

## ĐIỀU KIỆN TẠO MÀNG VÀNG – ĐỒNG TRÊN NỀN ĐIỆN CỰC THAN THỦY TINH ĐỂ XÁC ĐỊNH LƯỢNG VẾT $Hg^{II}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN ANOT XUNG VI PHÂN

Nguyễn Thị Nhi Phương<sup>1,2</sup>, Phan Thị Diễm<sup>1</sup>, Hoàng Thái Long<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, số 77 Nguyễn Huệ, Huế, Thừa Thiên Huế

<sup>2</sup> Trường Đại học Phạm Văn Đồng, số 509 Phan Đình Phùng, Quảng Ngãi, Quảng Ngãi

\* Tác giả liên hệ Hoàng Thái Long <hthailong@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 06-7-2019; Ngày chấp nhận đăng: 19-7-2019)

**Tóm tắt.** Điện cực màng hỗn hợp vàng – đồng trên nền điện cực than thủy tinh có thể được dùng để xác định lượng vết  $Hg^{II}$  bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân. Điện cực này được chế tạo bằng kỹ thuật *in-situ* với dung dịch phân tích  $Hg^{II}$  chứa  $HClO_4$   $5 \times 10^{-3}$  M,  $Au^{III}$  0,2 mg/L và  $Cu^{II}$  0,05 mg/L ở thế  $-1100$  mV. So với điện cực màng Au trên nền điện cực than thủy tinh thì điện cực màng hỗn hợp Au-Cu có độ lặp lại tốt hơn trong lúc chỉ cần sử dụng một lượng vàng nhỏ hơn để tạo màng. Giới hạn phát hiện  $Hg^{II}$  là 0,09  $\mu g/L$  ở thời gian điện phân làm giàu 250 s. Độ lặp lại của  $I_p$  là rất tốt ( $n = 20$ ) ngay với mức nồng độ thấp của  $Hg^{II}$  (5  $\mu g/L$ , RSD = 2,6%).

**Từ khóa:** thủy ngân, định lượng thủy ngân, điện cực màng Au-Cu, von-ampe hòa tan

## Gold-copper film deposition on glassy-carbon electrode in determination of $Hg^{II}$ trace by differential pulse anodic stripping voltammetry

Nguyễn Thị Nhi Phương<sup>1,2</sup>, Phan Thị Diễm<sup>1</sup>, Hoàng Thái Long<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Thua Thien Hue

<sup>2</sup> Phan Van Dong Univesity, 509 Phan Dinh Phung St., Quang Ngai City, Vietnam

\* Correspondence to Hoang Thai Long <hthailong@hueuni.edu.vn>

(Received: 06 July 2019; Accepted: 19 July 2019)

**Abstract.** A gold-copper film on the glassy-carbon electrode can be used to determine the trace amount of  $Hg^{II}$  by differential pulse anodic stripping voltammetry. The gold-copper film was *in-situ* deposited onto the glassy-carbon electrode surface in an aqueous solution containing  $Hg^{II}$ ,  $HClO_4$   $5 \times 10^{-3}$  M,  $Au^{III}$  0.2 mg/L, and  $Cu^{II}$  0.05 mg/L at  $-1100$  mV. In comparison with the gold film/glassy carbon electrode, this electrode has better repeatability while using a smaller amount of gold for film-forming. The  $Hg^{II}$  detection limit is 0.09  $\mu g/L$  at a deposition time of 250 s. The repeatability of  $I_p$  is very good ( $n = 20$ ) even at a very low concentration of  $Hg^{II}$  (5  $\mu g/L$ , RSD = 2.6%).

**Keywords:** mercury, mercury determination, gold-copper film electrode, stripping voltammetry

## 1 Mở đầu

Thủy ngân là kim loại nặng có độc tính cao đối với động vật và vi sinh vật. Do vậy, nồng độ tối đa cho phép của Hg trong nước mặt và nước sạch dùng cho sinh hoạt đều được Quy chuẩn Kỹ thuật Việt Nam hiện nay quy định ở mức 0,001 mg/L [1, 2]. Các phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, phổ huỳnh quang nguyên tử kết hợp với kỹ thuật hóa hơi lạnh thường được sử dụng để định lượng thủy ngân (CV-AAS, CV-AFS). Hiện nay, nhiều công bố cho thấy cũng có thể xác định được lượng vết thủy ngân trong mẫu nước bằng phương pháp von-ampe hòa tan anốt (ASV) đơn giản và có chi phí thấp hơn so với các phương pháp phổ. Điện cực vàng hoặc điện cực chế tạo bằng vật liệu khác nhưng được biến tính bằng vàng thường được sử dụng để định lượng Hg bằng phương pháp này [3, 4]. Vàng có thể tạo hỗn hống với thủy ngân, nên sẽ tạo điều kiện tốt cho quá trình làm giàu Hg, làm tăng độ nhạy, hạn chế tạo thành kết tủa khó tan  $Hg_2Cl_2$  trên bề mặt điện cực làm giảm độ lặp lại của phép phân tích [5, 6]. Tuy có một số ưu điểm, nhưng việc sử dụng vàng để chế tạo điện cực dùng định lượng Hg cũng có một số nhược điểm [3], trong đó nổi bật nhất là giá thành cao.

Năm 2014, Chaiyo và cộng sự lần đầu tiên sử dụng màng Cu trên nền điện cực màng kim cương pha tạp bo (BDDE) để xác định lượng vết  $Hg^{II}$  [5]. Năm 2015, Jovanovski và cộng sự đã công bố kết quả nghiên cứu xác định  $Hg^{II}$  và  $Pb^{II}$  trên điện cực màng Cu trên nền điện cực than thủy tinh [7]. Các kết quả nghiên cứu sâu hơn về việc sử dụng màng đồng để xác định lượng vết  $Hg^{II}$  của nhóm tác giả Jovanovski cũng vừa được công bố trong năm 2019 [4]. Theo công bố này, với thời gian điện phân 300 s, giới hạn phát hiện của  $Hg^{II}$  là 0,3  $\mu g/L$ . Tuy vậy, trong nền HCl 0,1 M + NaCl 0,4 M, trên đường von-ampe hòa tan khi dùng điện cực màng Cu xuất hiện 2 đỉnh hòa tan khác nhau của Cu (I và II) nằm ở 2 bên đỉnh hòa tan của  $Hg^{II}$  [4]. Điều này có thể gây cản trở cho việc định lượng

$Hg^{II}$  nếu dung dịch phân tích có thành phần nền phức tạp. Ngoài 2 nhóm tác giả nói trên, cho đến nay không thấy công bố nào khác sử dụng điện cực màng Cu để định lượng  $Hg^{II}$  bằng phương pháp ASV.

Kết quả thử nghiệm với 2 loại điện cực màng Au và màng Cu trong các dung dịch điện phân chứa các loại axit khác nhau cho thấy tín hiệu hòa tan của  $Hg^{II}$  chỉ xuất hiện khá ổn định trên điện cực màng Au; gần như không thể ghi được tín hiệu hòa tan của thủy ngân trên điện cực màng Cu. Trong lúc đó, tín hiệu hòa tan của  $Hg^{II}$  lại rất ổn định và nhạy khi sử dụng màng hỗn hợp Au-Cu điều chế bằng kỹ thuật *in-situ*. Bài báo này trình bày kết quả khảo sát các điều kiện chế tạo điện cực màng hỗn hợp Au-Cu *in-situ* để định lượng  $Hg^{II}$  bằng phương pháp von-ampe hòa tan anốt xung vi phân (DP-ASV) và một số yếu tố ảnh hưởng.

## 2 Thực nghiệm

### 2.1 Hóa chất, thiết bị

Tất cả các hóa chất được sử dụng đều là hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích của hãng Merck (Đức). Dung nước cất 2 lần để điều chế dung dịch. Dụng cụ thủy tinh được rửa sạch bằng cách ngâm trong dung dịch  $HNO_3$  1:2 trong 4–6 giờ, tráng rửa lại bằng nước cất trước khi sử dụng.

Các thí nghiệm phân tích được tiến hành trên thiết bị Metrohm 797 VA Computrace (Thụy Sĩ) với hệ 3 điện cực (điện cực làm việc là điện cực rắn đĩa quay than thủy tinh, điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3 M và điện cực đối Pt). Thiết bị được điều khiển bằng phần mềm 797 VA Computrace.

### 2.2 Chế tạo điện cực than thủy tinh

Điện cực nền là điện cực than thủy tinh (glassy-carbon electrode, GCE), có đường kính  $2,8 \pm 0,1$  mm. Điện cực GCE được mài bóng với hỗn hợp nhão chứa bột  $Al_2O_3$  chuyên dụng (kích thước hạt 0,6  $\mu m$ ) và nước cất. Rửa điện cực bằng nước cất; sau đó ngâm trong dung dịch  $HNO_3$  2 M; rửa

lại nhiều lần bằng nước cất 2 lần, để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

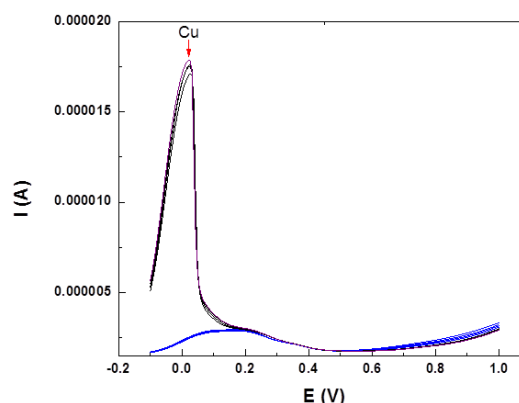
### 2.3 Điện phân tạo màng Au/Cu và ghi tín hiệu DP-ASV của $Hg^{II}$

Các điện cực màng Au (Au/GCE), Cu (Cu/GCE) hay Au-Cu (Au-Cu/GCE) sử dụng trong nghiên cứu này đều được chế tạo bằng kỹ thuật điện phân *in-situ*. Nhúng điện cực làm việc (đã đánh bóng và làm sạch), điện cực so sánh và điện cực đối vào bình điện phân. Dung dịch phân tích trong bình điện phân chứa  $HClO_4$ ,  $Au^{III}$  (hoặc  $Cu^{II}$ , hoặc hỗn hợp  $Au^{III} + Cu^{II}$ ) và  $Hg^{II}$ . Tiến hành điện phân làm giàu ở thế ( $E_{dep}$ ) trong thời gian xác định ( $t_{dep}$ ). Trong giai đoạn này, điện cực quay với tốc độ 2000 rpm. Trong điều kiện  $E_{dep}$  thích hợp,  $Au^{III}$  và/hoặc  $Cu^{II}$  sẽ bị khử thành kim loại bám trên bề mặt điện cực để tạo thành điện cực màng kim loại tương ứng. Đồng thời với quá trình tạo màng, trong giai đoạn này  $Hg^{II}$  sẽ bị khử về Hg kim loại tập trung lên bề mặt điện cực, tạo hỗn hợp với Au/Cu. Kết thúc giai đoạn tạo màng và làm giàu, ngừng khuấy điện cực 5–15 s (thời gian cân bằng  $t_{equal}$ ). Sau đó, quét thế theo chiều dương dần từ -0,1 đến 1,0 V, đồng thời ghi đường von-ampe hòa tan theo kỹ thuật xung vi phân với các thông số kỹ thuật thích hợp. Cuối cùng, xác định thế và cường độ dòng đỉnh hòa tan ( $E_p$ ,  $I_p$ ) của  $Hg^{II}$  từ đường von-ampe hòa tan thu được.

## 3 Kết quả và thảo luận

### 3.1 Tín hiệu hòa tan của $Hg^{II}$ trên điện cực màng đồng (CuFE)

Không như các kết quả được công bố trước đây [4, 5, 7], mặc dù đã thay đổi nhiều điều kiện phân tích khác nhau như loại axit, nồng độ axit, nồng độ dung dịch  $Cu^{II}$  để tạo màng *in-situ* trong dung dịch phân tích, cùng các điều kiện kỹ thuật điện hóa khác nhau như thế điện phân, thời gian điện phân làm giàu..., nhưng trên đường von-

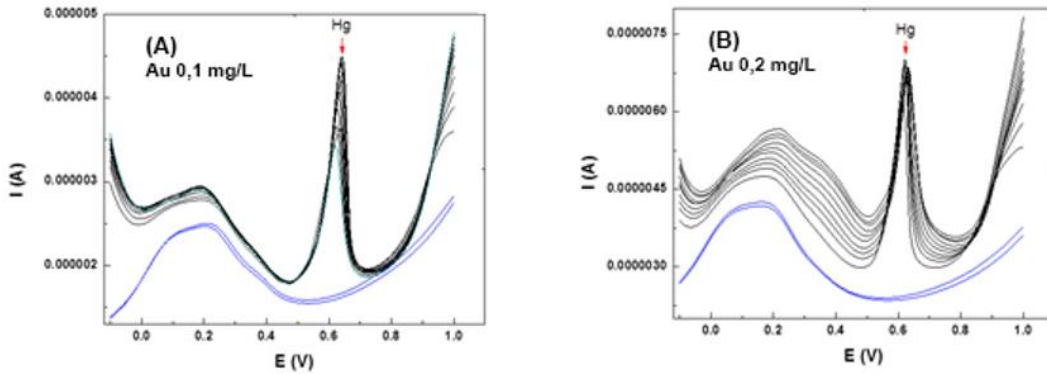


Hình 1. Các đường DP-ASV của dung dịch  $Hg^{II}$  5  $\mu g/L$  chứa  $HClO_4$   $10^{-3} M$ ,  $Cu^{II}$  0,1 mg/L

ampe hòa tan vẫn không xuất hiện đỉnh hòa tan của Hg trên Cu/GCE. Các thí nghiệm tương tự được tiến hành với điện cực màng Cu trên nền điện cực BDDE (Cu/BDDDE) cũng cho kết quả tương tự. Kết quả thí nghiệm cho thấy quy trình phân tích định lượng Hg với Cu/GCE bằng ASV chưa thực sự ổn định. Có thể có một số yếu tố ảnh hưởng khác chưa rõ dẫn đến tình trạng không xuất hiện đỉnh hòa tan của Hg trong trường hợp này.

### 3.2 Tín hiệu hòa tan của $Hg^{II}$ trên điện cực Au/GCE

Đỉnh hòa tan của Hg xuất hiện rõ ràng ở thế khoảng +0,65 V khi sử dụng Au/GCE trong môi trường chứa các loại axit HCl,  $HNO_3$  hoặc  $HClO_4$ . Mặc dù  $I_p$  của Hg ghi được trong các môi trường axit đã nêu đều khá cao và gần tương đương nhau, nhưng độ lặp lại của  $I_p$  không tốt đối với trường hợp HCl và  $HNO_3$ . Trong dung dịch  $HClO_4$   $10^{-3} M$ , độ lặp lại của  $I_p$  của  $Hg^{II}$  5  $\mu g/L$  tăng dần khi tăng nồng độ  $Au^{III}$  thêm vào dung dịch để tạo màng *in-situ*. Ở mức nồng độ  $Au^{III}$  0,2 mg/L (Hình 2A), độ lặp lại của  $I_p$  khá tốt (RSD = 9,2%,  $n = 9$ ). Độ lặp lại của  $I_p$  tiếp tục tăng khi tăng nồng độ  $Au^{III}$  để tạo màng trong dung dịch phân tích (Hình 2B).



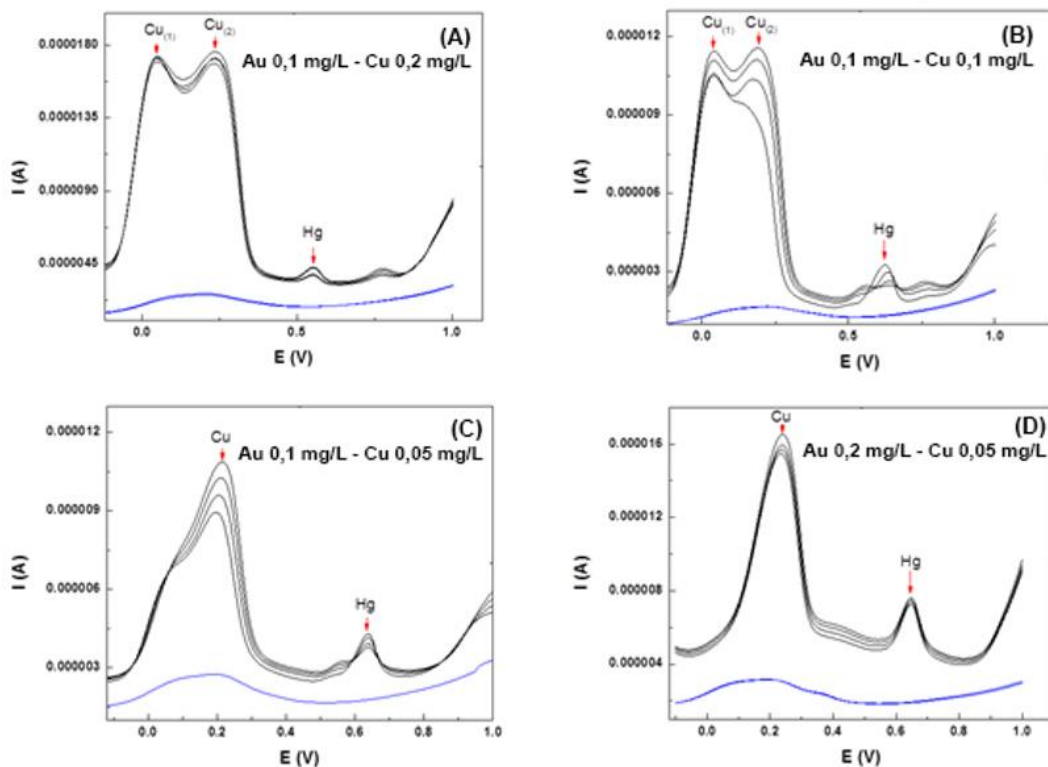
Hình 2. Các đường DP-ASV của các dung dịch Hg<sup>II</sup> chứa Au<sup>III</sup> ở các nồng độ khác nhau (A) 0,1 mg/L; (B) 0,2 mg/L

### 3.3 Tín hiệu hòa tan của Hg<sup>II</sup> trên điện cực Au-Cu/GCE *in-situ*

#### Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ Au<sup>III</sup> và Cu<sup>II</sup>

Có thể tăng được độ lặp của  $I_p$  của thủy ngân mà không cần tăng nồng độ Au<sup>III</sup> trong dung dịch bằng cách thêm Cu<sup>II</sup> vào dung dịch phân tích. Lúc này, trong quá trình điện phân làm giàu, lớp màng Au-Cu hình thành trên bề mặt điện cực cùng với sự tích tụ Hg. Bằng cách này có thể giảm được

lượng Au<sup>III</sup> sử dụng và do đó giảm được chi phí phân tích. Kết quả ghi  $I_p$  của Hg trên điện cực Au-Cu/GCE *in-situ* trong dung dịch HClO<sub>4</sub> 10<sup>-3</sup> M với các tỷ lệ nồng độ Au<sup>III</sup> và Cu<sup>II</sup> khác nhau được trình bày trong Hình 3 và Bảng 1. Với tỷ lệ nồng độ 0,2:0,05 (mg Au:L:mg Cu:L),  $I_p$  của Hg<sup>II</sup> cao và độ lặp lại tốt. Vì vậy, tỷ lệ nồng độ này được chọn để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.



Hình 3. Đường DP-ASV của dung dịch phân tích chứa Hg<sup>II</sup> 5 µg/L, HClO<sub>4</sub> 10<sup>-3</sup> M và Au<sup>III</sup>, Cu<sup>II</sup> với các tỷ lệ nồng độ (mg Au:L:mg Cu:L) khác nhau (A) 0,1:0,2; (B) 0,1:0,1; (C) 0,1:0,05; (D) 0,2:0,05

**Bảng 1.** Ảnh hưởng của tỷ lệ nồng độ hỗn hợp Au<sup>III</sup> và Cu<sup>II</sup> đến  $I_p$  của Hg<sup>II</sup>

$C_{Au(III)}:C_{Cu(II)}$ (mg:L:mg:L)	0,1:0,2	0,1:0,1	0,1:0,05	0,2:0,05
$I_p$ (TB) ( $\mu A$ )	0,51	0,35	1,14	3,13
RSD (% , $n = 3$ )	83,3	2,9	22,5	2,5

### Ảnh hưởng thế điện phân làm giàu

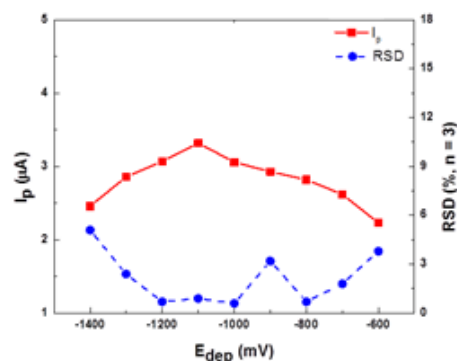
Trong giai đoạn làm giàu khi áp vào điện cực một thế đủ âm, Hg<sup>II</sup> sẽ bị khử về Hg<sup>0</sup>. Hg<sup>0</sup> sẽ tạo hỗn hống với Au<sup>0</sup> và Cu<sup>0</sup> trên bề mặt điện cực làm việc. Khi sử dụng điện cực màng kim loại để xác định lượng vết của các chất phân tích bằng phương pháp ASV, thế điện phân làm giàu ảnh hưởng đáng kể đến kết quả phân tích do ảnh hưởng đến vi cấu trúc của màng kim loại trên bề mặt điện cực làm việc. Để lựa chọn  $E_{dep}$  thích hợp,  $I_p$  của Hg<sup>II</sup> được ghi với  $E_{dep}$  thay đổi từ -600 đến -1400 mV. Với  $E_{dep}$  từ -1200 đến -1000 mV,  $I_p$  cao và khá ổn định. Khi giảm  $E_{dep}$  dần về phía âm hơn -1200 mV,  $I_p$  giảm một cách rõ rệt; có thể do ở các thế âm này bắt đầu xuất hiện vi bọt khí H<sub>2</sub> bám lên bề mặt điện cực làm giảm hiệu quả làm giàu (Hình 4). Vì vậy, thế điện phân làm giàu -1100 mV ( $I_p = 3,32 \mu A$ ; RSD = 0,9%) được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

### Ảnh hưởng thời gian điện phân làm giàu

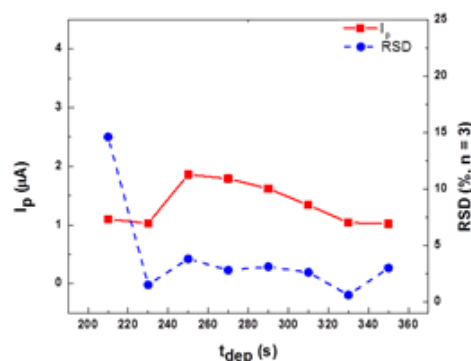
Để xác định thời gian điện phân thích hợp với dung dịch phân tích chứa Hg<sup>II</sup> 5  $\mu g/L$ ,  $I_p$  được ghi ở các thời gian điện phân tăng dần từ 210 đến 350 s. Khi tăng thời gian điện phân làm giàu từ 210 đến 250 s,  $I_p$  có xu hướng tăng dần (Hình 5). Khi  $t_{dep}$  nằm trong khoảng từ 250 đến 290 s, cường độ dòng đỉnh hòa tan đạt giá trị tương đối lớn và độ lặp lại tốt. Vì vậy, thời gian điện phân làm giàu 250 s ( $I_p = 1,86 \mu A$ ; RSD = 3,8%) là thích hợp.

### Ảnh hưởng của nồng độ HClO<sub>4</sub>

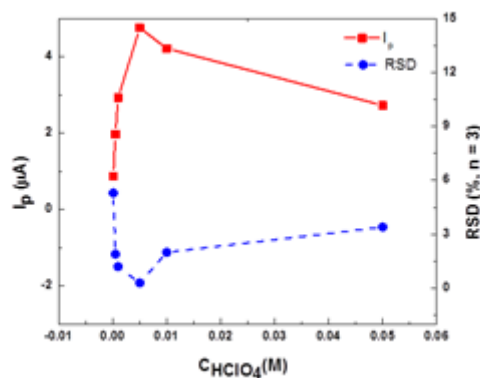
Khi tăng dần nồng độ HClO<sub>4</sub> từ  $1 \times 10^{-4}$  M đến  $5 \times 10^{-2}$  M,  $I_p$  bắt đầu tăng dần sau đó giảm. Nguyên nhân là do khi tăng nồng độ HClO<sub>4</sub> thì có thể xuất hiện bọt khí hydro, che bề mặt điện cực, gây cản trở cho quá trình làm giàu điện hóa (Hình 6). Như vậy, nồng độ HClO<sub>4</sub> là  $5 \times 10^{-3}$  M ( $I_p = 4,76 \mu A$ ; RSD = 0,3%) là thích hợp.



**Hình 4.** Biến thiên của giá trị  $I_p$  và RSD theo  $E_{dep}$  (dung dịch phân tích: HClO<sub>4</sub>  $5 \cdot 10^{-3}$  M; Au<sup>III</sup> 0,2 mg/L; Cu<sup>II</sup> 0,05 mg/L; Hg<sup>II</sup> 5  $\mu g/L$ ;  $t_{dep} = 270$  s)



**Hình 5.** Biến thiên của giá trị  $I_p$  và RSD theo  $t_{dep}$  (dung dịch phân tích: HClO<sub>4</sub>  $5 \cdot 10^{-3}$  M; Au<sup>III</sup> 0,2 mg/L; Cu<sup>II</sup> 0,05 mg/L; Hg<sup>II</sup> 5  $\mu g/L$ ;  $E_{dep} = -1100$  mV)



**Hình 6.** Biến thiên của giá trị  $I_p$  và RSD theo nồng độ HClO<sub>4</sub>

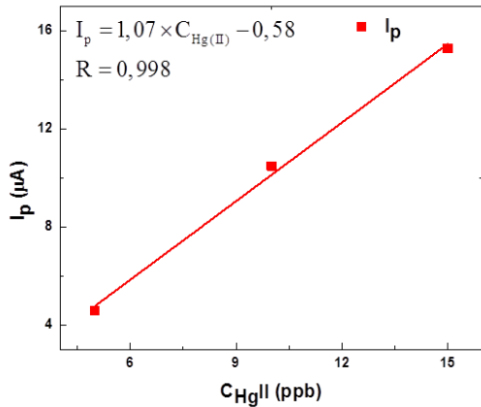
### 3.4 Độ lặp lại, khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện

Ghi  $I_p$  của dung dịch chứa  $Hg^{II}$  5  $\mu g/L$ , lặp lại 20 lần. Kết quả cho thấy độ lặp lại của  $I_p$  ghi trên Au-Cu/GCE rất tốt (RSD = 2,6%).

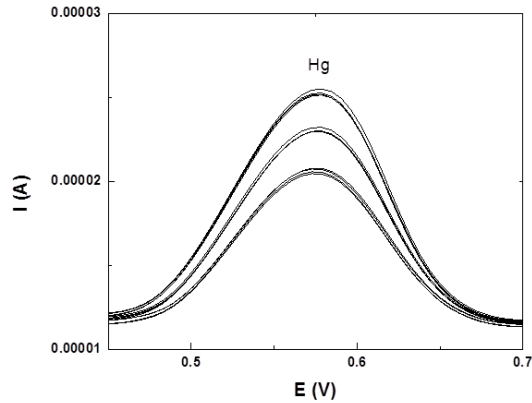
Với thời gian điện phân làm giàu là 250 s và các điều kiện ghi  $I_p$  của  $Hg^{II}$  khác đã nêu trên, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực Au-Cu/GCE *in-situ* xác định được lần lượt là 0,09  $\mu g/L$  và 0,3  $\mu g/L$  (phương pháp 3 $\sigma$ ). Các giá trị này thấp hơn nhiều so với giá trị tối đa cho phép của Hg trong nước mặt và nước sinh hoạt theo Quy

chuẩn Kỹ thuật Việt Nam [1, 2], nên hoàn toàn có thể sử dụng phương pháp đã nêu để phân tích và đánh giá mức độ nhiễm  $Hg^{II}$  trong các mẫu nước loại này.

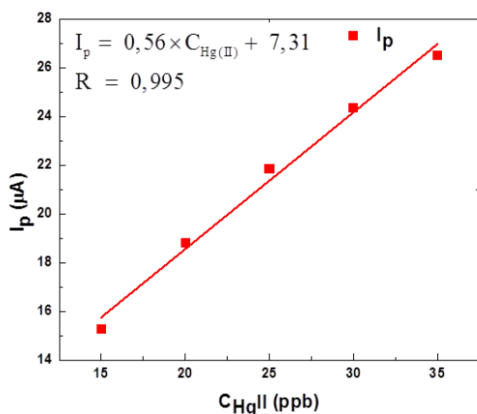
Khi sử dụng Au-Cu/GCE *in-situ*, khoảng tuyến tính của  $I_p$  theo  $C_{Hg}$  xác định được là 0,09–15  $\mu g/L$   $Hg^{II}$  ( $R = 0,998$ ) (Hình 7 và 8). Ở các nồng độ  $Hg^{II}$  cao hơn, lượng Hg tích tụ trên bề mặt điện cực tăng có thể làm thay đổi vi cấu trúc của lớp màng hỗn hợp Au-Cu(Hg) và do đó làm thay đổi độ nhạy của  $I_p$ . Ở mức nồng độ  $Hg^{II} > 15 \mu g/L$ , có thể sử dụng khoảng tuyến tính với nồng độ 15–35  $\mu g/L$   $Hg^{II}$  ( $R = 0,995$ ) (Hình 9 và 10).



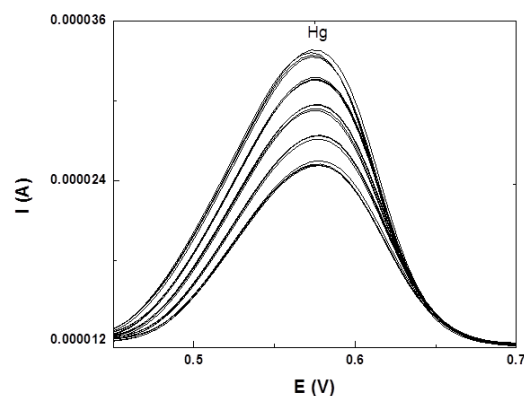
Hình 7. Đường hồi quy tuyến tính  $I_p - C_{Hg}$  ở khoảng nồng độ thấp (0,09–15  $\mu g/L$ )



Hình 8. Các đường DP – ASV của  $Hg^{II}$  ở các nồng độ 5  $\mu g/L$ , 10  $\mu g/L$ , 15  $\mu g/L$



Hình 9. Đường hồi quy tuyến tính  $I_p - C_{Hg}$  ở khoảng nồng độ cao (15–35  $\mu g/L$ )



Hình 10. Các đường DP – ASV của  $Hg^{II}$  trong khoảng nồng độ 15–35  $\mu g/L$

## 4 Kết luận

Có thể sử dụng điện cực màng hỗn hợp Au-Cu trên nền điện cực than thủy tinh, chế tạo bằng kỹ thuật *in-situ* với phương pháp DP-ASV để ghi được tín hiệu hòa tan nhạy (LOD = 0,09 µg/L) và lặp lại tốt (RSD = 2,6%,  $n = 20$ ) đối với lượng vết Hg<sup>II</sup> trong dung dịch chứa HClO<sub>4</sub>  $5 \times 10^{-3}$  M, Au<sup>III</sup> 0,2 mg/L và Cu<sup>II</sup> 0,05 mg/L. Với các điều kiện này, có thể phát triển một phương pháp ASV nhạy, tin cậy và tiết kiệm để định lượng lượng vết Hg<sup>II</sup> trong dung dịch phục vụ cho nhu cầu quan trắc tình trạng ô nhiễm Hg<sup>II</sup> trong nước mặt và nước sạch dùng cho sinh hoạt theo quy định hiện hành của Quy chuẩn Kỹ thuật Việt Nam.

### Tài liệu tham khảo

1. Bộ Y tế. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống. QCVN 01:2009/BYT. Hà Nội: Bộ Y tế; 2009.
2. Bộ Y tế. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt. QCVN 01-1:2018/BYT. Hà Nội: Bộ Y tế; 2018.
3. Amir MA, Zuzana K, Eliska S, Lukas R, Vojtech A. Review – Electrochemical sensors and biosensors for determination of mercury ions. *J Electrochem Soc.* 2018;165(16):B824-B834.
4. Jovanovski V, Hrastnik NI. Insights into the anodic stripping voltammetric behaviour of copper film electrodes for determination of trace mercury. *Microchem J.* 2019;146:895-899.
5. Chaiyo S, Chailapakul O, Siangproh W. Highly sensitive determination of mercury using copper enhanced by diamond electrode coupled with sequential injection – Anodic stripping voltammetry. *Anal Chem Acta.* 2014;852:55-62.
6. Manivannan A, Ramakrishnan L, Seehra MS, Granite E, Butler JE, Tryk DA, et al. Mercury detection at boron doped diamond electrodes using a rotating disk technique. *J Electroanal Chem.* 2005 ;557:287-293.
7. Jovanovski V, Hrastnik NI, Hocevar SB. Copper film electrode for anodic stripping voltammetric determination of trace mercury and lead. *Electrochem Commun.* 2015;57:1-4.