

分析测试

替米考星的电化学检测研究

秦洪伟¹, 刘妍¹, 赵薇¹, 尤国红^{2*}

(1.渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013;
2.渤海大学物理科学与技术学院, 辽宁锦州 121013)

摘要:制备了多壁碳纳米管/聚甲基红膜修饰电极(MWCNTs/PMR-GCE),采用循环伏安法(CV)和差分脉冲伏安法(DPV)研究了替米考星(TMS)在修饰电极上的电化学行为。研究了修饰量、缓冲体系、最佳 pH、扫描速率对 TMS 检测效果的影响。结果表明,在柠檬酸-Na₂HPO₄(pH=6)的缓冲溶液中,TMS 在修饰电极上出现了不可逆氧化峰。在 4.0×10⁻⁶~1.0×10⁻⁴ mol/L 的浓度范围内,TMS 的氧化峰电流与 TMS 浓度呈良好的线性关系,线性方程为 $I_p = 0.143 2C + 6.973$,相关系数 $r = 0.995 8$,最低检出限为 6.0×10⁻⁷ mol/L。所制备的修饰电极具有良好的稳定性和可重复性。研究表明,MWCNTs/PMR-GCE 可用于替米考星的电化学检测。

关键词:多壁碳纳米管;甲基红;电化学检测;替米考星

中图分类号:X132;O657.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0245-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.046

Study on electrochemical detection of tilmicosin

QIN Hong-wei¹, LIU Yan¹, ZHAO Wei¹, YOU Guo-hong^{2*}

(1.College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2.College of Physical Science and Technology, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotube/polymethyl red film modified electrode (MWCNTs/PMR-GCE) is prepared. The electrochemical behavior of tilmicosin on the modified electrode is studied by means of cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). The influences of modification amount, buffer system, the best pH value and scan speed on the detection effect of tilmicosin are also investigated. It is indicated by results that an irreversible oxidation peak of tilmicosin is observed on the modified electrode in citric acid-Na₂HPO₄ (pH=6) buffer solution. The oxidation peak current of tilmicosin shows a good linear relationship with its concentration in the range of 4.0×10⁻⁶ mol·L⁻¹ to 1.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹, and the linear equation is: $I_p = 0.143 2C + 6.973$, $r = 0.995 8$, and the detection limit is 6.0×10⁻⁷ mol·L⁻¹. The prepared electrode has good stability and repeatability. It is shown that MWCNTs/PMR-GCE can be used to the electrochemical detection of tilmicosin.

Key words: multi-walled carbon nanotubes; methyl red; electrochemical detection; tilmicosin

随着科学技术和社会的不断发展,抗生素的使用迅速增多。替米考星(tilmicosin, TMS)是一种半合成大环内酯类抗生素,目前已广泛应用于饲料添加剂中^[1]。因对细菌(革兰氏阳性和部分革兰氏阴性)、支原体和螺旋体有较强的抑制作用,被批准用于猪、牛胸膜肺炎放线菌、巴氏杆菌和支原体引起的感染,特别是动物呼吸道感染^[2-4]。欧盟 93/256/EEC 规定了 TMS 在不同动物组织中的最大残留限量。根据农业部第 235 号公告,TMS 在各种动物组织和牛奶中的残留量为 50~1 500 μg/kg^[5]。规模化农场生产的大量畜禽粪便直接或制成有机肥施用

于菜地、农田和果园。堆肥等工艺可以在一定程度上分解抗生素,但我国 80%以上的畜禽粪便未经综合处理直接使用^[6]。这些进入环境的抗生素残留在土壤和地表水中,干扰土壤微生物功能,引起细菌耐药性,还可能通过食物链传递给动植物,最终影响人类健康^[7]。由于抗生素的滥用和养殖场规模的扩大,产生的环境污染问题尤为突出。

目前,TMS 的主要测定方法有薄层色谱(TLC)^[8]、高效液相色谱(HPLC)^[9]、高效液相色谱-质谱(LC-MS)^[10]等。近年来,电化学方法也在检测中不断应用与发展^[11]。但到目前为止,尚未有

收稿日期:2021-11-17;修回日期:2022-08-23

基金项目:国家自然科学基金项目(41602351);辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目(面上项目)(LJKZ1031);辽宁省自然科学基金指导计划项目(2019-ZD-0504)

作者简介:秦洪伟(1983-),男,博士,副教授,研究方向为纳米修饰电极的制备和环境污染物及其毒性电化学检测方法研究,qinhw037@163.com;尤国红(1981-),女,博士,副教授,主要从事射频信号处理、阵列信号处理、非高斯信号处理的研究,通讯联系人,youguohong825@hotmail.com。

关于多壁碳纳米管/聚甲基红膜修饰电极(MWCNTs-PMR/GCE)法测定废水中 TMS 的报道。本文中选用一定浓度的甲基红溶液(含 0.5 mol/L NaNO₃ 溶液)和多壁碳纳米管分散液,并采用滴涂法和循环伏安电聚合法制备了 MWCNTs/PMR-GCE。该复合修饰电极对 TMS 的电化学响应明显,样品测定结果令人满意,该方法设备成本低,操作简单、快速,重现性好,具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

EC550 电化学工作站(天津高仕睿联光电科技有限公司);三电极系统:玻碳电极($\phi=3$ mm)、铂电极、饱和甘汞电极;KQ5200E 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);PHS-3E 型酸度计(上海佑科仪器仪表有限公司);JJ224BC 电子天平(美国双杰检测仪器厂);10 μ L 微量移液器(大龙兴创实验仪器有限公司)等。

甲基红,分析纯(上海埃彼化学试剂有限公司);多壁碳纳米管,质量分数 $\geq 99\%$ (南京先丰纳米材料科技有限公司);替米考星,质量分数 $\geq 98\%$ (北京百灵威科技有限公司);磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氢氧化钠、浓盐酸、铁氰化钾、亚铁氰化钾、无水乙醇、磷酸、柠檬酸、柠檬酸钠、乙酸和乙酸钠(天津市光复科技发展有限公司);实验所需试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 电极的制备

依次用直径 1.0、0.3、0.05 μ m 的氧化铝粉将玻碳电极表面抛光,清洗后将电极置于铁氰化钾溶液(5.0 mmol/L,含 0.2 mol/L KCl)中进行循环伏安检验,达到检测要求后依次在二次蒸馏水和无水乙醇中超声 2~3 min,乙醇挥发后待用。在体积比为 3:1 的浓硝酸和浓硫酸的混合酸溶液中加入一定质量的多壁碳纳米管,超声搅拌 5 h,酸化后的溶液稀释后离心,用二次蒸馏水清洗至中性,沥干备用。在二次蒸馏水中加入一定量的酸化多壁碳纳米管粉末,通过适当的超声制备多壁碳纳米管分散液。

将 8 μ L 1 mg/mL 的 MWCNTs 分散液滴涂到清洁的 GCE 上,在红外灯下烤干,得到多壁碳纳米管修饰电极(MWCNTs-GCE)。将预处理后的 MWCNTs-GCE 置于 1.0×10^{-4} mol/L 的甲基红溶液中,于 -1.4~+1.0 V 的电位范围内,以 100 mV/s 的扫描速度进行循环伏安扫描 10 次,然后用二次蒸馏水冲洗制得 MWCNTs/PMR-GCE。

2 结果与讨论

2.1 替米考星的电化学伏安行为

4.0×10^{-5} mol/L 的 TMS 溶液在 4 种不同电极上的差分脉冲伏安检测结果见图 1。不同电极之间的比较显示出了 TMS 电化学行为上的差异。裸 GCE(曲线 1)检测到的峰电流强度较小,而其他经过修饰的电极检测得到的峰形更尖锐、电流强度更大。在 MWCNTs-GCE(曲线 2)和 PMR-GCE(曲线 3)上,峰电流强度增大,说明 MWCNTs、PMR 均能加速电极表面的电子转移速率,具有更灵敏的电化学响应和优良的电导率。已有研究表明,染料聚合物膜具有良好的氧化还原性能,膜内的氧化或还原中心作为电子转移的介质,可以提高电子转移速率,加快电催化速度^[12]。甲基红是一种具有氧化还原中心的有机偶氮染料,通过含有氧化还原中心的单体在电极上直接电聚合可制备 MWCNTs/PMR-GCE^[13]。在 MWCNTs/PMR-GCE(曲线 4)上,电化学响应进一步增强,因为 MWCNTs 与甲基红复合材料是一种极好的氧化还原介质,易于电子转移。此外,甲基红与 MWCNTs 的协同作用降低了层间电子转移电阻,使 MWCNTs 和甲基红成为一种导电性能更好的复合材料。可能是甲基红和 MWCNTs 通过 π - π 共轭形成更大的共轭体系,促进了 MWCNTs/PMR-GCE 表面与 TMS 溶液之间的电子快速转移,提高了该电极对 TMS 的催化性能。

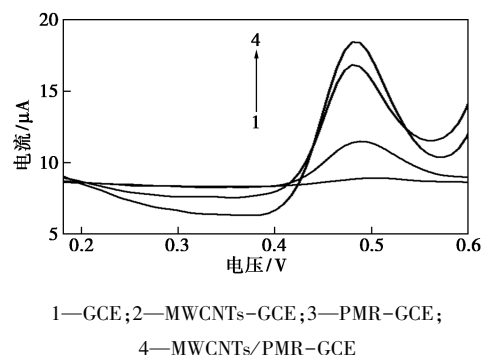


图 1 TMS 在不同电极上的差分脉冲伏安图

2.2 修饰量对电化学检测的影响

裸电极表面修饰膜的厚度对电化学检测的目标物峰电流强度影响较大,本研究探讨了 MWCNTs 分散液修饰体积和甲基红电聚合圈数对 MWCNTs/PMR-GCE 电化学检测 4.0×10^{-5} mol/L 的 TMS 溶液的峰电流大小的影响。结果表明,当甲基红电聚合圈数一定,6~10 μ L 范围内,随着 MWCNTs 分散液修饰体积增大,TMS 电化学响应先增大后减小。当

修饰体积为 $8 \mu\text{L}$ 时, 电化学响应最强, 峰值电流最大[图 2(a)]。当 MWCNTs 修饰量不变, $0 \sim 10$ 圈范围内, 电极上 TMS 的峰电流值随着甲基红电聚合圈数增加而增大, 但当电聚合圈数超过 10 时, 电极上 TMS 的峰电流值减小[图 2(b)]。这可能是因为随着聚合圈数的增加, 修饰膜的厚度增加, 电子转移速率降低, 导致响应电流降低^[14]。因此, MWCNTs 分散液修饰体积为 $8 \mu\text{L}$ 、甲基红电聚合循环圈数为 10 时所制备的修饰电极性能最佳。

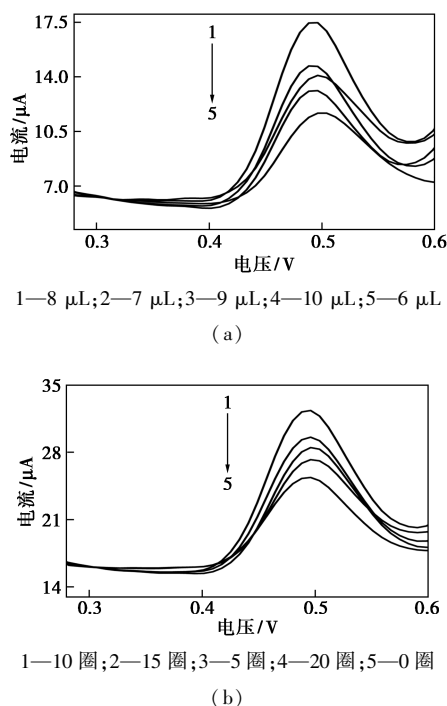


图 2 修饰量对 TMS 电化学检测的影响

2.3 缓冲体系及 pH 的影响

0.1 mol/L 的 HAc-NaHAc、柠檬酸-柠檬酸钠、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4$ (PBS)、BR、NaOH- KH_2PO_4 和柠檬酸- Na_2HPO_4 作为电解质溶液, 分别研究了不同电解质溶液构成的检测缓冲体系对 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 TMS 电化学检测峰电流值的影响。结果表明, TMS 在柠檬酸- Na_2HPO_4 溶液中具有最佳的峰形和峰电流值, 因此选择柠檬酸- Na_2HPO_4 缓冲溶液作为电化学检测底液。

在柠檬酸- Na_2HPO_4 缓冲溶液 pH 为 $4.0 \sim 8.0$ 范围内, 用 DPV 法研究了 pH 对 TMS 在 MWCNTs/PMR-GCE 上电化学行为的影响(图 3)。结果发现, TMS 电化学响应峰电流值和电位随 pH 的升高变化明显。随着 pH 不断增大, TMS 的电化学响应峰电位逐渐向负电位方向移动, TMS 峰电流强度逐渐增大, 当 pH 为 6.0 时, 峰电流值达到最大, 然后

随着 pH 的增大, 峰电流值反而减小。pH $4.0 \sim 8.0$ 范围内, TMS 电化学响应峰电位值与 pH 呈良好的线性关系, 线性方程为 $E_p(\text{V}) = -0.0555\text{pH} + 0.8456$, 相关系数 $r = 0.9992$ 。可知 55.5 mV/pH 的斜率更接近 59.0 mV/pH 的能斯特理论值, 说明在 TMS 电化学氧化过程中, 电极反应涉及到质子的转移, 且数量与电子转移数量相等^[15-16]。

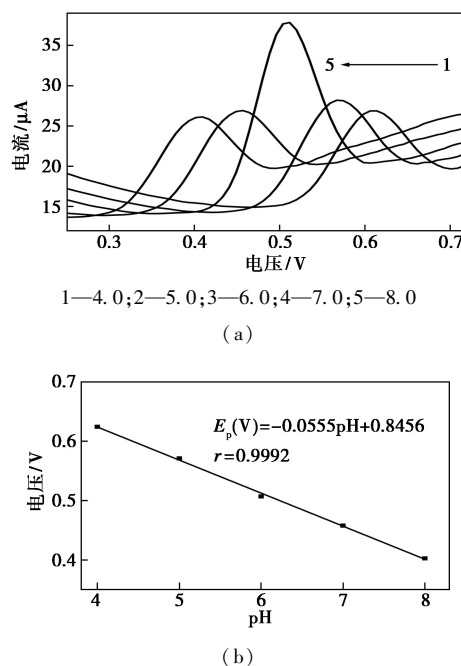


图 3 pH 对 TMS 电化学行为的影响

2.4 扫描速率的影响

研究了扫描速率对 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 TMS 电化学响应的影响, 结果见图 4。TMS 电化学检测峰电流值随着扫描速率的增加而增大, 且扫描速率在 $60 \sim 160 \text{ mV/s}$ 范围内, TMS 峰电流值与扫描速率呈明显的线性关系, 线性方程为 $I_p = 0.1515\nu + 17.083$, $r = 0.9964$ 。表明 TMS 在 MWCNTs/PMR-GCE 表面的电化学催化氧化是一个典型的吸附控制过程。此外, TMS 电化学响应峰电位随着扫描速率的增

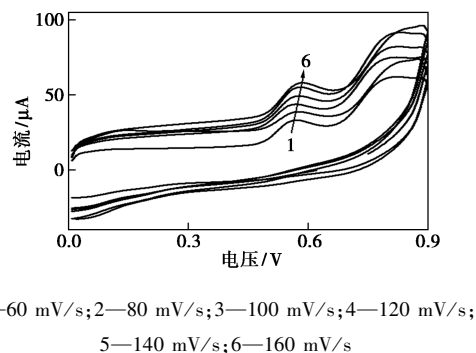


图 4 不同扫描速率下 TMS 的循环伏安图

加逐渐向正电位方向移动,意味着 TMS 的电极反应不可逆^[17],这与检测中只观察到 1 个氧化峰,没有还原峰出现的图形结果一致。且 TMS 峰电位值与扫描速率自然对数的线性方程为 $E_p = 0.064 6 \ln \nu + 0.286 6$, $r = 0.995 7$ 。对于不可逆电极过程,利用 Laviron 方程,估算 TMS 在 MWCNTs/PMR-GCE 表面电极上转移的电子数为 $1^{[18]}$ 。

2.5 TMS 线性范围和检测下限的测定

在优化的实验条件下,研究了 TMS 浓度变化对电化学检测峰电流值的影响。结果发现,在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内,TMS 电化学检测峰电流值随着浓度的增加而增大(图 5),且 TMS 峰电流值与浓度呈良好的线性关系,线性方程为 $I_p = 0.143 2C + 6.973$, $r = 0.995 8$,检测下限为 6.0×10^{-7} mol/L。结果表明该方法具有良好的灵敏度和较低检测下限。

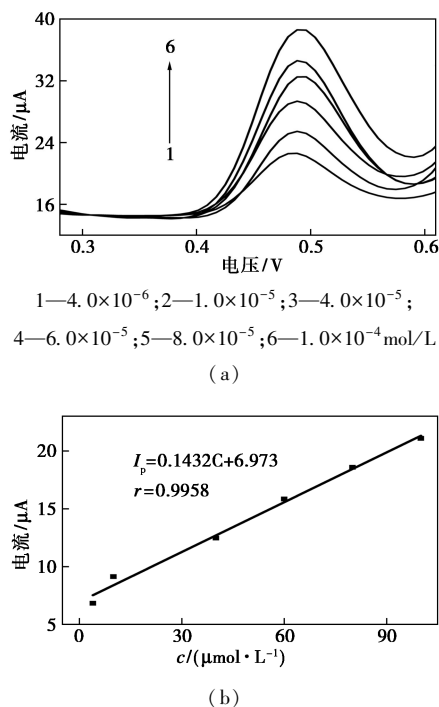


图 5 TMS 浓度变化的差分脉冲伏安图

2.6 修饰电极稳定性和可重复性

为了评价所制备的复合修饰电极的稳定性,用同一支修饰好的电极对同浓度 TMS 样品进行了 10 次电化学检测,并将修饰电极在 4℃ 冰箱中保存 7 d 后再次检测同一样品。结果表明,检测所得 TMS 的峰电流强度未出现明显降低,说明 MWCNTs/PMR-GCE 具有良好的稳定性。同时平行制备了 5 支 MWCNTs/PMR-GCE,并对 4.0×10^{-5} mol/L 的 TMS 进行了平行电化学检测,结果发现 TMS 的电化

学检测峰电流值的相对标准偏差(RSD)为 2.59%,表明该修饰电极具有良好的可重复性。

2.7 样品回收率测定

为了验证 MWCNTs/PMR-GCE 对实际样品中 TMS 检测的可行性,模拟了浓度分别为 1.0×10^{-5} 、 2.0×10^{-5} 、 3.0×10^{-5} mol/L 的 20 mL TMS 样品。分别加入 5 mL 5.0×10^{-5} mol/L TMS 标准液,以 MWCNTs/PMR-GCE 作为工作电极,采用 DPV 进行加标回收率检测,结果如表 1 所示。TMS 的平均加标回收率分别为 100.62%、99.96%、101.27%,表明 MWCNTs/PMR-GCE 可用于实际样品的 TMS 分析,检测结果可靠。

表 1 模拟样品的测定结果及回收率($n=7$)

序号	模拟样品/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准溶液/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	测量值/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收率/ %
1	10	50	17.88~18.37	100.62
2	20	50	25.94~26.18	99.96
3	30	50	33.96~34.34	101.27

3 结论

以多壁碳纳米管和甲基红染料为修饰材料,采用滴涂法结合循环伏安法制备了灵敏度较好的 MWCNTs/PMR-GCE,研究了 TMS 在所制备的复合修饰电极上的电化学行为及电化学检测的最佳条件。研究结果表明,在 $4.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内,TMS 峰电流值与浓度的线性方程为 $I_p = 0.143 2C + 6.973$, $r = 0.995 8$,检测下限为 6.0×10^{-7} mol/L。该复合修饰电极制备过程简单,制作成本低,灵敏度高,稳定性强、可重复性好,基于此复合修饰电极所建立的电化学检测方法具有良好的可靠性。

参考文献

- [1] Huang Z L, Hu Z X, Zheng H R, et al. The PK/PD integration and resistance of tilmicosin against mycoplasma hyopneumoniae [J]. Pathogens, 2020, 9(6): 487.
- [2] Bier E, Zdemir S. Electrochemical behaviour of tilmicosin at the hanging mercury drop electrode [J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2011, 47(2): 161-169.
- [3] Xiong J, Zhu Q, Yang S, et al. Comparison of pharmacokinetics of tilmicosin in healthy pigs and pigs experimentally infected with Actinobacillus pleuropneumoniae [J]. New Zealand Veterinary Journal, 2019, 67(1): 1-16.

(下转第 255 页)

- [5] Zeng X, Zhang L, Yang J, *et al.* A novel carbon dots derived from reduced L-glutathione as fluorescent probe for the detection of the L-/D-arginine [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 10 (41): 15216–15228.
- [6] Yueyue L, Yanan Ban, Ruihui Wang, *et al.* FRET-based ratiometric fluorescent detection of arginine in mitochondrion with a hybrid nanoprobe [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(2): 443–446.
- [7] Jin G, Zhu M, Hui H, *et al.* Advances, challenges and promises of carbon dots [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, 4: 1963–1986.
- [8] Chao H, Li M, Qiu J, *et al.* Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(8): 2315–2337.
- [9] Tai D, Liu C, Liu J. Facile synthesis of fluorescent carbon dots from shrimp shells and using the carbon dots to detect chromium (VI) [J]. *Spectroscopy Letters*, 2019, 52(3): 1–6.
- [10] Chen B B, Liu M L, Li C M, *et al.* Fluorescent carbon dots functionalization [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 270: 165–190.
- [11] Lin H, Ding L, Zhang B, *et al.* Detection of nitrite based on fluorescent carbon dots by the hydrothermal method with folic acid [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(5): 172149.
- [12] Lv X, Du Y, Li Z, *et al.* High photocatalytic property and crystal growth of spindle-like ZnO microparticles synthesized by one-step hydrothermal method [J]. *Vacuum*, 2017, 144: 229–236.
- [13] 汪亦凡, 陈建彬, 随磊. 红色荧光碳点的制备与发光性能研究 [J]. *安徽化工*, 2020, 46(1): 46–49.
- [14] Zhao J, Li F, Zhang S, *et al.* Preparation of N-doped yellow carbon dots and N, P co-doped red carbon dots for bioimaging and photodynamic therapy of tumors [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 6332–6342.
- [15] Ding H, Yu S B, Wei J S, *et al.* Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism [J]. *ACS Nano*, 2015, 10(1): 484–491.
- [16] Jaidev, Ramaprabhu S. Poly(p-phenylenediamine)/graphene nanocomposites for supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 18775–18783.
- [17] Min Y L, Wang T, Zhang Y G, *et al.* The synthesis of poly(p-phenylenediamine) microstructures without oxidant and their effective adsorption of lead ions [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(18): 6683–6689.
- [18] 柳絮紫, 邓虹, 金秀. 基于碳点的绿色荧光纳米开关检测 Fe^{3+} 和 F^{-} 的研究 [J]. *应用化工*, 2021, 50(50): 143–148.
- [19] Zu F, Yan F, Bai Z, *et al.* The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications [J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184(7): 1899–1914.
- [20] Yang L, Lei Y, Wen J, *et al.* Carbon quantum dots: Comprehensively understanding of the internal quenching mechanism and application for catechol detection [J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2021, 333: 129557. ■

(上接第 248 页)

- [4] Stephens C P, Blackall P J, Wade L K, *et al.* In-vitro antibacterial properties of tilmicosin against Australian isolates of *Pasteurella multocida* and *Pasteurella haemolytica* from cattle [J]. *Australian Veterinary Journal*, 2010, 70(10): 391–392.
- [5] 罗晓琴, 万宇平, 孙震, 等. 牛奶中泰乐菌素和替米考星的胶体金免疫层析法测定 [J]. *中国乳品工业*, 2012, 40(10): 42–45.
- [6] 刘永涛, 艾晓辉, 邹世平, 等. 水产品中螺旋霉素、替米考星、泰乐菌素与北里霉素残留量的超高效液相色谱-紫外检测法同时测定 [J]. *分析测试学报*, 2010, 29(3): 316–320.
- [7] Dai G H, Wang B, Huang J, *et al.* Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1033–1039.
- [8] 余立, 王俊秋, 王国兰, 等. 薄层色谱法检测阿奇霉素及其有关物质 [J]. *中国抗生素杂志*, 2001, 26(3): 227–229.
- [9] Chris R, Clark, Patricia M, *et al.* Development and validation of a method for determination of tilmicosin residues in equine plasma and tissue using HPLC [J]. *Journal of Liquid Chromatography Related Technologies*, 2009, 32: 2839–2856.
- [10] Herrera M, Ding H Q, McClanahan R, *et al.* Quantitative determination of tilmicosin in canine serum by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 857: 9–14.
- [11] Bicer E, Ozdemir S. Electrochemical behaviour of tilmicosin at the hanging mercury drop electrode [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, 47(2): 161–170.
- [12] 顾玲, 石爱华, 刘彦平. 聚中性红膜修饰碳糊电极的电化学研究及其对维生素 K3 的检测 [J]. *分析科学学报*, 2015, 31(1): 80–84.
- [13] 宋伟, 陈禹, 陈亮, 等. 聚合物修饰电极对多巴胺的电化学测定进展 [J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(6): 665–669.
- [14] 顾玲, 石爱华, 刘彦平. 多巴胺在聚澳甲酚绿修饰碳糊电极上的电化学行为 [J]. *分析实验室*, 2014, 33(7): 839–843.
- [15] Bukkittar S D, Shetti N P. Electrochemical behavior of theophylline at methylene blue dye modified electrode and its analytical application [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(10): 21474–21481.
- [16] Shetti N P, Malode S J, Nandibewoor S T. Electrochemical behavior of an antiviral drug acyclovir at fullerene-C(60)-modified glassy carbon electrode [J]. *Bioelectrochemistry*, 2012, 88: 76–83.
- [17] Talebpour Z, Maesum S, Jalali-Heravi M, *et al.* Simultaneous determination of theophylline and caffeine by proton magnetic resonance spectroscopy using partial least squares regression techniques [J]. *Analytical Sciences the International Journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 2003, 19(7): 1079–1082.
- [18] Laviron E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1974, 52(3): 355–393. ■