• 研究论文 •

石墨烯/铁氰化钴复合膜修饰玻碳电极同时测定对苯二酚、邻苯二酚和间苯二酚

黄克靖* 余 晟 王 兰 甘 甜 李 梅
(信阳师范学院化学化工学院 信阳 464000)

摘要 采用滴涂法和电沉积法制备了石墨烯/铁氰化钴复合膜修饰玻碳电极。用扫描电镜对该纳米复合膜进行了表征。用循环伏安法研究了对苯二酚(HQ)、邻苯二酚(CT)和间苯二酚(RS)在修饰电极上的电化学反应。实验结果表明, 相对于裸玻碳电极和石墨烯修饰电极, HQ, CT 和 RS 在石墨烯/铁氰化钴修饰电极上的氧化峰电流显著提高。利用差分脉冲伏安法测定, HQ, CT 和 RS 分别在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ mol/L, $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ mol/L 和 $3.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L 浓度范围内与氧化峰电流呈良好的线性关系, 相关系数分别为 0.991, 0.993 和 0.992。信噪比为 3 时, HQ, CT 和 RS 检出限分别为 2.0×10^{-7} , 2.1×10^{-7} 和 3.5×10^{-7} mol/L。将该方法用于水样分析, 回收率为 95.6%~106.1%。

关键词 石墨烯; 铁氰化钴; 对苯二酚; 邻苯二酚; 间苯二酚; 同时测定

Simultaneous Determination of Hydroquinone, Catechol and Resorcinol Based on Graphene/Cobalt Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode

Huang, Kejing* Yu, Sheng Wang, Lan Gan, Tian Li, Mei
(Department of Chemistry, Xinyang Normal University, Xinyang 464000)

Abstract Graphene was coated on glassy carbon electrode (GCE) and cobalt hexacyanoferrate was then electrodeposited on the modified electrode to fabricate electrochemical sensor. Scanning electron microscope was used to characterize the nano-composite film. The electrochemical behaviors of hydroquinone (HQ), catechol (CT) and resorcinol (RS) on the modified electrode were investigated by cyclic voltammetry. The oxidation currents of CT, RS and HQ increased remarkably compared with those obtained at the bare GCE and graphene modified GCE. Differential pulse voltammetry was used for the simultaneous determination of CT, RS and HQ in their ternary mixture. The concentration of HQ, CT and RS showed good linear relationships with the oxidation peak current in the range of $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ mol/L, $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ mol/L and $3.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L, with correlation coefficients of $R=0.991$, 0.993 and 0.992 , respectively. The limits of detection for HQ, CT and RS were 2.0×10^{-7} , 2.1×10^{-7} and 3.5×10^{-7} mol/L ($S/N=3$), respectively. The developed method was used to determination of water samples with recoveries of 95.6%~106.1%.

Keywords graphene; cobalt hexacyanoferrate; hydroquinone; catechol; resorcinol; simultaneous determination

* E-mail: kejinghuang@163.com

Received October 28, 2011; revised December 9, 2011; accepted January 31, 2012.

Project supported by Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province (No. 2010HASTIT025) and Excellent Youth Foundation of Henan Scientific Committee (No. 104100510020).

河南省高校科技创新人才基金项目(No. 2010HASTIT025)和河南省科技创新杰出青年基金(No. 104100510020)资助项目。

邻苯二酚(HQ)、间苯二酚(RS)、对苯二酚(CT)是苯二酚的三种异构体,皆为重要的化工原料和合成中间体. HQ 常用于农药、香料、树脂、涂料等的合成,而 RS 则用于配制外科消毒杀菌制剂. CT 主要用作显影剂以及天然橡胶和合成橡胶的抗氧化剂等^[1]. 然而,由于它们的高毒性和低降解性,这三种苯二酚又是环境中主要的有机污染物^[2]. 因此,对于 HQ, RS 和 CT 的同时测定在环境治理及工业产品质量控制等方面具有重要意义. 目前测定苯二酚的常用方法有分光光度法^[3]、高效液相色谱法^[4]和毛细管电泳法^[5]等. 这些方法要么用到复杂昂贵的仪器,要么需要进行耗时较多的样品处理过程. 相对于这些方法,电化学分析法具有灵敏度高、仪器简单、分析成本低等优点,已被应用于苯二酚的灵敏测定^[6~12]. 这些苯二酚的电化学分析法要么修饰过程复杂,要么灵敏度较低,发展新的苯二酚电化学分析法很有必要.

石墨烯是近几年来引起科学研究者广泛关注的一种新型二维平面纳米材料. 它是由一薄层包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子组成,其厚度仅为 0.35 nm. 石墨烯的特殊结构使它具有许多独特的性质. 例如它具有很好的导电性能和优良的机械性能,同时它还具有大的比表面积、合成方法简单、所用原料价格低以及易于修饰等优点. 目前石墨烯已在化学、电子、信息、能源、材料和生物医药等领域得到广泛应用^[13,14]. 铁氰化钴(CoHCF)具有好的导电性能和催化性能,已被广泛应用于催化剂和电化学传感器等. 它的制备方法常见的有化学沉积法^[15]、电化学沉积法^[16]以及 Langmuir-Blodgett 技术^[17]等. 其中电化学沉积法具有制备简单、颗粒大小均匀等优点. 在本文中,我们将石墨烯和铁氰化钴结合起来,制备了石墨烯/铁氰化钴复合膜修饰玻碳电极(GCE),利用该电极研究了 CT, HQ 和 RS 的电化学行为并建立了三者同时检测的新方法. 结果表明方法具有较高的灵敏度和较宽的线性范围,传感器制备方法简单,重现性好,可用于水样的分析测定.

1 实验部分

1.1 实验仪器

CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司),三电极体系:石墨烯/铁氰化钴复合膜修饰玻碳电极为工作电极($d=3$ mm),饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为对电极.

1.2 实验试剂

石墨粉(上海试剂厂);对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、肼(分析纯,上海试剂厂). 磷酸盐缓冲溶液(PBS)

用 0.1 mol/L 的磷酸氢二钠和磷酸二氢钠混合溶液配制,然后用氢氧化钠以及磷酸调节所需的 pH 值. 邻、间、对苯二酚用 0.1 mol/L 的 pH 值为 7.0 的 PBS 溶液配置. 新制备的苯二酚储备液(0.2 mol/L)储存在 4 °C 冰箱中待用.

其它试剂均为分析纯,所用水均为二次蒸馏水.

1.3 石墨烯的制备

氧化石墨烯(GO)根据文献^[18]用 Hummers 和 Offeman 法制备. 在冰浴条件下,5 g 石墨粉缓慢滴加到浓硫酸 H_2SO_4 (87.5 mL)和浓 HNO_3 (45 mL)的混合溶液中. 然后 55 g KClO_3 缓慢加入到上述混合物中,在室温下搅拌 80 h. 将混合物过滤得到氧化石墨. 在 80 °C 下干燥后,0.5 g 氧化石墨在 500 mL 二次水中进行超声剥离,然后在 80 °C 干燥后即可获得 GO. GO 在 80 °C 下于用肼还原. 产物过滤后,分别用水和乙醇进行洗涤,然后在真空下干燥即可得到石墨烯(Gr).

1.4 修饰电极的制备

将 1 mg Gr 加入 5 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中,超声分散 30 min 直至得到 0.2 mg/mL 浅黑色的 Gr 悬浮液. 玻碳电极(有效直径 3 mm)依次用 0.3, 0.05 μm 氧化铝粉及麂皮抛光至呈镜面,然后依次在 1:1 硝酸水溶液、无水乙醇和二次蒸馏水中超声清洗 5 min,红外灯下烘干. 用微量进样器取 10 μL Gr 悬浮液滴加在玻碳电极表面,红外灯烘干即制得 Gr 修饰玻碳电极(Gr/GCE). 将电极放置于含有 5×10^{-3} mol/L 氯化钴、 2.5×10^{-3} mol/L 铁氰化钾和 0.25 mol/L 的氯化钾的溶液中,在 -0.2 ~ 0.8 V 范围内循环伏安扫描 10 圈,用水冲洗干净后晾干即可得到石墨烯/铁氰化钴修饰玻碳电极(CoCHF/Gr/GCE). CoCHF/Gr/GCE 的扫描电镜图如图 1 所示. 从图 1a 可以看到 CoCHF 颗粒成功地沉积在 Gr 上. 从图 1a 的放大图(图 1b)可以看到 CoCHF 颗粒沉积的石墨烯层具有典型的褶皱片层结构.

2 结果与讨论

2.1 苯二酚在修饰电极上的电化学行为

用循环伏安法考察了不同修饰电极在 pH=7.0, 0.1 mol/L 的 PBS 缓冲溶液中的电化学行为(图 2). 在裸玻碳电极上于 0.23 和 0.63 V 附近出现两个氧化峰,分别对应着 CT 和 RS(图 2 中曲线 a),而 HQ 的氧化峰并没有出现,且峰形较差. 当电极修饰上石墨烯后,CT 和 RS 的氧化峰相比于裸玻碳电极大大增强,峰高比裸玻碳电极提高了超过了 2 倍,而且 HQ 的氧化峰也于 0.96 V 附近出现(如曲线 b). 这是因为在 Gr/GCE 上,石墨烯具有良好的导电能力. 此外石墨烯大的比表面积也能够增大其对

图1 (a) CoCHF/Gr/GCE 的扫描电镜图, (b)为(a)的放大图
Figure 1 (a) SEM image of CoCHF/Gr/GCE, (b) is the amplification of (a)

图2 不同修饰电极的循环伏安图

Figure 2 Cyclic voltammograms of (a) GCE, (b) Gr/GCE, (c) CoCHF/GCE and (d) CoCHF/Gr/GCE in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) with a scan rate of 100 mV/s

The concentrations of HQ, CT and RS were 100 μmol/L

CT, RS 和 HQ 的吸附能力, 从而提高响应信号. 在 CoCHF 修饰 GCE 上 (CoCHF/GCE), 相比于 GCE, CT, RS 和 HQ 的氧化峰电流都有了明显的提高 (曲线 c). 当 Gr/GCE 进一步电沉积上铁氰化钴后, 在 CoCHF/Gr/

GCE 上, CT, RS 和 HQ 的氧化峰电流显著增强 (曲线 d), 相比 Gr/GCE 提高了 2 倍多, 这是由于铁氰化钴具有良好的导电性能. 石墨烯和铁氰化钴的共同作用, 显著提高了检测灵敏度. 此外, CT, RS 和 HQ 的 3 个氧化峰明显的分开, 说明该电极可用于三者的同时测定.

2.2 扫速的影响

如图 3 所示, 在 50~400 mV/s 范围内考察了不同扫速对苯二酚电化学氧化还原的影响. 从图中可以看出, 随着扫速的增大, HQ, CT, RS 的氧化峰电流随之增大, 峰电位略微正移. 氧化峰电流与扫速呈良好的线性关系. 对于 CT, 线性方程为: $I_p = -0.08v - 22.54$ (μA, mV/s, $R=0.994$). 对于 HQ, 线性方程为: $I_p = -0.09v - 2.91$ (μA, mV/s, $R=0.990$). 对于 RS, 线性方程为: $I_p = -0.05v - 5.37$ (μA, mV/s, $R=0.992$). 这些说明 CT, RS 和 HQ 在 CoCHF/Gr/GCE 表面是一个吸附控制过程.

图3 不同扫速对 HQ, CT, RS 氧化还原行为的影响

Figure 3 Effect of the scan rate on redox behaviour of HQ, CT and RS in 0.1 mol/L PBS (pH 7.0) at various scan rates (a~h): 50, 80, 120, 150, 200, 250, 300, 400 mV/s, respectively

The concentrations of HQ, CT and RS were 100 μmol/L

2.3 pH 的影响

在 pH 4.0~9.0 范围内研究了 pH 对于 HQ, CT 和 RS 在电极上电化学行为的影响. 从图 4 可以看到, 在 pH 4.0~7.0 范围, HQ, CT 和 RS 的氧化峰电流随着 pH 的增大而增大. 而当 pH 大于 7.0 后, HQ、CT 和 RS 的氧化峰电流随着 pH 的增大而减小. 因此选择 pH 7.0 为支持电解质的 pH. 如图 5 所示, 考察了 pH 对于 HQ, CT 和 RS 的氧化峰电位的影响. 实验结果表明, 氧化峰电位与 pH 呈良好的线性关系. 对于 HQ, 线性方程为: $E_{pa}(V) = -0.058pH + 1.45$ ($R=0.992$). 对于 CT, 线性方程为: $E_{pa}(V) = -0.052pH + 0.71$ ($R=0.992$). 对于 RS, 线

图4 pH对HQ, CT, RS氧化峰电流的影响

Figure 4 Effect of pH on oxidation peak current

(a) HQ, (b) RS, (c) CT. The concentrations of HQ, CT and RS were 100 μmol/L

图5 pH对HQ, CT, RS氧化峰电势的影响

Figure 5 Effect of pH on oxidation peak potential

(a) HQ, (b) RS, (c) CT. The concentrations of HQ, CT and RS were 100 μmol/L

性方程为: $E_{pa}(V) = -0.056pH + 1.13$ ($R=0.992$). 这3个方程的斜率接近于文献报道的两电子两质子的电化学反应的斜率(55.8 mV/pH)^[19], 这说明HQ, CT和RS在CoCHF/Gr/GCE上是一个两电子和两质子的电化学反应。

2.4 石墨烯悬浮液用量及铁氰化钴电沉积扫描圈数的影响

制备CoCHF/Gr/GCE的过程中, 石墨烯悬浮液的用量对HQ, CT和RS的氧化峰电流有较大的影响。对于0.2 mg/mL的Gr溶液, 在0~30 μL的范围内考察了其对于氧化峰电流的影响。结果发现, 当Gr悬浮液的量从0逐渐增大到10 μL时, HQ, CT和RS的氧化峰电流显著增加。而当悬浮液用量从10 μL进一步增加到20 μL的过程中, HQ, CT和RS的氧化峰电流变化不明显, 几乎

维持在一固定值。当石墨烯的用量大于20 μL时, 会导致氧化峰电流下降。因此选用10 μL的石墨烯悬浮液来制备修饰电极。固定石墨烯悬浮液的用量为10 μL, 考察了不同铁氰化钴沉积扫描圈数对于HQ, CT和RS的氧化峰电流的影响。结果发现, 当循环伏安扫描圈数从1逐渐增加到10圈时, 峰电流逐渐增大。继续提高扫描圈数, 峰电流减小。这可能是提高圈数使铁氰化钴的颗粒过大, 使电极活性面积下降。因此选择10圈为最佳电沉积循环伏安扫描圈数。

2.5 测定HQ, CT和RS

分别移取不同浓度的HQ、CT和RS溶液, 混合均匀。在上述选定的实验条件下, 利用差分脉冲伏安法测定HQ, CT和RS的氧化峰电流。结果表明, 随着HQ、CT和RS浓度的增大, 相应的氧化峰电流也逐渐增大。在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ mol/L浓度范围内, HQ的峰电流与其浓度呈良好的线性关系, 线性方程为 $I(\mu A) = -2.913 - 0.300C$ (μmol/L), 相关系数为0.991, 信噪比等于3时, 检出限为 2.0×10^{-7} mol/L。在 $1.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ mol/L浓度范围内, CT的氧化峰电流与其浓度呈良好的线性关系, 线性方程为: $I(\mu A) = -2.442 - 0.127C$ (μmol/L), 相关系数为0.993, 信噪比等于3时, 检出限为 2.1×10^{-7} mol/L。在 $3.5 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ mol/L浓度范围内, RS的峰电流与其浓度呈良好的线性关系, 线性方程为 $I(\mu A) = -2.913 - 0.300C$ (μmol/L), 相关系数为0.992, 信噪比等于3时, 检出限为 3.5×10^{-7} mol/L。如表1所示, 将本方法与其它测定苯二酚的电化学分析法相比较, 线性范围和检出限都具有优势。

2.6 重现性和稳定性

考察了CoCHF/Gr/GCE的重现性和稳定性。对100 μmol/L的HQ, CT和RS的混合溶液连续测定9次, HQ, CT和RS的峰电流的相对标准偏差RSD分别为2.0%, 2.3%和2.6%。对上述混合溶液连续扫描30圈, HQ, CT和RS的峰电流的RSD分别为1.6%, 1.8%和2.0%。这说明制备的电极具有较好的稳定性。用同样的方法分别制备了8根CoCHF/Gr/GCE, 测定同一份100 μmol/L的混合溶液, HQ, CT和RS的RSD分别为3.6%, 3.9%和3.8%。这表明所制备的电极以及制备方法具有较好的重现性。

考察了CoCHF/Gr/GCE的使用寿命。将该电极保存在空气中, 用该电极每3 d测定同一100 μmol/L的HQ, CT和RS的混合溶液1次, 然后在空白缓冲溶液中经循环伏安扫描活化后存放在空气中, 15 d后HQ, CT和RS的氧化峰电流分别下降5.4%, 5.7%和5.9%, 表明该修饰电极具有良好的稳定性和较长的使用寿命。

表 1 不同电化学传感器用于 HQ, CT 和 RS 测定的比较

Table 1 Comparison of different electrochemical sensors for the detection of HQ, CT and RS

Modified electrode	Linear range/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			Detection limit/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			Reference
	CT	RS	HQ	CT	RS	HQ	
多壁碳纳米管/GCE	0.6~100	—	1~100	0.2	—	0.75	[7]
青霉菌/GCE	25~175	—	15~115	0.6	—	1	[8]
聚氨基磺酸/多壁碳纳米管/GCE	6~180	—	6~100	1	—	1	[9]
聚对氨基苯磺酸/GCE	2~900	—	1.2~600	0.5	—	0.4	[10]
表面活化 GCE	0.5~200	—	0.5~200	0.11	—	0.16	[11]
离子液体-碳糊电极	—	—	10~1500	—	—	4	[12]
聚溴酚蓝/碳纳米管/GCE	1~100	1~100	1~100	0.3	0.3	0.3	[20]
多壁碳纳米管/GCE	2~100	5~80	2~100	0.6	1.0	0.6	[2]
Gr-壳聚糖/GCE	1~400	1~550	1~300	0.75	0.75	0.75	[21]
CoCHF/Gr/GCE	1~200	3.5~250	1~150	0.21	0.35	0.2	本文

2.7 干扰实验

在选定的实验条件下,考察了其它可能的干扰物对 HQ, CT 和 RS 测定的影响. 混合溶液中 HQ, CT 和 RS 的浓度均为 $50\ \mu\text{mol/L}$. 实验结果表明, 1000 倍的 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , 50 倍的 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} 、苯酚、硝基苯酚和 100 倍的葡萄糖、苯丙氨酸、丙氨酸、谷氨酸几乎不干扰 HQ, CT 和 RS 的测定(氧化峰电流改变 $<5\%$).

2.8 样品分析

为了验证方法的实际应用性能, 将所建立的方法分别应用于池塘水、汾河水、雨水、生活污水中 HQ, CT 和 RS 的测定. 水样先在 5000 转下离心 10 min, 然后取上层清液为分析液. 在 3 种水样中均没有测到 HQ, CT 和 RS. 用标准加入法考察了方法的回收率. 实验结果

见表 2. 回收率为 $95.6\%\sim 106.1\%$, 说明新方法可用于实际样品分析.

3 结论

在本文中, 我们将石墨烯和铁氰化钴复合膜修饰玻碳电极制成电化学传感器用于 HQ, CT 和 RS 的同时测定. 该修饰电极具有良好的导电性能, 表现为其氧化峰电流相对于裸玻碳电极和石墨烯修饰电极显著提高. HQ, CT 和 RS 三者的氧化峰在该电极上具有良好的基线分离, 因此可用该电极同时测定这三种苯二酚. 结果表明, 该电化学传感器具有稳定性好、易制备和成本低等优点. 建立的分析方法具有高的灵敏度和宽的线性范围. 可用于水样的分析测定.

表 2 测定水样中的 HQ, CT 和 RS

Table 2 Determination of HQ, CT and RS in water samples ($n=6$)

Sample		Found/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Added/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Total found/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	Recovery/%
Pond water	HQ	—	5.00	4.780	2.3	95.60
	CT	—	5.00	4.860	2.4	97.20
	RS	—	5.00	5.090	2.8	101.8
Shihe water	HQ	—	10.0	9.830	3.1	98.30
	CT	—	10.0	10.34	2.6	103.4
	RS	—	10.0	9.920	3.0	99.20
Rain water	HQ	—	100	96.70	2.3	96.70
	CT	—	100	105.2	2.5	105.2
	RS	—	100	106.1	3.2	106.1
Sewage	HQ	1.32	5.00	6.145	2.7	96.5
	CT	1.73	5.00	6.890	2.5	103.2
	RS	—	5.00	5.265	3.5	105.3

References

- 1 Wang, J.; Park, J.; Wei, X.; Lee, C. *Chem. Commun.* **2003**, 2003, 628.
- 2 Ding, Y.; Liu, W.; Wu, Q.; Wang, X. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 575, 275.
- 3 Khalsf, K. D.; Hasan, B. A.; Morales, R. A. *Talanta* **1994**, 41, 547.
- 4 Larcher, R.; Nicolini, G.; Puecher, C.; Bertoldi, D. *Anal. Chim. Acta* **2007**, 582, 55.
- 5 Martínez, D.; Pocurull, E.; Marcé, R. M.; Borrull, F.; Calull, M. *J. Chromatogr. A* **1996**, 734, 367.
- 6 Vanbeneden, N.; Delvaux, E.; Freddy, R. *J. Chromatogr. A* **2006**, 1136, 237.
- 7 Qi, H.; Zhang, C. *Electroanalysis* **2005**, 17, 832.
- 8 Wang, L.; Huang, P.; Bai, J.; Wang, H.; Zhang, L.; Zhao, Y. *Microchim. Acta* **2007**, 158, 151.
- 9 Zhao, D.; Zhang, X.; Feng, L.; Jia, L.; Wang, S. *Colloids Surf. B* **2009**, 74, 317.
- 10 Yang, P.; Zhu, Q.; Chen, Y.; Wang, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 113, 2881.
- 11 Ahammad, A.; Sarker, S.; Rahman, M.; Lee, J. *Electroanalysis* **2010**, 22, 694.
- 12 Zhang, Y.; Zheng, J. B. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 7210.
- 13 Shan, C. S.; Yang, H. F.; Song, J. F.; Han, D.; Ivaska, A.; Niu, L. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 2378.
- 14 Wang, Y.; Li, Y. M.; Tang, L. H.; Lu, J.; Li, J. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 889.
- 15 Widmann, A.; Kahlert, H.; Petrovic-Prelevic, I.; Wulff, H.; Yakhmi, J. V.; Bagkar, N.; Scholz, F. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5706.
- 16 Jeerage, K. M.; Steen, W. A.; Schwartz, D. T. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 530.
- 17 Choudhury, S.; Bagkar, N.; Dey, G. K.; Subramanian, H.; Yakhmi, J. V. *Langmuir* **2002**, 18, 7409.
- 18 Hummers, W.; Offeman, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.
- 19 Sanghavi, B.; Srivastava, A. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 8638.
- 20 Yang, P. H.; Wei, W. Z.; Tao, C. Y.; Zeng, J. X. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, 79, 5.
- 21 Yin, H. S.; Zhang, Q. M.; Zhou, Y. L.; Ma, Q.; Liu, T.; Zhu, L. S.; Ai, S. Y. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 2748.

(A1110282 Zhao, X.)