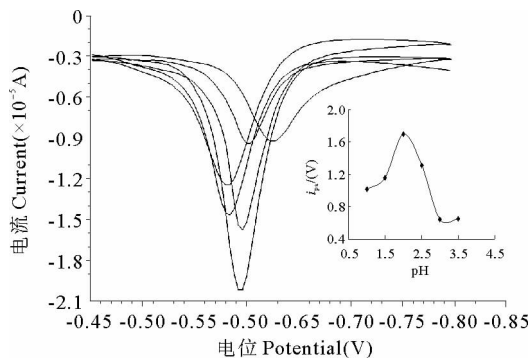
增大趋势;而当富集电位比 -1.2 V 更负时,峰值开始逐渐地下降(图4)。当还原电位为 -1.4 V 和 -1.5 V 时,可能是水分子电解,CCBPE的表面出现大量的气泡。这些气泡抑制了电极表面的活性,从而严重影响了电极对溶液中重金属铅的检测(Ping *et al.* 2011)。同时,当电位在 -1.4 V 和 -1.5 V 运行时,会对CCBPE机械结构稳定性造成负面影响。因此, -1.2 V 为最优还原电位。



Accumulation potential: -1.2 V . Accumulation time: 300 s.
Stir rate: 300 r/min. quiet time: 5 s. Scan rate: 0.1 V/s

图1 铅在CCBPE上的溶出伏安

Fig. 1 SWASV of $20\text{ }\mu\text{g/L Pb}^{2+}$ at the CCBPE in 0.8 mol/L phosphate buffer



Accumulation potential: -1.2 V . Inset: The plot of i_{pa} vs. pH.

Other conditions were as in Fig. 1

图2 pH值对铅溶出伏安响应的影响

Fig. 2 SWASVs of $20\text{ }\mu\text{g/L Pb}^{2+}$ at the CCBPE in 0.8 mol/L phosphate buffer solution at different pH

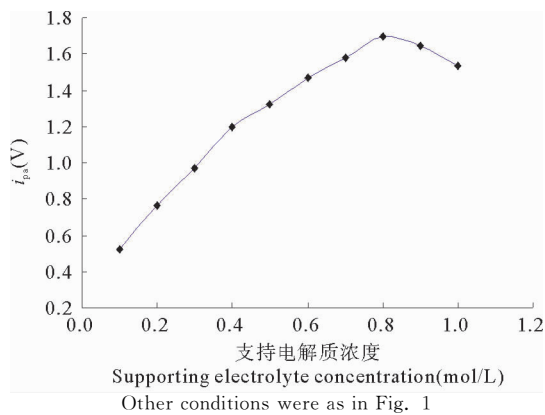
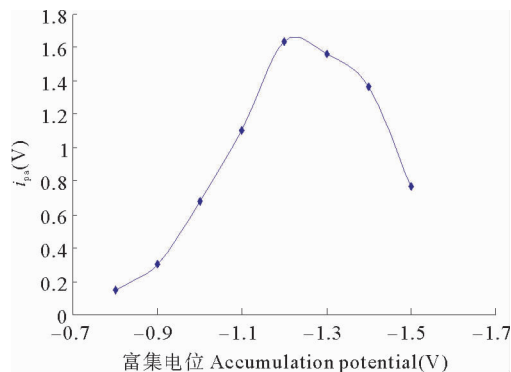


图3 支持电解质的浓度与铅溶出峰值的关系

Fig. 3 Effect of supporting electrolyte concentration on the stripping voltammetric responses of $20\text{ }\mu\text{g/L Pb}^{2+}$



Other conditions were as in Fig. 1

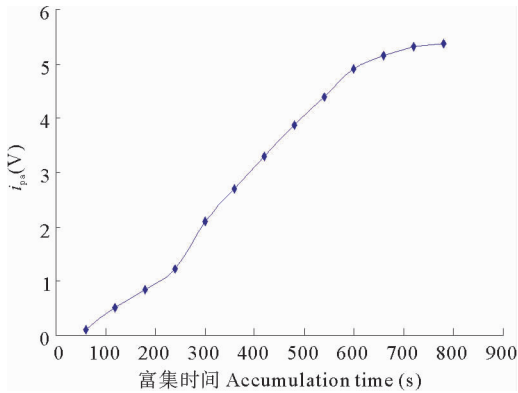
图4 富集电位与铅溶出峰电流的关系

Fig. 4 Effect of deposition potential on the stripping voltammetric responses of $20\text{ }\mu\text{g/L Pb}^{2+}$

富集时间是重金属溶出伏安分析重要参数之一。合适的还原富集时间既能提供较好的灵敏度又能保证分析的高效率。作者研究了 -1.2 V 电压下富集时间与铅溶出伏安响应电流之间的关系,结果如图5。在 600 s 范围内,电流响应值随着富集时间延长而迅速增大;再增加富集时间,电流响应值的生长趋于下降。为了兼顾灵敏度和效率,选择 300 s 作为合适的富集时间。当然,如果有必要,可以通过适当增加富集时间来进一步提高铅的检测灵敏度。

铋是一种环境友好型金属,它可以和重金属结合形成一种类似于汞齐的合金,因而常被用来代替汞修饰电极对重金属进行检测,以此来提高检测的灵敏度(Legeai *et al.* 2006; Wang 2005)。有很多学者曾用铋修饰后的电极对海水中的铅进行检测,与裸电极相比,检测限都有显著的降低(Bi *et al.* 2010; Švancara *et al.* 2006; Ping *et al.* 2011)。也研究了铋的存在对检测铅的影响。在 $35\text{ }\mu\text{g/L}$ 铅的待测液中加入铋离子与铅共沉积(共镀铋的工作电极记作BiF/CCBPE),然后向高电位扫描得到铅的溶出伏安峰。结果表明,加入 $100\sim$

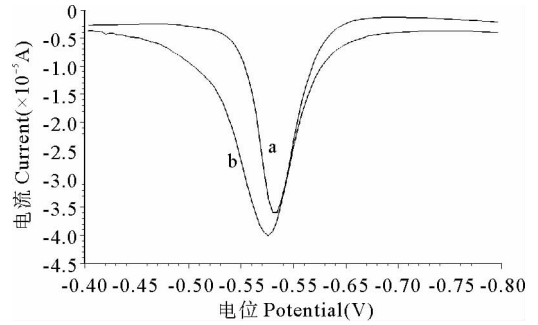
400 $\mu\text{g/L}$ 的铋后,在 BiF/CCBPE 上虽然铅的溶出峰峰形变得更好,背景电流也变得更低,但电流响应值并没有明显的变化(典型对比见图 6);当铋的加入量大于 400 $\mu\text{g/L}$ 时,铅的溶出峰开始减小。据推测,可能是大量铋的存在形成了较厚的镀层,影响了溶出时铅的传质过程,然而,出现这种现象的机理目前尚待深入探讨。为了更好地提高检测效率和减少不必要的费用,其他的实验中不再考虑使用铋。



Other conditions were as in Fig. 1

图 5 富集时间与铅溶出峰电流的关系

Fig. 5 Effect of deposition time on the stripping voltammetric responses of 20 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+}



Concentration of Bi(III): 400 $\mu\text{g/L}$.

Other conditions were as in Fig. 1

图 6 铅在 BiF/CCBPE(a)和 CCBPE(b)的溶出伏安

Fig. 6 SWASVs of 35 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} at the BiF/CCBPE (a) and the CCBPE (b)

2.3 干扰试验

实验考察了常见的共存离子对检测铅的影响。分别向 20 $\mu\text{g/L}$ 铅的检测液中加入 5 倍和 10 倍两个浓度系列的共存离子,然后考察 CCBPE 上铅电流响应值的变化,变化值低于未加前 10%者认为无影响。如表 1 所示,除 5 倍以上的钴和铬对铅的溶出峰产生了干扰外,其他共存离子对铅的测定不产生干扰。

2.4 铅、镉同时检测可能性初探

以 0.8 mol/L 的磷酸盐缓冲液(pH 2.0)作为支持电解质, -1.2 V(vs. SCE)电位下还原富集 300 s,磁转子以 300 r/min 的速度搅拌,实验考察了铅和镉在 CCBPE 上的同时溶出检测,结果如图 7 所示。虽然二者的峰完全分离,互不干扰,但镉的电流响应值较铅小很多。也就是说,利用 CCBPE 虽然完全可以同时检测铅和镉,但目前条件下测定镉的灵敏度还不尽人意。这可能是氧的氧化峰对镉的溶出峰产生了干扰,从而降低了镉在该电位溶出检测时的灵敏度所致。在本实验的条件下,这部分内容还不能得到很好的解决,会在将来的实验中对提高镉的检测灵敏度做进一步的研究。

2.5 工作曲线及重现性与稳定性

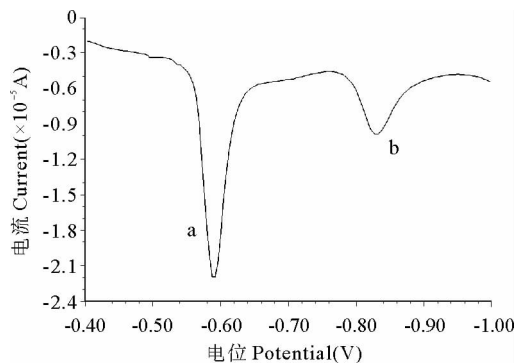
在最优条件下,SWASV 测定系列浓度铅离子,不同铅浓度在 CCBPE 上的溶出伏安图如图 8 所示。研究发现,铅浓度在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内与峰电流呈良好的线性关系,回归方程为 $i_{\text{pa}} = 0.0982 C + 0.005$ ($R^2 =$

表 1 共存离子对铅溶出检测的影响

Table 1 Effects of coexisting ions on the SWASV determination of 20 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+}

共存离子 Coexisting ion	共存离子/ Pb^{2+} (浓度比) Coexisting ion/ Pb^{2+} (concentration ration)	回收率 Recovery (%)
Zn^{2+}	5	98.1
	10	96.8
Cu^{2+}	5	97.5
	10	96.2
Co^{2+}	5	1.4
	10	73.0
Cr^{2+}	5	88.2
	10	82.5
Ni^{2+}	5	96.7
	10	95.2
Mg^{2+}	5	98.7
	10	97.5
Cd^{2+}	5	97.3
	10	96.1

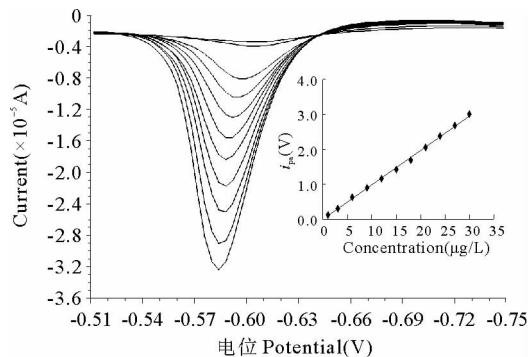
0.998 3; i_{pa} 为电流强度,单位为 μA ; C 为铅的浓度,单位为 $\mu g/L$,检测限($S/N=3$)可达到 $0.1 \mu g/L$,低于铅在柱状玻碳电极(CGCE)(Zhang *et al.* 2011)以及锡膜/纳米金/微电极(Sn/GNPs/gold microelectrode)(Wang *et al.* 2012)上的检测限,与在钼膜修饰的离子液体糊电极(Ping *et al.* 2011)上的检测限基本一致。用同一支 CCBPE 在磷酸盐缓冲液中对 $20 \mu g/L$ 铅做 5 次平行检测,相对标准误差(RSD)为 5.3%;然后,把电极搁置 7d 后再对 $20 \mu g/L$ 铅进行检测,结果铅的溶出峰值与电极搁置前相比变化不大于 6%。这说明 CCBPE 在对铅检测时表现出了非常好的灵敏度、准确度、重现性以及稳定性。



Other conditions were as in Fig. 1

图7 在 CCBPE 上同时测定铅和镉的溶出伏安

Fig. 7 Simultaneous determination of $20 \mu g/L Pb^{2+}$ (a) and $20 \mu g/L Cd^{2+}$ (b) at the CCBPE by SWASV



From top to bottom: $1 \mu g/L$, $3 \mu g/L$, $6 \mu g/L$, $9 \mu g/L$, $12 \mu g/L$, $15 \mu g/L$, $18 \mu g/L$, $21 \mu g/L$, $24 \mu g/L$, $27 \mu g/L$ 和 $30 \mu g/L$.

Inset: calibration curves for Pb^{2+} . Other conditions were as in Fig. 1

图8 系列浓度铅在 CCBPE 上的溶出伏安

Fig. 8 SWASVs for different concentration of Pb^{2+} at the CCBPE

2.6 应用于渔业海水样品检测

实际样品检测实验中,6 份海水均采自青岛近海。将新采的海水用 $0.45 \mu m$ 微孔滤膜过滤,得到 5 ml 待测样。类似许多文献提到的海水样品酸化处理(Bi *et al.* 2010; Afkhami *et al.* 2012; Zhang *et al.* 2011),向待测样中加入等体积 $1.6 mol/L$ 的磷酸盐缓冲液(pH 2.0)以形成利于分析的检测混合液。将三电极系统置入混合液中,采用上述优化条件参数 SWASV 扫描。通过标准加入确定海水样品中的铅浓度和回收率。作为验证,还采用国标规定的 AAS 方法(GB 12763.4-2007)对这 6 个样品进行了测定。结果列于表 2。从表 2 可以看出,SWASV 和 AAS 结果数据差异小于 6.0%,说明新方法可靠。

表 2 海水样品中铅的 SWASV 和 AAS 数据

Table 2 Data of the lead concentration determined by SWASV and AAS

海水样品号 Number of sample	光谱法测定结果 AAS readout ($\mu g/L$) ^a	溶出伏安法测定结果 SWASV readout ($\mu g/L$) ^a	差异 Difference (%)
1	0.873 ± 0.036	0.832 ± 0.049	4.7
2	0.967 ± 0.042	1.018 ± 0.051	5.3
3	0.994 ± 0.032	0.956 ± 0.044	3.8
4	1.144 ± 0.046	1.202 ± 0.054	5.1
5	0.785 ± 0.041	0.827 ± 0.058	5.4
6	0.884 ± 0.038	0.932 ± 0.047	5.4

注:^a数值为 5 次检测数据的平均值 \pm 标准偏差

Note: ^aAverage value of 5 readouts \pm standard deviation

3 结论

铅离子在 CCBPE 上具有灵敏的溶出伏安峰。优化检测条件后,其检测限可达 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。据之可建立一种免汞、免铋的铅离子溶出伏安检测新方法。应用于海水实际样品中铅离子的快速测定,得到了满意的结果。尽管多种重金属的同时连续检测结果目前还不理想,但这种新型铅离子的伏安检测方法,不但预处理简单、实验操作简便、成本低、响应快、灵敏度高、没有环境危害风险,而且便于开发成现场模式,因而具有很好的推广应用价值。

参 考 文 献

- 潘大为, 秦 伟, 张 丽, 逮文晶. 2011. 用于现场痕量重金属检测的电化学传感器. 中国发明专利, 201010268202. 6
- Afkhami A, Bagheri H, Khoshshafar H and 3 others. 2012. Simultaneous trace-levels determination of Hg(II) and Pb(II) ions in various samples using a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon nanotubes and a new synthesized Schiff base. *Anal Chim Acta* 746: 98-106
- Annibaldi A, Illuminati S, Truzzi C, Scarponi G. 2011. SWASV speciation of Cd, Pb and Cu for the determination of seawater contamination in the area of the Nicole shipwreck (Ancona coast, Central Adriatic Sea). *Mar Pollut Bull* 62(12): 2813-2821
- Batterham GJ, Munksgaard NC, Parry DL. 1997. Determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after off-line dithiocarbamate solvent extraction. *J Anal At Spectrom* 12: 1277-1280
- Beauchemin D, McLaren JW, Mykytiuk AP, Berman SS. 1988. Determination of trace metals in an open ocean water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom* 3: 305-308
- Bi ZS, Chapman CS, Salaün P, van den Berg CMG. 2010. Determination of lead and cadmium in sea- and freshwater by anodic stripping voltammetry with a vibrating bismuth electrode. *Electroanalysis* 22(24): 2897-2907
- Bol'shov MA, Boutron CF, Zybin AV. 1989. Determination of lead in Antarctic ice at the picogram-per-gram level by laser atomic fluorescence spectrometry. *Anal Chem* 61(15): 1758-1762
- Carapuca HM, Monterroso SCC, Rocha LS, Duarte AC. 2004. Simultaneous determination of copper and lead in seawater using optimized thin-mercury film electrodes in situ plated in thiocyanate media. *Talanta* 64: 566-569
- Cheam V, Lechner J, Sekerka I, Desrosiers R. 1994. Direct determination of lead in sea-waters by laser-excited atomic fluorescence spectrometry. *J Anal At Spectrom* 9: 315-320
- Demin VA, Ivanov VN, Kamenev AI and 2 others. 2010. Novel approaches to the quantification of heavy metals on mercury-graphite electrodes in deep ocean waters. *J Anal Chem* 65: 848-853
- Dinman BD. 1964. Toxicity of mercury and its compounds. *J Occup Med* 6: 417
- Flora SJ. 2002. Lead exposure: health effects, prevention and treatment. *J Environ Biol* 23: 25-41
- GB 12763. 4-2007. Specifications for oceanographic survey-Part 4: survey of chemical parameters in sea water, National Standards of the PR China
- Gillain G, Duyckaerts G. 1979. Direct and simultaneous determinations of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb and Bi dissolved in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. *Anal Chim Acta* 106: 23-37
- Gracia RC, Snodgrass WR. 2007. Lead toxicity and chelation therapy. *Am J Health Syst Ph* 64: 45-53
- Houston MC. 2007. The role of mercury and cadmium heavy metals in vascular disease, hypertension, coronary heart disease, and myocardial infarction. *Altern Ther Health Med* 13(2): S128-S133
- Kaya G, Yaman M. 2012. Use of atomic absorption spectrometry in assessment of biomonitor plants for lead, cadmium and copper pollution. *Spectrosc Spect Anal* 32: 229-234
- Kefala G, Economou A, Voulgaropoulos A, Sofoniou M. 2003. 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* 61: 603-610
- Legeai S, Vittori O. 2006. A Cu/Nafion/Bi electrode for on-site monitoring of trace heavy metals in natural waters using anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes. *Anal Chim Acta* 560: 184-190
- Olsen S, Pessenda LCR, Ruzicka J, Hansen EH. 1983. Combination of flow injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater. *Analyst* 108: 905-917
- Ping JF, Wu J, Ying YB and 3 others. 2011. Evaluation of trace heavy metal levels in soil samples using an ionic liquid modified carbon paste electrode. *J Agric Food Chem* 59: 4418-4423
- Qu KM, Zhang XZ, Lv ZL and 6 others. 2012. Simultaneous detection of diethylstilbestrol and malachite green using conductive carbon black paste electrode. *Int J Electrochem Sci* 7: 1827-1839

